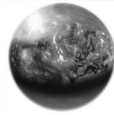


**Neue Reduktionsmittel
für die Low NO_x-SCR-Technik**

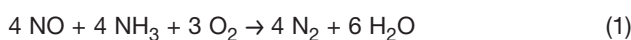
***New reducing agents
for the low-NO_x SCR technology***

Dr. O. Kröcher, M. Elsener
Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz
Dr. E. Jacob
Emissionskonzepte, Krailling

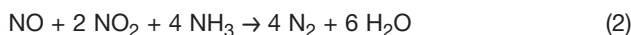


1 Einleitung

Nutzfahrzeuge und Diesel-Pkw unterliegen in Zukunft den bezüglich ihrer Partikel- und NO_x-Emissionen sehr strengen EU VI- und US 2010- bzw. EU6- und Tier2 Bin5-Grenzwerten. Erschwerend kommt hinzu, dass für 2010 in der EU die Einführung eines NO₂-Immissionsgrenzwerts von – über das Jahr gemittelt – 40 µg/m³ geplant ist. Diese Anforderungen werden sich nur durch die Kombination innermotorischer Maßnahmen mit intelligenter Abgasnachbehandlung erfüllen lassen. Auf der Nfz-Motorenseite sind dies vor allem Common Rail-Systeme für das Einspritzsystem mit Drücken im Bereich von 2500 bar, Ladedrücke um 4 bar und Abgasrückführaten bis 30% in der Vollast. Dieses Maßnahmenpaket führt zu einer deutlichen Absenkung des mittleren NO_x-Rohemissionsniveaus dieser Motoren von ca. 1000 ppm auf ca. 200 ppm. Die weitere Absenkung der NO_x-Emissionen dieser Low NO_x-Motoren unter die Grenzwerte erfolgt dann in geeigneten Abgasnachbehandlungssystemen. Die effizienteste Methode zur NO_x-Reduktion im Abgas ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Ammoniak, der im Abgassystem aus Vorläufersubstanzen, insbesondere Harnstoff erzeugt wird [1,2]. Wegen der Verbrennung mit Sauerstoff-Überschuss befinden sich im Abgas von Dieselmotoren noch größere Mengen Rest-Sauerstoff, der eine einfache Reduktion der unerwünschten Stickoxide erschwert. Grundsätzlich reagieren alle im Fahrzeug einsetzbaren Reduktionsmittel (NH₃, H₂, HC, etc.) bevorzugt mit dem stärkeren Oxidationsmittel Sauerstoff, bevor eine Umsetzung mit dem weniger reaktiven Stickoxid NO (~97% des NO_x) erfolgt. Durch den Einsatz eines Katalysators aber ist es möglich, die Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Stickoxiden mit Ammoniak so weit abzusenken, dass diese Reaktion selektiv zu Stickstoff abläuft, ohne dass nennenswerte Mengen Ammoniak vom Sauerstoff oxidiert werden. Deshalb ist sie unter dem Begriff „selektive katalytische Reduktion“ (SCR) bekannt geworden:



In Gegenwart von NO₂ läuft die deutlich schnellere NO/NO₂-SCR-Reaktion ab:

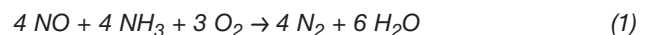


Das nötige NO₂ kann in einem Voroxidationskatalysator aus dem vom Motor vorwiegend emittierten NO produziert werden.

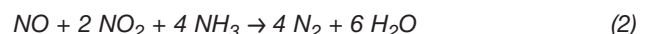
Im Zusammenhang mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Reduktionsmittel spricht man heute auch von „SCR“. Dies ist aber irreführend, da diese Stoffe bzgl. der für die Reaktion notwendigen Reduktionsäquivalente im mehrfachen Überschuss eingesetzt werden müssen, wenn man hohe NO_x-Umsätze erreichen möchte. Ammoniak ist bis heute die einzige bekannte Substanz, für die eine exakt stöchiometrische Dosierung gemäß der oben aufgeführten Reaktionsgleichung für einen vollständigen NO_x-Umsatz ausreicht. Beim Wasserstoff liegt der Grund für den erhöhten Verbrauch in dessen zu hoher Reaktivität bzgl. O₂ begründet und beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen liegt der Grund hauptsächlich darin, dass diese zunächst einen Teil der Stickoxide zu Ammoniak reduzieren, der dann in der oben beschriebenen Art und Weise als eigentliches Reduktionsmittel in der SCR-Reaktion wirkt. Die vor der

