



Hochentwickelte Thermoanalyse-Verfahren
zur Charakterisierung von Ruß
und Ablagerungen in
Harnstoff-SCR-Systemen

*Highly developed thermal analysis methods
for the characterization of soot
and deposits in urea SCR systems*

Dr. O. Kröcher, M. Elsener, M. Mehring, A. Bernhard
Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz



1 Einführung

Neueste Trends in der Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren zielen auf Entwicklung kombinierter Abgasnachbehandlungssysteme, in denen die NO_x - und Partikelemissionen möglichst in einer einzigen Baueinheit eliminiert werden. Dies erhöht die Komplexität der Systeme, in denen es zudem zu einer Überlagerung und Interaktion einer Vielzahl chemischer und physikalischer Prozesse kommt. So wird z.B. im SCRi-System der Firma Emitec SCR-Katalyse und Partikelabscheidung derart kombiniert, dass der Harnstoff bereits vor dem Partikelfilter dosiert wird [1]. Hierbei ist zu erwarten, dass es zu Reaktionen zwischen den Harnstoffzersetzungserzeugnissen und den Russpartikeln oder anderen Abgaskomponenten kommt. Es wird daher interessant sein, nicht nur die chemischen Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten des Systems zu beobachten, sondern auch den dazugehörigen Sorptionsphänomenen auf die Spur zu kommen. Die auf diese Weise gesteigerte Komplexität erfordert die Entwicklung neuer Analysemethoden, um die einzelnen Reaktionsschritte zu separieren und zu beschreiben.

Die Kopplung von Thermoanalyse (TA) mit entsprechender Gasanalytik stellt ein geeignetes Verfahren dar, wenn es darum geht Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Reaktivgasen auf Partikeln oder Katalysatoren zu untersuchen und dabei parallel die Gasphasenkomponenten zu detektieren und zu quantifizieren. Die Thermoanalyse umfasst dabei zum einen temperatur-programmierte Desorptionen und Reaktionen mit Reaktivgasen in einem Rohrreaktor als auch thermogravimetrische (TG) Untersuchungen, bei denen während der Temperaturrampe zusätzlich die Veränderung der Probenmasse detektiert wird [2].

2 Kopplung von Thermogravimetrie und FTIR-Spektroskopie

2.1 Das neue TG-FTIR System

Ein Problem bei der Anwendung von Thermogravimetrie mit Reaktivgasen ist die stark eingegrenzte Auswahl an nicht kondensierbaren und korrosiven Gasen, mit denen die Untersuchungen durchgeführt werden können, da die handelsüblichen Thermowaagen zur Gewährleistung der Stabilität des Analysensignals im Waagenbereich auf Temperaturen zwischen 20-25 °C thermostatisiert sind. So können TG-Standardapparaturen nicht für realitätsnahe Materialuntersuchungen im SCR-Prozess eingesetzt werden, da das eingesetzte Reaktivgas stets eine Kombination von Wasser und/oder NO_2 und/oder NH_3 enthalten muss, welche bei diesen Temperaturen rasch auskondensieren. Wegen dieser Nachteile wurde am Paul Scherrer Institut (PSI) ein Thermogravimetriesystem von Mettler-Toledo so umgebaut, dass es für Materialuntersuchungen in der Abgasnachbehandlung eingesetzt werden kann. Für die Gasanalytik wurde ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) eingesetzt, das sich durch hohe Langzeitstabilität des Analysensignals gegenüber anderen Analysemethoden, wie z.B. der Massenspektrometrie, auszeichnet.

Bei der Entwicklung des TG-FTIR-Systems waren eine ganze Reihe von Anforderungen zu berücksichtigen:

- Untersuchung von Adsorptions- und Desorptionsprozessen
- Qualitative und quantitative Gasanalytik

1 Introduction

The newest trends in R&D for exhaust gas after-treatment in diesel engines aim to develop combined exhaust after-treatment systems, in which NO_x and particle emissions are preferably eliminated in only one component. This increases the complexity of the systems, in which a variety of chemical and physical processes run in parallel and interact with each other. For example, in the SCRi system of the company Emitec SCR, catalysis and particle separation is combined, such that urea is already dosed upstream of the particulate filter [1]. It can then be expected that reactions occur between urea decomposition products and soot particles or other exhaust gas components. It will be interesting to observe not only the chemical reactions between the individual components of the system, but also adsorption and desorption phenomena on the different surfaces. The increased complexity requires the development of new analysis methods, in order to separate and describe the individual reaction steps.

The coupling of thermal analysis (TA) with appropriate gas analytics is a suitable method to investigate adsorption and desorption processes from reactive gases on particles or catalysts, and to detect and quantify gas phase components in parallel. Thermal analysis, therefore, covers temperature-programmed desorptions and reactions with reactive gases in a tube reactor, as well as thermogravimetric (TG) investigations, with which mass changes of the sample are detected during the temperature ramp [2].

2 Coupling of thermogravimetry and FTIR spectroscopy

2.1 The new TG-FTIR system

One problem with the use of thermogravimetry with reactive gases is the limited number of non-condensable and non-corrosive gases that can be used for the investigations, since in commercial thermogravimetry instruments the balance is controlled for temperatures between 20-25 °C to guarantee the stability of the signal. Thus, TG standard instruments cannot be used for close-to-reality material investigations in the SCR process, since the reactive gas used must always contain a combination of water and/or NO_2 and/or NH_3 , which rapidly condense at these temperatures. Because of these disadvantages, a thermogravimetry instrument from Mettler Toledo was rebuilt at the Paul Scherrer Institute (PSI) in such a way that it could be used for material investigations in the exhaust gas after-treatment field. For gas analysis, a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) was used, which has exceptional long-term stability of the analysis signal in comparison to other analysis methods, such as mass spectrometry.

For the development of the TG-FTIR system, a whole set of requirements had to be considered:

- Investigation of adsorption and desorption processes
- Qualitative and quantitative gas analysis



- Schutz der Gasanalytik und der Apparatur vor Kondensation von Reaktivgaskomponenten. Beheizung aller Rohrleitungen und Bauteile auf 180 °C.
- Kleinvolumiges Design der Gasmesszelle des Infrarot-Spektrometers als Kompromiss zwischen kleinen Gasflüssen im System, möglichst grossen Austauschraten in der Zelle und maximaler Infrarot-Strahlintensität.
- Flexible Gasmischeinheit zum Dosieren unterschiedlicher Modell-Dieselabgase über einen grossen Konzentrationsbereich, inklusive der Möglichkeit Wasser pulsationsfrei zu dosieren.

Ausgangspunkt für die TG-FTIR-Systementwicklung waren eine Standard-Thermogravimetrieapparatur TGA/DSC1 von Mettler-Toledo und ein Standard-FTIR-Spektrometer Antaris IGS von Thermo Scientific, an denen folgende Änderungen nötig waren. Bei der Standard-TG stehen Gaseinlass und -auslass in thermischen Kontakt mit dem auf 25 °C thermostatierten Ofenmantel und der auf ebenfalls 25 °C thermostatisierten Waage, was dazu führt, dass an diesen Stellen Reaktivgaskomponenten auskondensieren können. Deshalb wurden der Ein- und Auslass vollständig überarbeitet, so dass das Reaktivgas durch eine durchgängig auf 180 °C beheizte Leitung auf 180 °C beheizte Leitung in den Ofenraum der TG geleitet wird, dort mit der zu untersuchenden Probe reagiert und anschliessend durch einen ebenfalls auf 180 °C beheizten Auslassflansch in die Transferleitung zum FTIR-Spektrometer geleitet wird (Abbildung 1).