1 Introduction

Commercial vehicles and diesel passenger cars are subject to the very strict EU VI and US 2010 or EU6 and Tier2 Bin5 limitations, respectively, concerning particle and NO_x emissions. An aggravating factor is that it is planned to introduce an NO₂ immission limit in 2010 of 40 µg/m³ averaged over the year. These requirements can only be met by a combination of new engine and exhaust gas treatment technologies. For the engines of commercial vehicles this means mainly common rail fuel injection with pressures of up to 2500 bar, charging pressures of 4 bar and exhaust gas recirculation up to 30% at full load. This package of measures leads to a distinct decrease of the average NO_x raw emission level from approximately 1000 ppm to about 200 ppm. The further reduction of the NO_x emissions below the emission limits will be achieved in these low-NO_x engines in suitable exhaust gas aftertreatment systems. The most efficient technology for the reduction of NO_x in the exhaust is the selective catalytic reduction (SCR) with ammonia, which is produced from precursor substances like urea in the exhaust gas system [1,2]. Due to the combustion with oxygen excess in diesel engines, O₂ is present in larger amounts in the exhaust gas, which makes a simple reduction of the undesired nitrogen oxides difficult. In principle all applicable reducing agents (NH₃, H₂, HC, etc.) prefer to react with the stronger oxidizer oxygen prior to the conversion of the less reactive NO (~97% of NO_x). Through the application of a catalyst it is possible to lower the activation energy for the reaction of nitrogen oxides with ammonia, so that this reaction proceeds selectively towards nitrogen without ammonia being oxidized by oxygen. That is why this reaction became generally known as „selective catalytic reduction“ (SCR).



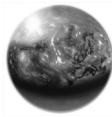
In the presence of NO₂ the much faster NO/NO₂SCR reaction takes place:



The NO₂ needed for this reaction might be produced from NO, which is emitted from the engine, in a pre-oxidation catalyst.

The term „SCR“ is today also used for SCR in combination with hydrocarbons or hydrogen as reducing agents. This is misleading, because these substances have to be added in multiple excess relative to the reduction equivalents needed for the reaction, if one aims at high NO_x conversions. Ammonia is still today the only substance, for which an exact stoichiometric dosage according to reaction (1) and (2) is sufficient for total NO_x conversion. The reason for the increased consumption of hydrogen is its high reactivity concerning oxygen. For hydrocarbons the reason is that they first reduce part of the nitrogen oxides to ammonia, which afterwards reacts in the above mentioned way as actual reducing agent in the SCR process. The necessary generation of ammonia prior to the SCR reaction competes with the oxidation of the hydrocarbons by the residual oxygen in the exhaust gas [3].

The SCR process without precursor substances, using pure ammonia, is applied since the 80's in power plants and industrial facilities to decrease the NO_x emissions. The chemistry and functionality of the catalysts have been well



Reaktion notwendige Bildung des Ammoniaks konkurriert mit der Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit dem Rest-Sauerstoff im Abgas [3].

Das SCR-Verfahren ohne Vorläufersubstanzen, also mit reinem Ammoniak betrieben, wird bereits seit den 80er Jahren zur Minderung der NO_x -Emissionen von Kraftwerken und Industrieanlagen eingesetzt. Die dabei ablaufenden Reaktionen und die Funktionsweise der Katalysatoren sind in den Grundzügen gut erforscht worden [4,5]. Die größten Herausforderungen bei der Übertragung des SCR-Verfahrens von der stationären auf die mobile Anwendung waren die Verwendung von Harnstofflösung als ungefährliche Speichersubstanz für Ammoniak, die drastische Erhöhung der volumenbezogenen Katalysatoraktivität, die Ausdehnung des Temperaturfensters und die Entwicklung der Dosierstrategien für das Reduktionsmittel in Abhängigkeit von den hochdynamischen Reaktionsparametern Drehzahl, Last, etc.

Die bei Nfz-Motoren signifikant von 1000 ppm auf 200-300 ppm (ähnlich dem Emissionsniveau von Pkw-Motoren) absenkbareren NO_x -Rohemissionen und die mögliche weitere Absenkung führen sowohl bei den Voroxidationskatalysatoren als auch bei den SCR-Katalysatoren zu deutlich höheren Umsätzen, weil die Katalysatorbelastungen niedriger sind (Abbildung 1). Durch den höheren NO_2 -Anteil nach dem Oxidationskatalysator läuft vermehrt die schnellere NO/NO_2 -SCR-Reaktion ab, so dass sich die Aktivität des SCR-Katalysators noch einmal verstärkt.

investigated [4,5]. The main challenges for the transfer of the SCR process from stationary to mobile applications were the use of urea solution as safe storage compound for ammonia, the drastic increase of the catalyst activity, the broadening of the temperature range and the development of the dosing strategies for the reducing agent in dependence of the highly dynamic engine parameters speed, load, etc.

The significant decrease of the NO_x raw emissions from 1000 ppm to 200-300 ppm (similar to the emissions of passenger cars) and below results in considerable improvements of the conversions in the pre-oxidation catalyst as well as the SCR catalyst due to the lower catalyst loads (Figure 1). Due to the higher NO_2 content after the pre-oxidation catalyst, the faster NO/NO_2 SCR reaction can proceed, which again increases the activity of the SCR catalyst.

1.1 Ammoniak-Speicher-substanzen

Die Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel im Fahrzeug hat die entscheidenden Nachteile, dass Druckflaschen mitgeführt werden müssen, um den Ammoniak in flüssiger Form zu halten und dass Ammoniak ein toxisches und stark reizendes Gas ist. Deshalb kamen Perry und Siebers auf die aufsehen erregende Idee, Cyanursäure als ungefährliche Vorläufersubstanz für den SCR-Prozess bei Fahrzeugen einzusetzen („Raprenox“-Verfahren) [6]. Sie postulierten dabei, dass die primär aus der Cyanursäure freigesetzte Isocyanursäure (HNCO) das eigentliche Reduktionsmittel für die Stickoxide sei. Inzwischen ist bekannt, dass diese Funktion dem Ammoniak zufällt, das durch schnelle katalytische Hydrolyse aus der Isocyanursäure gebildet wird. Cyanursäure kann so als erste vorgeschlagene Ammoniak-

1.1 Ammonia storage compounds

The main drawbacks of gaseous ammonia as reducing agent in vehicles is the necessity to use gas bottles in order to keep the ammonia in its liquid form and its toxic and irritant properties. Perry and Siebers had the attractive idea to use cyanuric acid as safe precursor compound for the SCR process in vehicles („Raprenox“ process) [6]. They postulated that the isocyanic acid (HNCO), which is primarily released from the cyanuric acid, is the actual reducing agent for the nitrogen oxides. In the meantime it became clear that ammonia has this function, which is formed in the process by fast catalytic hydrolysis of the isocyanic acid. Cyanuric acid can therefore be regarded as the first proposed ammonia storage compound for mobile application. The thorough examination of this new method showed that urea is much more easily decomposed to ammonia

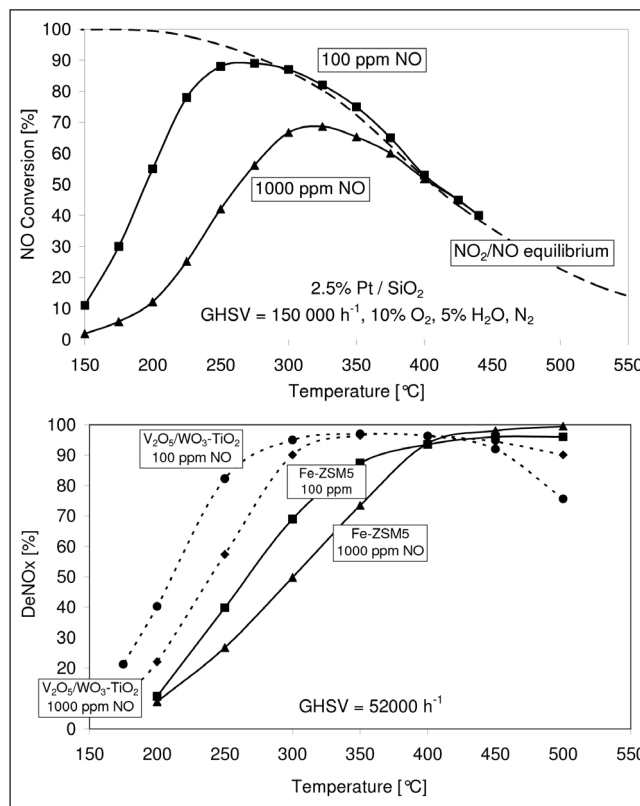
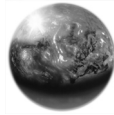


Abbildung 1: Auswirkung reduzierter NO -Eingangskonzentrationen auf Oxidations- und SCR-Katalysatoren. Modellgasversuche mit 10% O_2 , 5% H_2O , 100 oder 1000 ppm NO in N_2 . DeNO_x bei 10 ppm Ammoniakschlupf.

Figure 1: Effect of reduced NO feed concentrations on oxidation catalysts and SCR catalysts. Model gas experiments with 10% O_2 , 5% H_2O , 100 or 1000 ppm NO in N_2 . DeNO_x at 10 ppm ammonia slip.



Speichersubstanz für den mobilen Einsatz betrachtet werden. Bei der Überprüfung des Verfahrens stellte sich rasch heraus, dass sich Harnstoff wesentlich leichter zu Ammoniak zersetzen lässt und deshalb wesentlich besser als Ammoniakspeicher geeignet ist [7]. Da sich Flüssigkeiten gut handhaben lassen und einfach zu dosieren sind, stand zu Beginn der Verfahrensentwicklung die Verwendung von Reduktionsmittel-Lösungen im Vordergrund. Im weiteren Entwicklungsverlauf bestätigten sich die vorteilhaften Eigenschaften von Harnstoff-Lösungen, so dass schließlich eine eutektische Lösung von 32.5% Harnstoff in Wasser unter dem Handelsnamen AdBlue® europaweit als Reduktionsmittel für die SCR-Abgasnachbehandlung von Dieselfahrzeugen eingeführt wurde.