Auch am FTIR-Spektrometer mussten Änderungen vorgenommen werden, da die Standard-Gasmesszelle des Geräts ein Volumen von 200 mL bei 2 m optischer Weglänge aufweist und damit die Gasaustauschraten in der Zelle wegen des Gesamtgasflusses von nur 100 mL_N/min sehr klein werden, was zu einer ausgeprägten Signalverbreiterung führen würde. Deshalb wurde von Thermo Scientific eine beheizbare Gasmesszelle entwickelt, deren Volumen lediglich 38.7 mL beträgt bei einer optischen Weglänge von 178 mm.

Abbildung 2 zeigt die Form der neuen Messzelle, die wie zwei sich mit der Spitze berührende Kegel gestaltet ist. Dieses Design erklärt sich aus der Form des IR-Strahls, der so die Zelle vollständig „ausfüllt“, ohne diesen zu beschneiden oder unnötige Totvolumina zu erzeugen. Es gibt in dieser Messzelle anders als in der Standard-Zelle keine Reflexionen des Infrarot-Strahls zur Vergrösserung der Weglänge, sondern nur noch einen einfachen Durchgang des IR-Strahls, wodurch Reflexionsverluste vermieden werden. Die Kombination dieser Massnahmen ermöglicht hohe Austauschraten in der Zelle. Dank des hervorragenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messzelle werden trotz der kurzen Weglänge nahe an der Standard-Zelle liegende Nachweisgrenzen erreicht.

- Protection of gas analytics and equipment from condensation of reactive gas components. Trace-heating of all tubes and components to 180 °C.
- Small-volume design of the gas-measuring cell of the infrared spectrometer as a compromise between small gas flows in the system, large exchange rates in the cell and maximum infrared beam intensity.
- Flexible gas mixing unit for dosing different model Diesel exhaust gases over a large concentration range, including the pulsation-free dosage of water.

The starting point for the TG-FTIR system development was the standard thermogravimetry instrument TGA/DSC1 from Mettler-Toledo and the standard FTIR spectrometer Antaris IGS from Thermo Scientific, of which the following changes were necessary. In the standard TG, gas inlet and outlet are

in thermal contact with the oven mantle and the balance, which are both temperature-controlled at 25 °C, resulting in cold spots where reactive gas components could condense. Therefore, the gas inlet and outlet were completely reconstructed, so that the reactive gas is fed into the oven through a 180 °C heated line, reacts with the sample and finally flows through a 180 °C heated outlet flange into the transfer line to the FTIR spectrometer (Figure 1). Changes were also required to the FTIR spectrometer, since the standard gas-measuring cell of the instrument had a volume of 200 mL and a 2 m optical path length. Changes were required to minimize the gas exchange rates in the cell

because of a total gas flow of only 100 mL_N/min, which would lead to pronounced signal broadening. Therefore, a heatable gas-measuring cell was developed by Thermo Scientific with a volume of only 38.7 mL and an optical path length of 178 mm.

Figure 2 shows the form of the new measuring cell, which is designed like two cones touching each other with their tips. This design results from the shape of the infrared beam, which fills out the cell completely without being clipped and without producing dead volumes. Different from the standard gas cell, there are no reflections of the infrared beam in the measuring cell to increase the path length, but only a single pass of the IR beam to avoid reflection losses. The combination of these measures facilitates high exchange rates in the cell. Owing to the outstanding signal-to-noise ratio of the measuring cell, and despite the short distance, detection limits close to the standard cell were reached.

As another important system component, a heated gas mixture unit was developed, which allows for feeding close-to-reality Diesel model exhaust gases. In the core of the gas mixing unit there are 8 electronic mass flow controllers, which are controlled by a LabView program. The program

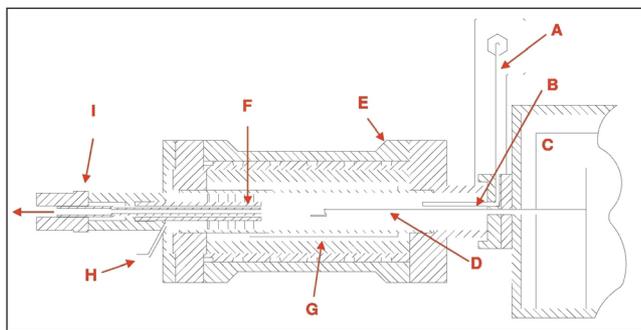


Abbildung 1:

Schnitt durch den Ofen der modifizierten TG-Apparatur. A: beheizte Gaszuleitung. B: neu entwickelter, beheizter Gaseinlass. C: Waage. D: Probenhalter. E: Ofen. F: neu entwickelter, beheizter Gasauslass. G: Heizelemente Ofen. H: Spülgasanschluss zur Verhinderung von Kondensation im Gasauslass. I: Kupplung Transferleitung zum FTIR-Spektrometer.

Figure 1:

Cross-section through the oven of the modified TG apparatus. A: trace-heated gas feed tube. B: new trace-heated gas inlet. C: balance. D: sample holder. E: oven. F: new trace-heated gas outlet. G: oven heating coils. H: purge gas inlet to prevent condensation in the gas outlet. I: connector for transfer pipe to FTIR spectrometer.



Als weitere wichtige Systemkomponente wurde eine beheizte Gasmischeinheit entwickelt, die es ermöglicht realitätsnahe Dieselmotordarstellungen darzustellen. Kernstück der Gasmischeinheit sind 8 elektronische Massedurchflussregler, die über ein LabView-Programm gesteuert werden. Das Programm ermöglicht neben einer manuellen Steuerung der Mischeinheit auch einen automatischen Betrieb mit Hilfe eines Zeitprotokolls. Neben dem Trägergas Stickstoff können parallel bis zu 7 weitere Gaskomponenten dosiert werden. Meist sind dies: NO, NO₂, NH₃, O₂ und H₂O sowie bei Bedarf CO, SO₂ oder Kohlenwasserstoffe. Die Wasserdosierung stellte eine besondere Herausforderung dar, die wegen der Empfindlichkeit der Thermowaage völlig pulsationsfrei arbeiten musste. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem Wasser durch kontrollierte Wasserstoffoxidation über einem auf 350 °C beheizten Platin-Katalysator generiert wird.