Trotz der Erfolge des SCR-Verfahrens gibt es auch einige Nachteile, die vor allem auf die Stoffeigenschaften von AdBlue® zurückzuführen sind. An erster Stelle ist hier der Gefrierpunkt von -11 °C zu nennen, der dazu führt, dass für den Winterbetrieb des Systems aufwändige Maßnahmen gegen das Einfrieren der Harnstoff-Lösung getroffen werden müssen, wie z.B. der Einbau kostspieliger elektrischer Begleitheizungen im Dosier-/Fördermodul und im Tank, sowie bei den Abfüllstationen. Des Weiteren besteht bei der Verwendung von AdBlue® stets die Gefahr, dass sich feste Ablagerungen im Abgassystem bilden, vor allem wenn die Harnstofflösung auf kühle Flächen auftrifft, auf denen die Verdampfungsrates klein und die Verweilzeit der Zersetzungsprodukte entsprechend hoch ist [2,8]. Der wohl gravierendste Nachteil von AdBlue® ist dessen begrenzte Lagerstabilität, die dazu führt, dass sich schon bei Temperaturen oberhalb von 40 °C langsam und bei höheren Temperaturen zunehmend schneller Ammoniak in der Lösung bildet. Schließlich ist auch der Gehalt an gespeichertem Ammoniak in AdBlue® mit 0.2 kg NH₃/kg Lösung eher klein, d.h. sowohl bei der Logistik als auch beim Anwender im Fahrzeug wird viel unnötiges Gewicht transportiert, das meiste in Form von Wasser. Seit der Einführung des SCR-Verfahrens in Nutzfahrzeugen werden diese Nachteile sowohl den Anwendern des Verfahrens als auch den Systemanbietern zunehmend bewusst, so dass die Suche nach alternativen Reduktionsmitteln für das SCR-Verfahren sinnvoll erscheint. Mit den Bemühungen, das SCR-Verfahren auch im Pkw anzuwenden, bekommt diese Suche nochmals größere Aktualität und Dringlichkeit. So steht der Aufwand für eine Begleitheizung in deutlichem Missverhältnis zu den kleinen notwendigen Reduktionsmittelmengen im Pkw, die sich im Zuge der Weiterentwicklung der Motoren und den damit abgesenkten NO_x-Rohemissionen weiter verringern.

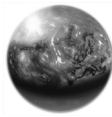
Die einfachste Möglichkeit, die Gefährlichkeit und Handhabung von Ammoniak zu vereinfachen, ist die Nutzung einer wässrigen Ammoniak-Lösung. Der Handelsstandard ist eine 25%ige Lösung, deren Siedepunkt von 38 °C allerdings viel zu niedrig für eine Anwendung im Fahrzeug ist und deren Ammoniak-Dampfdruck so hoch ist, dass im Falle eines Unfalls beim Austreten von Ammoniak-Lösung mit erheblichen Gesundheitsschäden bei den exponierten Personen zu rechnen ist. Erst bei Konzentrationen ≤10% ist Ammoniaklösung relativ ungefährlich. Auf dieser Basis wird ein SCR-Nachrüstsystem für Nutzfahrzeuge erprobt [9]. Da der nutzbare Ammoniakgehalt sehr klein ist und ein Drucktank eingesetzt werden muss, ist die Eignung dieses Verfahrens eher fraglich.

and that it is a better ammonia storage compound [7]. At the beginning, the process development was concentrated on the application of reducing agent solutions, because liquids are easy to handle and dose. In the further course of the process development the advantageous properties of urea solutions were approved, so that an eutectic solution of 32.5% urea in water was introduced into the European market under the name AdBlue® for SCR in diesel vehicles.

Despite the success of the SCR process there are disadvantages, which mainly refer to the material properties of AdBlue®. First to mention is the freezing point of -11 °C, which requires complex measures to prevent freezing of the urea solution, such as expensive electrical heaters in the dosage module and in the storage tank as well as at the filling stations. Furthermore with using AdBlue® there is always a risk of deposits in the exhaust gas system – especially when the urea solution gets in contact with cold spots, on which the vaporisation rate is low and the residence time of the decomposition products is fairly high [2,8]. The most serious drawback of AdBlue® is its limited storage stability, so that ammonia is formed slowly above 40 °C and increasingly faster at higher temperatures. At last the amount of ammonia stored in AdBlue® is rather small with 0.2 kg NH₃/kg solution, which means that in the logistic as well as in the vehicle application needless weight is transported, mostly in form of water. Since the introduction of the SCR process in commercial vehicles, the providers and the users are becoming more and more aware of these drawbacks, so that the search for reducing agents for the SCR process continues. With the efforts to apply the SCR process also in passenger cars this search becomes even more topical. The effort for a heating system is in clear disparity to the small amounts of reducing agents required for passenger cars, which will be further reduced in future.

The simplest possibility to reduce the risks and to ease the handling of ammonia is the utilization of an aqueous ammonia solution. The commercial standard is a 25% solution, whose boiling point of 38 °C is far to low for an application in vehicles and whose vapour pressure is so high, that in case of an accident considerable health damages have to be expected. Only for concentrations ≤10% ammonia solution is relatively harmless. On this basis an SCR retrofit system is tested for commercial vehicles [9]. Because the usable ammonia concentration is very low and a pressure tank has to be applied, the adequacy of this process is in question.

Much higher ammonia contents than in AdBlue® or ammonia solution may be realized with solid storage compounds, which furthermore provide the advantage that no heating system is required to prevent freezing of the reducing agent. A first obvious approach is the usage of solid urea instead of AdBlue® solution, whereby the usable amount of ammonia nearly triples. The low NO_x raw emissions which are anticipated for future diesel engines will allow to refill the urea only during the regular inspections. The main problem of the application of solid urea is its accurate dosage without failures. This could be solved by a cell wheel batcher, which doses urea pellets of well-defined diameter by means of compressed air into a decomposition reactor. Besides the conventional urea



Sehr viel höhere Ammoniakgehalte als mit AdBlue® oder Ammoniak-Lösung lassen sich mit festen Speichersubstanzen realisieren, die zudem noch den Vorteil haben, dass keine Systembeheizung gegen Einfrieren des Reduktionsmittels erforderlich ist. Ein erster auf der Hand liegender Ansatz ist die Verwendung von festem Harnstoff statt AdBlue®-Lösung, wodurch sich der nutzbare Ammoniakgehalt fast verdreifacht. Die geringen zu erwartenden NO_x-Rohemissionen zukünftiger Dieselmotoren-Generationen werden erlauben, dass der Harnstoff bei der Pkw-Anwendung nur noch während der regelmäßigen Inspektionen nachgefüllt werden muss. Das Hauptproblem bei der Verwendung von festem Harnstoff ist aber dessen störungsfreie und genaue Dosierung. Dies konnte durch die Entwicklung eines Zellenraddosierers gelöst werden, der Harnstoffpellets mit genau definiertem Durchmesser mit Pressluft in einen Zersetzungsreaktor dosiert. Neben der herkömmlichen Harnstoff-Aufbereitung im Abgasstrom kann diese auch in einem elektrisch beheizten Nebenstromreaktor erfolgen, wobei in diesem Fall noch ein Hydrolyse-Katalysator nützlich ist [10]. Dieser unterbindet erfolgreich die Bildung von Nebenprodukten aus dem hochreaktiven Intermediat Isocyanäure, die beim Nebenstromreaktor wegen der niedrigeren Gasflüsse in wesentlich höheren Konzentrationen auftritt. Schwierigkeiten bezüglich der Lagerstabilität, bedingt durch das hygroskopische Verhalten des Harnstoffgranulats, sind beherrschbar.

Wenn man die bisher genannten, einfach zusammengesetzten Reduktionsmittel im SCR-Prozess am Motorenprüfstand einsetzt und vergleicht, ergeben sich vor allem bei hohen Abgastemperaturen und den daraus resultierenden hohen Gasgeschwindigkeiten im Katalysatormodul deutliche Unterschiede im Emissionsverhalten (Abbildung 2) [1]. So erreicht man mit Ammoniakgas erwartungsgemäß den niedrigsten Ammoniak-Schlupf nach Katalysator. Beim Eindüsen einer wässrigen Ammoniak-Lösung liegt dieser bei gleichem Konvertierungsgrad schon deutlich höher, da zum einen größere Tröpfchen ohne Wandkontakt durch die Kanäle fliegen können und zum anderen zunächst das Wasser verdampfen muss, bevor die SCR-Reaktion stattfinden kann. Mit feinverteiltem Harnstoff wurden noch einmal leicht höhere Emissionen gemessen, die auf möglichen Aerosolschlupf und die zur Ammoniak-Bildung notwendigen Schritte Thermolyse und HNCO-Hydrolyse zurückzuführen sind. Bei Verwendung von Harnstoff wird der erste Teil des Katalysators für diese Prozesse in Beschlag genommen, so dass nicht mehr die gesamte Länge für die SCR-Reaktion zur Verfügung steht. Am schlechtesten schneidet bei diesem Vergleich die Harnstoff-Lösung ab, bei der noch die Wasserverdampfung zur Harnstoff-Zersetzung dazu kommt.

decomposition in the main exhaust stream, a design with an electrically heated external flow reactor is also feasible. However, in this case a hydrolysis catalyst is useful [10], which successfully prevents the formation of side-products from the highly active isocyanic acid. This intermediate occurs in much higher concentrations in the external flow reactor due to the low gas flows. Difficulties with respect to storage stability due to the hygroscopicity of the urea pellets are solvable.

When these simple reducing agents are tested and compared in the SCR process at the diesel test rig, different emission levels are found, especially at high exhaust gas temperatures and high gas velocities in the catalyst module (Figure 2) [1]. With ammonia gas only very low ammonia slip was observed after the catalyst as expected. When an aqueous ammonia solution was injected, the emission level was already higher for comparable conversions, because on one hand droplets could slip through the channels without wall contact and on the other hand water had to be vaporized prior to the SCR reaction. With finely dispersed urea slightly increased NH₃+HNCO emissions were measured, which could be traced back to potential aerosol slip and to the urea decomposition reactions thermolysis and HNCO hydrolysis. When urea is used the first part of the catalyst is occupied with these processes, so that the catalyst bed is no longer fully available for the SCR reaction. Urea solution is worst in this comparison, since water has to be evaporated in addition to the urea decomposition.

Besides urea mainly ammonium carbamate was examined as solid ammonia storage substance, which has a similar structure as urea and differs from this in an additional H₂O unit only. Although a dosing system could be developed for the solid ammonium carbamate [11], this system attracted only little interest, because ammonium carbamate is metastable and decomposes to ammonia and carbon dioxide already at room temperature. Its ammonia partial pressure at 80 °C is already about 3 bar. Furthermore ammonium carbamate hydrolyses very easily in the presence of water, so that it has to be kept away from humidity. These material properties necessitate a pressure vessel for storage and dosage in the vehicle, which conflicts with the advantages of using solid storage compounds.