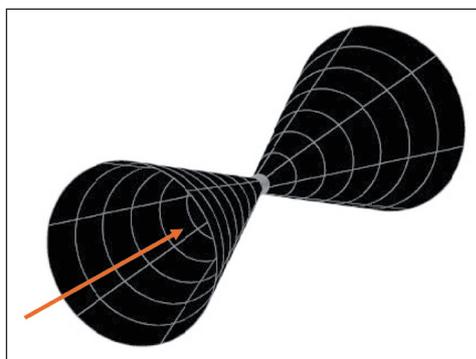


Abbildung 2:
Form der neu entwickelten Infrarot-Gasmesszelle.
Figure 2:
Design of the new infrared gas measuring cell.

allows for manual control of the gas mixing unit, as well as automatic control by a time program. Besides the nitrogen feed gas, up to seven other gas components can be dosed in parallel. The usual gas components are NO, NO₂, NH₃, CO₂ and H₂O, and if required, CO, SO₂ and hydrocarbons. Water dosage was a special challenge, as it had to work completely pulsation-free because of the sensitivity of the thermo balance. This problem could be solved by producing water by controlled hydrogen oxidation over a platinum catalyst heated to 350 °C.

For analysis of the product gases, a method was developed based on the Omnic software from Thermo Scientific, which allowed for calibration of individual gas components in the complex gas mixtures by considering the cross-sensitivity of other components.

Für die Analyse der Produktgase wurde eine Messmethode auf Basis der von Thermo Scientific bereitgestellten Omnic-Software entwickelt, die die Kalibrierung einzelner Gaskomponenten in komplexen Gasgemischen zulässt, indem die Querempfindlichkeit anderer Komponenten rechnerisch berücksichtigt wird.

2.2 Anwendungsbeispiele für das TG-FTIR-System

Im folgenden Abschnitt soll anhand von zwei Beispielen aus der Rußanalytik verdeutlicht werden, welche Möglichkeiten das neue TG-FTIR-System in der Abgasnachbehandlung bietet. Dazu werden zunächst die Resultate einer Untersuchung der Zusammensetzung zweier realer Dieselrußproben (Proben 1 und 2) gezeigt und im Weiteren das Oxidationsverhalten einer realen Dieselrußprobe bei Verwendung verschiedener Reaktivgase beschrieben.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der Rußproben wurde mit der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (OC) und des elementaren Kohlenstoffs (EC) begonnen, da diese den Hauptbestandteil der Rußproben darstellen. Dazu wurde zunächst eine Temperatur-programmierte Desorption (TPD) durchgeführt, deren Temperaturverlauf in [Abbildung 3](#) gezeigt ist. Dabei wird die Rußprobe zuerst inert bis auf 700 °C aufgeheizt. Durch das Aufheizen unter Inertgas wird die Oxidation des Rußes verhindert und alles CO und CO₂, das im FTIR-Spektrometer detektiert wird, stammt unter Idealbedingungen (vollständig sauerstofffreier Gasraum) aus dem thermischen Zerfall von Oberflächengruppen des Rußes, sowie der Desorption adsorbierter Spezies. Dieser Teil des Rußes stellt zusammen mit den Koh-

2.2 Application examples of the TG-FTIR system

In the following section, the potential of the new TG-FTIR system for exhaust gas after-treatment will be illustrated by two examples from soot analysis. First, the results of an analysis of two Diesel soot samples (samples 1 and 2) are shown and then the oxidation behavior of a Diesel soot sample is described with different reactive gases.

The investigation of the composition of the soot samples was started with the determination of organic carbon (OC) and elementary carbon (EC), since these represent the main components of the soot samples. First, a temperature-programmed desorption (TPD) was carried out, whose temperature gradient is shown in [Figure 3](#). The soot sample is first heated inertly up to 700 °C. Heating under inert gas prevents the oxidation of the soot, and all CO and CO₂, which are detected in the FTIR spectrometer, are under ideal conditions (completely oxygen-free gas phase). These gases are produced from the thermal decay of soot surface groups as well as the desorption of adsorbed species. This part of the soot represents the organic carbon (OC) together with the hydrocarbons, which are adsorbed on the soot surface.

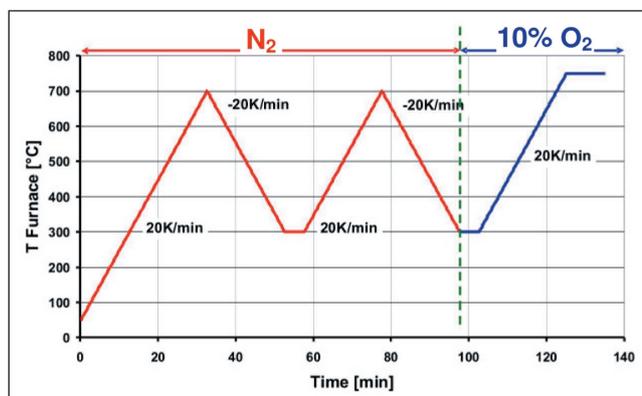


Abbildung 3:
Temperaturprogramm der TPD-Untersuchung.
Figure 3:
Temperature program of the TPD investigation.



lenwasserstoffen, die auf der Rußoberfläche adsorbiert sind, den organischen Kohlenstoff OC dar.

Danach wird auf 300 °C abgekühlt und nochmals inert auf 700 °C aufgeheizt. Dieser Schritt ist notwendig, da man völlig sauerstofffreie Bedingungen in der Realität nicht darstellen kann und sich immer noch ein Rest von ca. 20 ppm Sauerstoff im System befindet, der bei Temperaturen oberhalb 400 °C einen sehr kleinen Teil des Rußes oxidiert. Dies bedeutet, dass ein Teil des bei der ersten Aufheizrampe ermittelten organischen Kohlenstoffs kein OC sondern bereits EC ist, der nur durch ein Oxidationsmittel freigesetzt werden kann. Mit diesem zweiten Aufheizschritt wird nun der Anteil bestimmt, der durch den Restsauerstoff im System verursacht wird, wobei angenommen wird, dass beim zweiten Aufheizen CO und CO₂ nur noch aus Oxidationsprozessen gebildet werden kann. Dieser Anteil des Kohlenstoffs, der im inerten Teil aus der Oxidation mit dem Restsauerstoff resultiert, muss vom OC abgezogen und zum EC hinzu addiert werden.

Im Anschluss an diese beiden inertten Aufheizrampen schließt sich eine Rampe mit 10% O₂ im Feedgas an. So wird die Rußprobe vollständig oxidiert und der elementare Kohlenstoff EC kann neben dem OC ermittelt werden.

Abbildung 4 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse von TG-FTIR-Analyse und einer externen Analyse für OC und EC in zwei untersuchten Rußproben. Probe 1 stammt von einem Oldtimer und Sample 2 von einem modernen Dieselfahrzeug. Neben OC und EC werden auch der Ascheanteil, der aus dem TG-Massesignal am Ende einer Messung ermittelt wird, und die Restmenge gezeigt. Unter dem Begriff „Rest“ werden Wasser, Sauerstoff- und Wasserstoffanteil sowie die Menge S- und N-Komponenten der Rußprobe zusammengefasst.