A totally different approach for a solid storage agent is the usage of salts, which can reversibly store ammonia. Hexamine magnesium chloride (AdAmmine) seems to be especially suited for the utilization in a vehicle, because it contains much ammonia, which is safely stored at room temperature (vapour pressure: 4 mbar) and easily released for the most part with acceptable energy input [12]. However, a pressure vessel is needed in

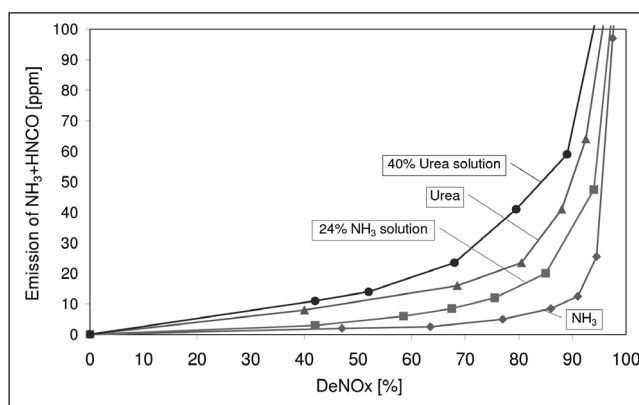
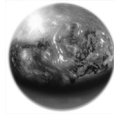


Abbildung 2:
Vergleich der NH₃+HNCO-Emissionen beim Einsatz von Ammoniak, Ammoniak-Lösung, Harnstoff und Harnstoff-Lösung im SCR-Verfahren [1]. Versuche mit einem MAN Euro I Diesel-Motor D 0836 mit Abgasturbolader, Last = 90 kW, GHSV = 58'000 h⁻¹, T = 457 °C.

Figure 2:
Comparison of the NH₃+HNCO emissions during the use of ammonia, ammonia solution, urea and urea solution for the SCR process [1]. Test with MAN Euro I turbo-charged Diesel engine D 0836. Load = 90 kW, GHSV = 58'000 h⁻¹, T = 457 °C.



Neben dem Harnstoff wurde vor allem Ammoniumcarbammat (AC) als feste Ammoniak-Speichersubstanz untersucht, die mit dem Harnstoff strukturell eng verwandt ist und sich von diesem formal nur durch eine zusätzliche H₂O-Einheit unterscheidet. Obwohl auch für Ammoniumcarbammat ein Feststoff-Dosierer entwickelt werden konnte [11], hat dieses System nur wenig Beachtung gefunden. Dies vor allem deshalb, weil Ammoniumcarbammat nur metastabil ist und bereits bei Raumtemperatur zu Ammoniak und Kohlendioxid zerfällt. Sein Ammoniakpartialdruck beträgt bei 80 °C bereits ca. 3 bar. Zudem hydrolysiert Ammoniumcarbammat in Gegenwart von Wasser sehr leicht, so dass man es von Feuchtigkeit fernhalten muss. Diese Stoffeigenschaften erfordern für die Bevorratung und Dosierung im Fahrzeug einen Druckbehälter, was einen Teil der Vorteile bei der Verwendung fester Speichersubstanzen wieder zunichte macht.

Ein ganz anderer Ansatz für eine feste Ammoniak-Speichersubstanz ist die Verwendung von Salzen, die Ammoniak reversibel einlagern können. Für die Anwendung im Fahrzeug scheint Hexaamin-Magnesiumchlorid besonders geeignet zu sein, da es viel nutzbaren Ammoniak enthält, diesen bei Raumtemperatur sicher speichert und ihn zum Teil mit vertretbarem Energieaufwand wieder abgibt [12]. Den offensichtlichen Vorteilen steht die Notwendigkeit gegenüber, einen Druckbehälter für die Freisetzung des Ammoniaks aus der Speichersubstanz zu verwenden. Auch die Empfindlichkeit vieler Katalysatoren gegenüber Magnesiumsalzen, die bei der Ammoniakabgabe ins Abgassystem möglicherweise in Spuren mitgerissen werden, dürfte von Nachteil sein.

Es ist nicht notwendig, auf feste Ammoniak-Speichersubstanzen auszuweichen, um das Problem der mangelnden Gefrierfestigkeit von AdBlue® zu lösen. So hat sich Ammoniumformiat als geeignetes Additiv für Harnstofflösung herausgestellt, das den Gefrierpunkt der Lösung deutlich absenkt [13]. Eine Lösung von 24% Ammoniumformiat und 20% Harnstoff in Wasser, die unter dem Namen Denoxium -30 im Handel ist, weist einen Gefrierpunkt von -30 °C auf. Ammoniumformiat kann aber auch ganz ohne Harnstoff als 40%ige Lösung eingesetzt werden und gefriert dann erst bei -35 °C. Wenn man Ammoniumformiat mit Harnstoff vergleicht, fällt der um 35% geringere Ammoniakgehalt auf, so dass der Gesamtfeststoffgehalt der Lösung deutlich höher sein muss als bei AdBlue®, wenn man das gleiche Ammoniak-Bildungspotential erreichen will. Erste Untersuchungen in den 90er Jahren zeigten, dass Ammoniumformiat im Dieselabgas zu Ammoniak und Ameisensäure dissoziiert [14], die für ihre starke Korrosionswirkung bekannt ist. Erst bei Abgastemperaturen über 300 °C zerfällt die Ameisensäure vollständig zu Wasser und Kohlenmonoxid. Tabelle 1 fasst die bisher untersuchten Ammoniak-generierenden Substanzen zusammen.