In Tabelle 1 sind die einzelnen Bestandteile der Dieselfußproben gezeigt und der „Rest“ in seine einzelnen Bestandteile aufgeschlüsselt. Der Ruß des Oldtimers zeigt einen deutlich kleineren Anteil an Kohlenstoff als der des modernen Dieselmotors, wohingegen es beim Ascheanteil gerade umgekehrt ist. Bei den durchgeführten Experimenten stand aber nicht der Vergleich der Rußproben im Vordergrund, sondern die Ermittlung der Zusammensetzung aus den Daten der Infrarot-Messungen und anschließender Vergleich mit der Einwaage in die TGA, um die Qualität des neuen Analysegeräts zu demonstrieren.

Next, the temperature is reduced to 300 °C and inertly warmed up again to 700 °C. This step is necessary, since completely oxygen-free conditions are impossible in reality and 20 ppm of oxygen still remains in the system. This remaining oxygen can oxidize a very small part of the soot at temperatures above 400 °C. This means that a part of the organic carbon determined with the first heating ramp is not OC, but already EC, which can be released only by an oxidizing agent. With this second heating ramp, the fraction caused by the remaining oxygen in the system is determined, where it is assumed that CO and CO₂ can be only formed from oxidation processes with a second heating. This fraction of the carbon, which results from the oxidation with remaining oxygen in the inert phase, must be subtracted from the OC and added to the EC.

After these two inert heating ramps, another ramp follows with 10% O₂ in the feed gas. Thus, the soot sample will be completely oxidized and elementary carbon EC can be determined in addition to OC.

Figure 4 summarizes the results of two soot samples examined by TG-FTIR analysis and an external analysis for OC and EC. Sample 1 comes from an older model and sample 2 from a modern Diesel vehicle. Besides OC and EC, the ash content was also determined from the TG mass signal at the end of the measurements. Under the term "Rest", water, oxygen and hydrogen fractions, as well as the quantity of S and N components in the soot sample, are summarized.

In Table 1, the individual components of the Diesel soot samples and of the "Rest" are shown. The soot of the older model shows a clearly smaller fraction of carbon than that of the modern diesel engine, whereas it is the opposite for the ash content. In these experiments, however, the comparison of the soot samples did not have priority. The priority was the determination of the composition from the data of the infrared measurements and the following comparison with the initial weight in the TGA, which was done in order to demonstrate the quality of the new analyzer.

The oxygen content of the soot samples was determined from the CO and CO₂ signals of the first inert heating ramp of the TPD experiment. The C/O ratio was 9.0 for sample 1 and 13.6 for sample 2. The hydrogen content of the soot samples was determined from the water signal of the spectrometer during the third heating ramp of the TPD experi-

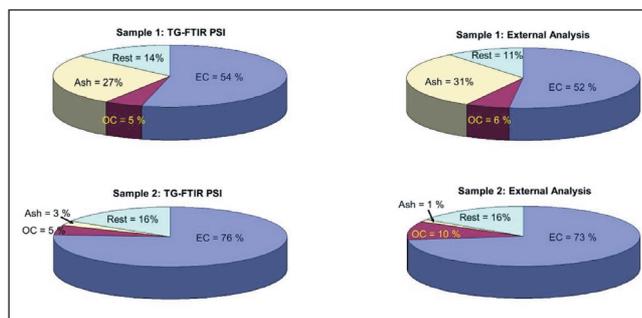


Abbildung 4:

Vergleich von TG-FTIR-Analyse und unabhängiger externer Analyse zur Bestimmung von organischem Kohlenstoff, elementarem Kohlenstoff und Aschegehalt in zwei Rußproben. Den „Rest“ bilden Wasser, sowie S- und N-Komponenten, die in einem separaten Experiment bestimmt wurden.

Figure 4:

Comparison of TG-FTIR analysis and independent external analysis for determination of organic carbon, elemental carbon and ash content in two soot samples. The "Rest" comprises water, S and N components, which are determined in a separate experiment.

Tabelle 1:

Übersicht über die Zusammensetzung der realen Dieselfußproben 1 und 2.

Table 1:

Overview over composition of real diesel soot samples 1 and 2.

	Sample 1	Sample 2
Mass [mg]	1.638	1.4922
EC [%]	54.0	76.0
OC [%]	5.0	5.4
Sulfur [%]	1.2	0.1
Nitrogen [%]	0.3	0.2
Oxygen [%]	8.7	8.0
H ₂ from TPO [%]	0.18	0.24
Hydrocarbons [%]	1.5	2.4
Water [%]	5.9	8.0
Ash [%]	27.0	3.0
Total [%]	102.3	100.9



Der Sauerstoffanteil der Russe wurde aus den CO- und CO₂-Signalen der ersten inerten Heizrampe des TPD-Versuchs ermittelt. Es ergibt sich ein C/O-Verhältnis von 9.0 für Probe 1 und 13.6 für Probe 2. Der Wasserstoffgehalt der Rußproben wurde aus dem Wassersignal des Spektrometers während der dritten Heizrampe des TPD-Versuchs bestimmt, das aus der vollständigen Oxidation des Rußes resultiert. Daraus ergibt sich ein C/H-Verhältnis von 54.6 für Probe 1 und 56.5 für Probe 2.

Der Anteil der Kohlenwasserstoffe kann nicht direkt aus dem resultierenden Infrarot-Signal ermittelt werden, da sehr viele verschiedene Kohlenwasserstoffe auf einer Rußprobe vorliegen, und sich diese in ihren Absorptionskoeffizienten in den einzelnen Wellenzahlbereichen unterscheiden. Aus diesem Grund wurde dem Spektrometer ein Flammenionisationsdetektor (FID) nachgeschaltet, um die Kohlenwasserstoffe quantitativ zu detektieren.

Das TG-FTIR-System kann neben der Bestimmung der Zusammensetzung vor allem zur Untersuchung des Oxidationsverhalten von Rußproben eingesetzt werden, wobei die Umbauten am System den Vorteil bieten, dass auch kondensierbare und korrosive Gase zum Einsatz kommen können. Im folgenden Beispiel wird der Einfluss von vier verschiedenen Reaktivgasen auf das Oxidationsverhalten einer Rußprobe gezeigt. Die Zusammensetzungen der Reaktivgasgemische sind in [Tabelle 2](#) zusammengefasst. Stickstoff und Sauerstoff sind stets Bestandteile des Gasgemischs, NO₂ und Wasser werden jeweils nur bei zwei der vier Experimente zugemischt.

[Abbildung 5](#) zeigt die Resultate dieser Versuchsreihe zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens einer realen Dieselerussprobe mit vier verschiedenen Reaktivgasen. Dargestellt sind die C-Oxidationsraten der einzelnen Versuche, bezogen auf den am Messpunkt noch vorhandenen Teil der Einwaage.

Bei Anwesenheit von NO₂ im Reaktivgas (Exp. 3 + 4) ist bereits bei Temperaturen von unter 200 °C eine erhöhte Oxidationsrate durch Reaktion von Ruß mit NO₂ zu beobachten [3], wobei die Verwendung von feuchtem oder trockenem Reaktivgas in diesem Temperaturbereich noch keinen Einfluss auf das Oxidationsverhalten zeigt. Oberhalb von 350 °C verflachen die Oxidationsraten mit NO₂ etwas, was vermutlich auf eine Diffusionslimitierung zurück zu führen ist. Bei noch höheren Temperaturen setzt dann auch die Oxidation mit O₂ ein.

Bei den NO₂-freien Experimenten (1 + 2) besteht die Kurve bis

ment, which results from the complete oxidation of the soot. A C/H ratio of 54.6 was found for sample 1 and of 56.5 for sample 2.

The hydrocarbon fraction cannot be determined directly from the resulting infrared signal, since many different hydrocarbons are present on a soot sample, and these differ in their absorption coefficients. For this reason, a flame ionization detector (FID) was connected to the outlet of the spectrometer in order to detect the hydrocarbons quantitatively.

Apart from the determination of the composition, the TG-FTIR system can be applied for the investigation of the oxidation behavior of soot samples, whereby the redesign of the system offers the advantage that condensable and corrosive gases can also be measured. In the following example, the influence of four different reactive gases on the oxidation behavior of a soot sample is shown. The compositions of the reactive gas mixtures are summarized in [Table 2](#). Nitrogen and oxygen are always components of the gas mixture, whereas NO₂ and water are only present in two of the four experiments.

[Figure 5](#) shows the results of these tests on the oxidation behavior of Diesel soot sample with four different reactive gases. The C oxidation rates of the experiments are plotted in relation to the part of the initial weight still existing at the point of measurement.

With the presence of NO₂ in the reactive gas (Exp. 3 and 4), an increased oxidation rate by reaction of soot with NO₂ is already observed at temperatures of under 200 °C [3]. In comparison, the use of humid or dry reactive gas shows no influence on the oxidation behavior in this temperature range. Above 350 °C, the oxidation rates with NO₂ flatten out, which is probably related to a diffusion limitation. At still higher temperatures, the oxidation with O₂ begins.

In the NO₂-free experiments (Exp. 1 and 2), the curve up to 350 °C consists mainly of the desorption of CO_x from surface groups, is thereafter almost constant up to 400 °C, and then continues rising with the start of O₂ oxidation.

Above 500 °C, the oxidation rates rise for all reactive gas compositions. Here also, the influence of water on the oxidation behavior becomes visible. Thus, the oxidation rates of the samples, which were treated with humid reactive gas, reach their maxima at lower temperatures, which can be

Tabelle 2:
Zusammensetzung der Dosiergasgemische zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Dieselerussproben mit unterschiedlichen Reaktivgasen.

Table 2:
Composition of feed gas mixtures for the investigation of the oxidation behavior of diesel soot samples with different reactive gases.

	N ₂ [%]	O ₂ [%]	NO ₂ [%]	H ₂ O [%]
Experiment 1	90	10	0	0
Experiment 2	85	10	0	5
Experiment 3	89.9	10	0.1	0
Experiment 4	84.9	10	0.1	5

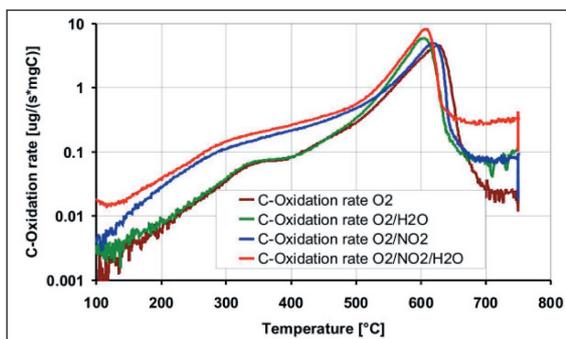
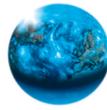


Abbildung 5:
C-Oxidationsraten [µg/(s·mgC)] bezogen auf den am Messpunkt noch vorhandenen Teil der Einwaage einer realen Dieselerussprobe bei der Verwendung von vier verschiedenen Reaktivgasgemischen. Temperaturbereich 50-750 °C; Heizrate 10 K/min. Exp. 1 = 1.373 mg; Exp. 2 = 2.511 mg; Exp. 3 = 1.273 mg; Exp. 4 = 1.178 mg.

Figure 5:
C oxidation rates [µg/(s·mgC)] based on the remaining amount of a diesel soot sample for four different reactive gas mixtures. Temperature range: 50-750 °C; Heating rate 10 K/min. Exp. 1 = 1.373 mg; Exp. 2 = 2.511 mg; Exp. 3 = 1.273 mg; Exp. 4 = 1.178 mg.



350 °C hauptsächlich aus der Desorption von CO_x aus Oberflächengruppen, verläuft danach bis 400 °C konstant und steigt dann wieder bei Einsetzen der O_2 -Oxidation an.

Oberhalb 500 °C steigen die Oxidationsraten für alle Reaktivgaszusammensetzungen deutlich an. An dieser Stelle wird auch der Einfluss des Wassers auf das Oxidationsverhalten sichtbar. So erreichen die Oxidationsraten der Proben, die mit feuchtem Reaktivgas behandelt wurden, bereits bei niedrigeren Temperaturen ihre Maxima, was besonders durch die Kreuzung der grünen und braunen Kurve sichtbar wird.

Die vorgestellten ersten Resultate zeigen beispielhaft das Potential des neu entwickelten TG-FTIR-Systems. Die Zusammensetzung der Russproben konnte mit hoher Genauigkeit bestimmt werden, wie die Resultate in [Abbildung 4](#) und [Tabelle 1](#) zeigen. Und auch das Oxidationsverhalten der Rußproben konnte mit Reaktivgasgemischen untersucht werden, die in Standardapparaturen nicht einsetzbar wären. Schwierigkeiten traten nur bei den Untersuchungen von Harnstoff und Ammoniumnitrat, sowie Russen auf, die mit diesen Substanzen imprägniert wurden. Diese hier nicht beschriebenen Experimente zeigten, dass es nicht möglich ist, eine geschlossene Stickstoffbilanz aus diesen Substanzen sowie ihren Zersetzungsprodukten zu erstellen, da es trotz der durchgängigen Beheizung der Apparatur zu Auslagerungen kommen kann und auch Aerosole entstehen können, die im Infrarot-Spektrometer nicht detektierbar sind.

Neben Rußuntersuchungen eröffnet das TG-FTIR-System auch für Katalysatorsysteme und andere Materialien, die mit kondensierbaren und korrosiven Reaktivgasen untersucht werden sollen, neue Möglichkeiten.

3 Kopplung von Temperaturprogrammierter Desorption/Reaktion mit FTIR-Spektroskopie oder HPLC-Analytik

3.1 Analyse der Harnstoff-Zersetzung

Nach aktuellem Stand der Literatur verläuft die Harnstoffzersetzung in zwei Stufen: die thermische Zersetzung des Harnstoffs zu Ammoniak und Isocyanäure ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$), gefolgt von der Hydrolyse der Isocyanäure zu Ammoniak und CO_2 ($\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$).

Bisherige Studien zur Harnstoffchemie im SCR-Prozess konzentrierten sich mehrheitlich auf die thermische Zersetzung von Harnstoff in Tiegeln (inkl. Nebenproduktbildung und -Zersetzung), die thermische Zersetzung von Harnstoff-Aerosolen und die Hydrolyse von HNCO.