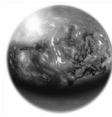
Die chemische Verwandtschaft von Harnstoff, Ammoniumcarbammat und Ammoniumformiat wird in Abbildung 3 verdeutlicht. Wie bereits beschrieben, unterscheidet sich Ammoniumcarbonat durch eine zusätzliche H₂O-Einheit vom Harnstoff. Ammoniumformiat ist sehr ähnlich wie Ammoniumcarbammat aufgebaut und unterscheidet sich nur durch das Fehlen einer NH₂-Gruppe. Ein Vergleich dieser drei Verbindungen führt über Analogieschlüsse zu einer weiteren potenziellen Ammoniakvorläufersubstanz, dem

this method for the controlled release of the ammonia from the storage compound. Another drawback is the sensitivity of most catalysts to magnesium salts, which might be entrained in traces into the exhaust system during the ammonia release.

It is not necessary, to use solid storage compounds to elude the freezing problem of AdBlue®. Ammonium formate turned out to be an additive for urea solution, which significantly lowers the freezing point of the solution [13]. A solution of 24% ammonium formate and 20% urea in water, which is on the market under the name Denoxium -30, has a freezing point of -30 °C. But ammonium formate might also be applied without urea as 40% solution, which freezes at -35 °C. When ammonium formate is compared to urea, the 35% lower ammonia content is obvious, so that the concentration of ammonium formate has to be clearly higher than that of urea in AdBlue® to reach the same latent ammonia content. First studies in the nineties showed, that ammonium formate dissociates in diesel exhaust gas to ammonia and formic acid [14], which is known for its strong corrosivity. Formic acid completely decomposes to water and CO not below 300 °C. Table 1 summarizes the ammonia storage compounds investigated so far.

Figure 3 illustrates the chemical relationship between urea, ammonium carbamate and ammonium formate. As already mentioned ammonium carbonate differs from urea in an additional water unit. The structure of ammonium formate is quite similar to ammonium carbamate and differs only in the absence of an NH₂ unit. A comparison of these three compounds lead to the conclusion that methanamide is another potential precursor substance for ammonia, which is formally formed from ammonium formate by dehydration. The freezing point of an 80% solution of methanamide in water (AdAmide) is -28 °C and the solution is very stable at 100 °C, i.e. the primary requirements for an applicable liquid reducing agent are met. Furthermore, the substance is easily evaporated without decomposition or formation of any residues. In comparison with AdBlue® the ammonia formation potential of AdAmide is 50% higher. Beside the process advantages the biodegradability of methanamide is another benefit. But it has to be mentioned that a severe drawback of methanamide is its toxicity due to a teratogenic effect. Since the toxicity of methanamide is comparable to gasoline, its utilisation as reducing agent seems to be possible in passenger cars if it is refilled during the inspections by qualified personal [15].

When searching for further potential ammonia storage compounds in this class of compounds, the similarity of the structure of methanamide with one NH₂ unit and urea with two NH₂ units leads to the analogous compound with three NH₂ units. This compound, called guanidine, is not applicable in its free form, but it is stabilised as salt by different anions (Figure 4) [16]. The most interesting compound for the SCR application seems to be guanidinium formate (GuFo), which is the salt of formic acid. The extremely high solubility of 6.1 kg GuFo per liter water at 20 °C is remarkable. For this reason GuFo is probably the salt with the highest known solubility in water [17]. In Table 2 the properties of the new reducing agents AdAmide and GuFo are compared with those of AdBlue®.



Methanamid, das formal durch Dehydratisierung aus Ammoniumformiat hervorgeht. Eine 80%ige Lösung von Methanamid in Wasser (= AdAmide) hat einen Gefrierpunkt von -28 °C und ist bei 100 °C noch vollständig stabil, so dass die primären Anforderungen an ein praktisch einsetzbares flüssiges Reduktionsmittel erfüllt sind. Zudem lässt es sich leicht unzerstört (molekular) verdampfen und hinterlässt keinerlei Rückstände. Im Vergleich zu AdBlue® hat AdAmide ein 50% höheres Ammoniak-Bildungspotenzial. Zu diesen vorteilhaften verfahrenstechnischen Eigenschaften kommt noch die biologische Abbaubarkeit hinzu. Als schwerwiegender Nachteil ist die Giftigkeit von Methanamid zu nennen, die auf seiner teratogenen Wirkung beruht. Da die Giftigkeit von Methanamid mit der von Ottokraftstoff vergleichbar ist, erscheint aber eine Verwendung im Pkw-Bereich als Reduktionsmittel, das bei den Inspektionsintervallen vom Fachpersonal nachgefüllt würde, durchaus denkbar [15].