Da die Temperatur und die Aufenthaltszeit der Aerosole im Abgasstrom nicht ausreichen für eine vollständige thermische Zersetzung, bleibt ein grosser Teil des Harnstoffs bis zum Katalysatoreintritt intakt. Die Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak erfolgt mehrheitlich erst im Katalystor selbst. Die bisher in der Literatur beschriebenen einfachen Experimente in einem Tiegel liefern zwar grundsätzliche Informationen über mögliche Nebenprodukte in diesem Prozess, die Reaktionsbedingungen dieser Laborversuche unterscheiden sich aber zu stark von der Anwendung.

Deshalb wurden am Paul Scherrer Institut neue Thermoanalyse-Verfahren entwickelt, mit denen Temperaturpro-

observed from the crossing of the green and brown curves in [Figure 5](#).

The preliminary results show the potential of the developed TG-FTIR system. The composition of the soot samples could be determined with high accuracy, as shown by the results in [Figure 4](#) and [Table 1](#). Also, the oxidation behavior of the soot samples could be examined with reactive gas mixtures, which could not be done in standard instruments. Difficulties appeared only in the investigations of urea and ammonium nitrate, as well as soot samples impregnated with these substances. These experiments (not shown here) demonstrated that it is not possible to provide a closed nitrogen balance from these substances and their decomposition products, since deposits may occur despite the complete trace heating of the instrument. Additionally, aerosols may also develop, which are not detectable in the infrared spectrometer.

Apart from soot investigations, the TG-FTIR system also opens new possibilities for catalyst systems and other materials that are to be examined with condensable and corrosive reactive gases.

3 Coupling of temperature programmed desorption/reaction with FTIR-spectroscopy or HPLC-analysis

3.1 Analysis of urea decomposition

According to the present knowledge, the decomposition of urea occurs in two steps: The thermal decomposition of urea to ammonia and isocyanic acid ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$), followed by the hydrolysis of isocyanic acid to ammonia and CO_2 ($\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$).

So far, investigations of urea decomposition in the SCR process focused mainly on the thermal decomposition of urea in crucibles (including by-product formation and by-product decomposition), thermal decomposition of urea-aerosols and hydrolysis of HNCO.

As the temperature and residence time of the aerosols in the exhaust gas stream is not sufficient for a complete thermal decomposition, a large part of the urea will remain unaffected upon entering the catalyst. The conversion of urea to ammonia mainly occurs in the catalyst itself. All simple experiments described in the literature until today provide basic information about possible by-products of this process, but the reaction conditions of the laboratory experiments differ too much from the actual applications. Therefore, new thermal analysis methods have been developed at the Paul Scherrer Institute. These methods can be used for temperature programmed desorption and reaction



grammierte Desorptionen/Reaktionen von Harnstoff und möglichen Nebenprodukten auf Katalysatoren, Filterstrukturen und Trägermaterialien durchgeführt werden können. Die dabei entstehenden gasförmigen niedermolekularen Komponenten können mit FTIR-Spektroskopie analysiert werden, wohingegen hochmolekulare Verbindungen oder Aerosole mit Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert werden.

3.2 Aufbau des Thermoanalyse-Experiments und Versuchsdurchführung

Abbildung 6 zeigt den Versuchsaufbau. Im Reaktor können zwei Monolithe platziert werden, wobei sowohl unbeschichtete Cordierit-Träger als auch mit verschiedenen Katalysatoren beschichtete Monolithe (ca. 120 g/L) zum Einsatz kommen. Der Ausgangsstoff für die Reaktion wurde durch Tauchen eines Monolithen in Harnstoff- oder Nebenproduktlösungen aufgebracht. Der Reaktor wurde mit einer Rampe von 10 °C/min von 40 °C auf 550 °C aufgeheizt. Das dosierte Modellgas mit einem Gesamtfluss von 431 L_N/h setzte sich aus 10% O₂ und 5% oder 0% H₂O in N₂ zusammen. Die Raumgeschwindigkeit (GHSV) betrug 100 000 h⁻¹ pro Monolith.

Die niedermolekularen Reaktionsprodukte wurden durch FTIR-Spektroskopie analysiert. Höhermolekulare Verbindungen wurden in einem Eluenten (Phosphatpuffer) absorbiert und mittels HPLC analysiert. Abbildung 7 zeigt anhand eines Chromatogramms die mit HPLC analysierbaren Harnstoff-Zersetzungsprodukte.

3.3 Resultate

Abbildung 8 zeigt die Thermoanalyse von Harnstoff auf TiO₂. Der Harnstoff wurde effizient zu Ammoniak und CO₂ hydrolysiert, Nebenprodukte wurde keine beobachtet.

Die tiefe Reaktionstemperatur weist darauf hin, dass die Thermolyse von Harnstoff zu Ammoniak und HNCO nicht rein thermisch abgelaufen ist. Damit wird der etablierte Mechanismus der rein thermischen Zersetzung zu

experiments with urea and its possible by-products on catalysts, filters and catalyst supports. The resulting low-molecular weight gaseous compounds can be measured using FTIR spectroscopy, while higher molecular weight compounds or aerosols are analyzed via high pressure liquid chromatography (HPLC).

3.2 Setup of the thermal analysis experiment and experimental methods

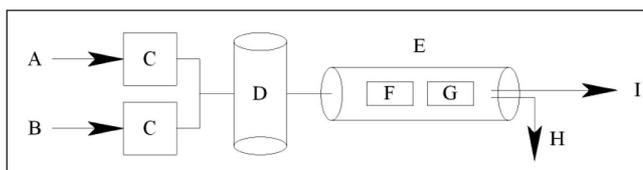


Abbildung 6:

Schematischer Versuchsaufbau der Thermoanalyseversuche mit FTIR-Spektroskopie und HPLC-Analytik. A: Stickstoffzufuhr. B: Sauerstoffzufuhr. C: Massenflussregler. D: Befeuchter oder Trockenpatrone (Phosphorpentoxid). E: Reaktor. F: Monolith 1. G: Monolith 2. H: Quenchen des Abgases und Absorption im Eluenten für die HPLC-Analyse. I: Beheizte Gasleitung zum FTIR-Spektrometer.

Figure 6:

Scheme of the setup for thermal analysis experiments with FTIR spectroscopy and HPLC analysis. A: Nitrogen feed. B: Oxygen feed. C: Mass flow controller. D: Humidifier or drying cartridge (phosphorus pentoxide). E: Reactor. F: Monolith 1. G: Monolith 2. H: Quenching of the exhaust gas and absorption in the eluent for HPLC analysis. I: Heated gas tube to the FTIR spectrometer.

Figure 6 depicts the experimental setup. Two monoliths can be placed in the reactor, either uncoated cordierite supports or monoliths coated with various catalysts (ca. 120 g/L). The substance consumed in the reaction was coated onto the monolith by dipping into a urea or by-product solution. The reactor was heated from 40 °C to 550 °C at a ramp of 10 °C/min. The dosed model-gas, with an overall flow of 431 L_N/h, consisted of 10% O₂ and 5% or 0% H₂O in N₂. The gas hourly space velocity (GHSV) was 100,000 h⁻¹ for each monolith.

The low-molecular weight reaction products were analyzed by FTIR spectroscopy. Compounds with higher molecular weight were absorbed by an eluent (phosphate buffer) and analyzed using HPLC. The chromatogram in Figure 7 contains all the urea decomposition products that can be analyzed using HPLC.

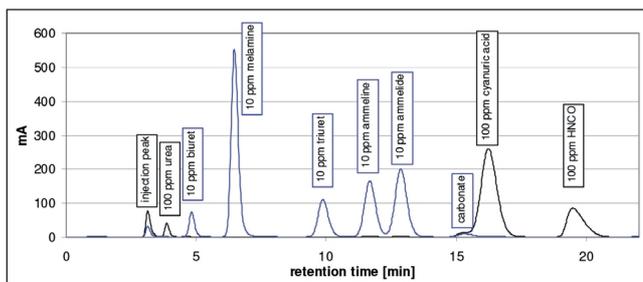


Abbildung 7:

Chromatogramm einer HPLC-Analyse von Harnstoff-Zersetzungsprodukten.

Figure 7:

Chromatogram of an HPLC analysis of urea decomposition products.

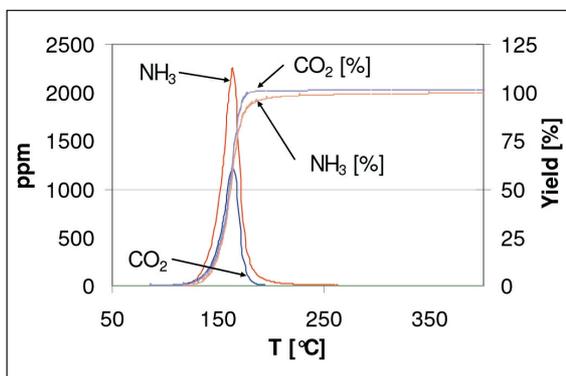


Abbildung 8:

Harnstoff-Hydrolyse mit 5% H₂O im Modellgas. Monolith 1: TiO₂ + 48.9 mg Harnstoff. Monolith 2: TiO₂.

Figure 8:

Urea hydrolysis with 5% H₂O in the model feed gas. Monolith 1: TiO₂ + 48.9 mg urea. Monolith 2: TiO₂.

3.3 Results

Figure 8 depicts the thermal analysis of urea on TiO₂. Urea was efficiently hydrolyzed to ammonia and CO₂, and no by-products were observed.

The low reaction temperature suggests that the thermolysis of urea to ammonia and HNCO is not a pure thermal reaction. The established mechanism of exclusive thermal decomposition to HNCO and ammonia is therefore questionable. The formation of



Abbildung 11 zeigt die Hydrolyse von Cyanursäure. TiO_2 war auch bei dieser Reaktion aktiv. Der zweite Peak bei der Ammoniak- und CO_2 -Emission kam möglicherweise dadurch zustande, dass sich auf dem Katalysator Cyanursäure-Kristalle gebildet haben und dass der Stofftransport aus diesen Kristallen zu den aktiven Zentren erst oberhalb von $250\text{ }^\circ\text{C}$ ablief.

Als letztes Beispiel wird in Abbildung 12 die Zersetzung von Melamin gezeigt. Interessanterweise wurde zuerst eine Ammoniak- und erst bei höherer Temperatur eine CO_2 -Emission beobachtet. Ein ähnliches Verhalten ist von der Melamin-Hydrolyse über Al_2O_3 bekannt [4], TiO_2 ist jedoch aktiver als Al_2O_3 . Eine alleinige Emission von Ammoniak deutet darauf hin, dass Melamin zu Cyanursäure hydrolysiert wurde. Durch Auswaschen eines Katalysators, der bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ dem Reaktor entnommen wurde, und anschließender HPLC-Analyse der Waschlösung konnte diese Annahme im Wesentlichen bestätigt werden. Bei der Analyse fand man die bei der schrittweisen Desaminierung von Melamin erwarteten Folgeprodukte: 2% Ammelid, 53% Ammelin, 45% Cyanursäure. Die Melamin-Hydrolyse ist offensichtlich eine mehrstufige Reaktion, wobei die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung höher ist als für die vorherigen Hydrolyse-Reaktionen.

Danksagung

Wir danken der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) für die Finanzierung der Untersuchung von Dieselsrussproben mit dem TG-FTIR-System und der Firma Total S.A. (F) für die Finanzierung der Arbeiten zur Harnstoff-Zersetzung.

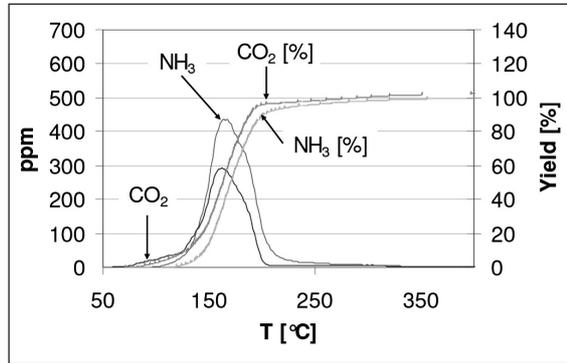


Abbildung 10:
Biuret-Hydrolyse mit 5% H_2O im Modellgas.
Ein TiO_2 -beschichteter Monolith mit 24.8 mg Biuret, gefolgt von einem weiteren TiO_2 -beschichteten Monolithen.
Figure 10:
Biuret hydrolysis with 5% H_2O in the model gas.
A TiO_2 coated monolith with 24.8 mg Biuret, followed by another TiO_2 coated monolith.

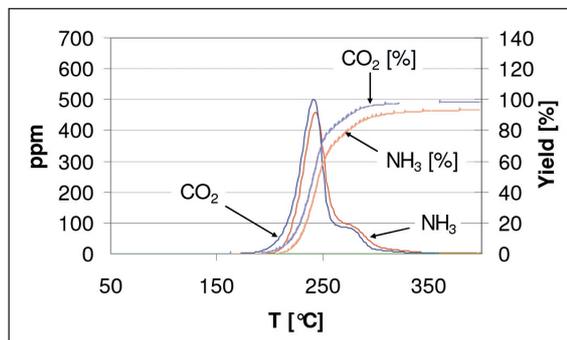


Abbildung 11:
Cyanursäure-Hydrolyse mit 5% H_2O im Modellgas.
Ein TiO_2 -beschichteter Monolith mit 23.4 mg Cyanursäure (getaucht in heisse Lösung), gefolgt von einem weiteren TiO_2 -beschichteten Monolithen.
Figure 11:
Cyanuric acid hydrolysis with 5% H_2O in the model gas.
A TiO_2 coated monolith with 23.4 mg cyanuric acid (dipped into hot solution), followed by another TiO_2 coated monolith.

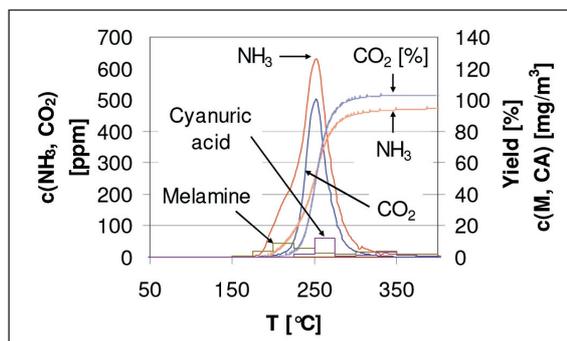


Abbildung 12:
Melamin-Hydrolyse mit 5% H_2O im Modellgas.
Ein TiO_2 -beschichteter Monolith mit 22 mg Melamin (getaucht in heisse Lösung), gefolgt von einem weiteren TiO_2 -beschichteten Monolithen.
Figure 12:
Melamine hydrolysis with 5% H_2O in the model gas.
A TiO_2 coated monolith with 22 mg melamine (dipped into hot solution), followed by another TiO_2 coated monolith.

As a last example, Figure 12 depicts the decomposition of melamine. Interestingly, the formation of ammonia was observed first, followed by an evolution of CO_2 at higher temperatures. A similar behavior is known from melamine hydrolysis on Al_2O_3 [4], however, TiO_2 is more active than Al_2O_3 . The emission of only ammonia indicates that melamine was hydrolyzed to cyanuric acid. By washing the catalyst, which was removed from the reactor at $160\text{ }^\circ\text{C}$, and subsequent HPLC analysis of the washing solution, this assumption was verified. In the analysis, the secondary products of the stepwise deamination of melamine were found to be ammelide (2%), ammelin (53%) and cyanuric acid (45%). Obviously, the melamine hydrolysis is a multi-step reaction in which the activation energy for ring opening is higher than for the preceding hydrolysis reactions.

Acknowledgement

We are grateful to the Research Association for Combustion Engines (FVV) for funding the investigation of diesel soot samples with the TG-FTIR system and to Total S.A. (F) for funding the study on urea decomposition.



Zusammenfassung

Die Kopplung von Thermoanalyse (TA) mit entsprechender Gasanalytik stellt ein geeignetes Verfahren dar, wenn es darum geht Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Reaktivgasen auf Partikeln oder Katalysatoren zu untersuchen und dabei parallel die Gasphasenkomponenten zu detektieren und zu quantifizieren. Die Thermoanalyse umfasst dabei zum einen temperatur-programmierte Desorptionen und Reaktionen mit Reaktivgasen als auch thermogravimetrische (TG) Untersuchungen, bei denen während der Temperaturrampe die Veränderung der Probenmasse detektiert wird.

Am Paul Scherrer Institut wurde ein neuartiges TG-FTIR-System entwickelt, das Thermogravimetrie mit kondensierbaren und korrosiven Gasgemischen erlaubt. Darüber hinaus beinhaltet das System eine Multikomponenten-Gasanalytik mittels FTIR-Spektroskopie, die die präzise Quantifizierung praktisch sämtlicher desorbierender Gas-Komponenten ermöglicht. Anhand von zwei Beispielen wurde verdeutlicht, welche Möglichkeiten die neuartige TG-FTIR-Kopplung für die Russanalytik und Reaktivitätsbestimmung von Russ in der Abgasnachbehandlung bietet. Die Zusammensetzung der Rußproben konnte mit hoher Genauigkeit bestimmt werden und auch das Oxidationsverhalten der Rußproben konnte mit Reaktivgasgemischen untersucht werden, die in Standardapparaturen nicht einsetzbar wären. Darüber hinaus wurden Thermoanalyseverfahren ohne Wägeinheit vorgestellt, mit denen Temperatur-programmierte Desorptionen und Reaktionen von Harnstoff und möglichen Nebenprodukten auf Katalysatoren, Filterstrukturen und Trägermaterialien durchgeführt werden können. Die dabei entstehenden gasförmigen Komponenten wurden mit FTIR-Spektroskopie und desorbierende hochmolekulare Verbindungen oder Aerosole mit Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert. Dabei wurden neue Einblicke in die Harnstoff-Zersetzungchemie mit und ohne Katalysatoren gewonnen.

Es zeigte sich, dass TiO_2 (Anatase) nicht nur ein guter Katalysator zur Hydrolyse von HNCO ist, sondern auch zur Hydrolyse von Harnstoff sowie verschiedener Nebenprodukte der Harnstoffzersetzung geeignet ist. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass mit TiO_2 auch die Thermolyse von Harnstoff zu Ammoniak und HNCO katalysiert wird.

Literatur / References

- [1] E. Jacob, R. Müller, A. Scheeder, P. Treiber, SCRi-Abgasnachbehandlungssystem zur gleichzeitigen PM- und NO_x -Verminderung bei On- und Non-road Applikationen, 4. Emission Control, 29./30. Mai 2008, Dresden, download: www.emitec.com, Bibliothek 05/2008.
- [2] J. O. Hill, Thermal Analysis - Overview, In: Paul Worsfold, Alan Townshend, and Colin Poole, Editor(s)-in-Chief, Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier, Oxford, 2005, Pages 17-22.
- [3] B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.F. Brillhac, Oxidation of carbon by NO_x with particular reference to NO_2 and N_2O , Fuel 87 (2008) 131-146.
- [4] Z. Zhan, M. Müllner, J.A. Lercher, Catalytic hydrolysis of s-triazine compounds over Al_2O_3 , Catal. Today 27 (1996) 167-173.

Summary

The coupling of thermal analysis (TA) with appropriate gas analysis is a suitable method to investigate the adsorption and desorption processes of reactive gases on particles or catalysts, and to detect and quantify the gas phase components in parallel. Thermal analysis in this case includes both temperature programmed desorption and reactions with reactive gases, as well as thermogravimetric (TG) investigations in which changes in the sample mass are being detected during a temperature ramp.

At the Paul Scherrer Institute, a novel TG-FTIR system was developed that allows for thermogravimetric experiments with condensable and corrosive gas mixtures. Moreover, the system has the capability for multi-component gas analysis via FTIR-spectroscopy to precisely quantify virtually all of the desorbing gas components. Two examples were presented to demonstrate the possibilities of the novel TG-FTIR combination for soot analysis, and also the determination of soot reactivities in exhaust gas after-treatment. The composition of soot could be determined with high accuracy and the oxidation behavior of the soot samples could also be investigated with reactive gas mixtures, which cannot be done in a standard instrument.

Furthermore, thermal analysis methods without balances were presented, which can be used for investigation of temperature programmed desorption and reaction of urea and possible by-products on catalysts, filters and catalyst supports. The evolving gaseous compounds were analyzed by FTIR spectroscopy, while desorbing higher molecular compounds or aerosols were analyzed by high-pressure liquid chromatography (HPLC). New insights into the chemistry of urea decomposition with and without catalyst were gained. TiO_2 (anatase) proved to be not only a good catalyst for HNCO hydrolysis, but also for the hydrolysis of urea, as well as various by-products of urea decomposition. Moreover, TiO_2 was shown to even catalyze the thermolysis of urea to ammonia and HNCO.