Auf der Suche nach weiteren potentiellen Ammoniakspeichersubstanzen in dieser Stofffamilie führt die Beschäftigung mit der Struktur des Methanamids mit einer NH₂-Gruppe und des Harnstoffs mit zwei NH₂-Gruppen über einen Analogieschluss zur entsprechenden Verbindung mit drei NH₂-Gruppen. Diese Verbindung, die Guanidin heisst, ist in freier Form labil, lässt sich aber als Salz mit verschiedenen Anionen stabilisieren (Abbildung 4) [16]. Als interessanteste Verbindung für die SCR-Anwendung erscheint dabei das Salz der Ameisensäure, das Guanidiniumformiat (GuFo). Bemerkenswert ist dessen extrem hohe Löslichkeit von 6,1 kg pro Liter Wasser bei 20 °C. GuFo ist damit wahrscheinlich das Salz mit der höchsten bisher bekannten Wasserlöslichkeit [17]. In Tabelle 2 werden die Eigen-

Tabelle 1:
Überblick über bekannte Ammoniakspeichersubstanzen.
Table 1:
Overview over known ammonia storage compounds.

Ammonia precursor compound	Melting point [°C]	Boiling point [°C]	Composition [wt.-%]					NH ₃ content		
			Ammonia	Urea	AC	AF	H ₂ O	[kg/kg]	[kg/L]	
Ammonia	NH ₃	-78	-33	100					1.00	0.61
Ammonia solution	NH ₃ ·xH ₂ O			10				90	0.10	0.10
AdBlue® Urea	<chem>NC(=O)N</chem>	-11	Decomp.		32.5			76.5	0.20	0.22
Solid urea	<chem>NC(=O)N</chem>	133	Decomp.		100				0.57	0.42
Ammonium carbamate (AC)	<chem>[NH4+][O-]C(=O)N</chem>		NH ₃ release already at RT			100			0.44	
Denoxium Urea + Ammonium formate (AF)	<chem>[NH4+][O-]C(=O)N</chem>	-26/-30	Decomp.		20		26	54	0.20	0.22
AdAmmine	Mg(NH ₂) ₂ Cl ₂		Stepwise NH ₃ release	52					0.52	0.62

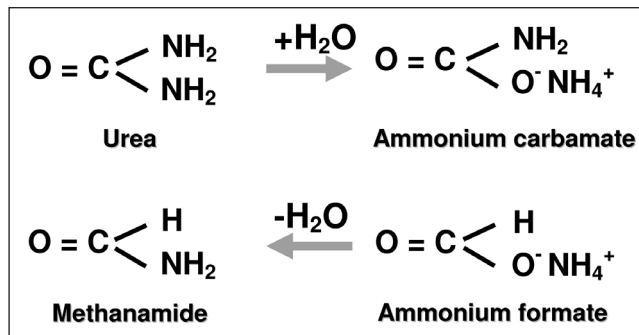


Abbildung 3:
Chemische Verwandtschaft verschiedener Ammoniak-Speichersubstanzen. Harnstoff entsteht durch Wasserabspaltung aus Ammoniumcarbamate und Methanamid aus Ammoniumformiat.

Figure 3:
Chemical relationship between different ammonia storage compounds. Urea is formed from ammonium carbamate and methanamide from ammonium formate by dehydration.

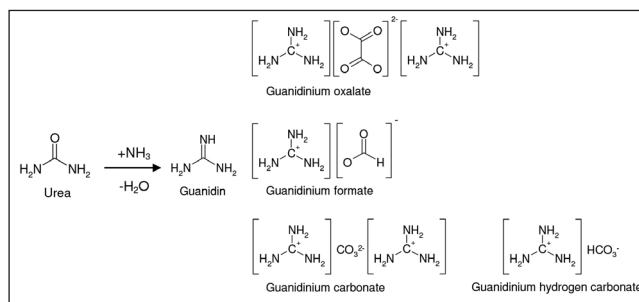
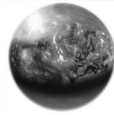


Abbildung 4:
Verwandtschaft von Harnstoff und Guanidin. Struktur von Guanidiniumderivaten, die im Labor als Ammoniakspeichersubstanzen für den SCR-Prozess getestet wurden.

Figure 4:
Relationship between urea and guanidin. Structure of guanidinium derivatives, which have been tested as ammonia storage compounds for the SCR process in the laboratory.



schaften der neuen Reduktionsmittel AdAmide und GuFo mit denen von AdBlue® verglichen.

1.2 Chemie der AdBlue®-Zersetzung

Vor der Einführung neuer SCR-Reduktionsmittel muss zunächst geklärt werden, wie sich diese chemisch bei der Zersetzung im Abgasnachbehandlungssystem, insbesondere auf den Katalysatoren, verhalten. Für das auf dem Markt eingeführte AdBlue® wurden die bei der Zersetzung ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgänge bereits untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier kurz zusammengefasst.

Nach der Eindüsung von AdBlue® verdampft zunächst einmal das Wasser und es bildet sich flüssiger Harnstoff, der, statt zu verdampfen, zu Ammoniak und Isocyanäure thermolysiert, da molekularer Harnstoff in der Gasphase spontan zerfällt (Abbildung 5). Kleine Tropfengrößen und lange Verweilzeiten begünstigen diesen Prozess sehr stark [2,15,18,19], wohingegen große Tropfen und kurze Verweilzeiten zu einer langsamen Zersetzung führen. In diesem Fall treten lokal hohe Konzentrationen der hochreaktiven Isocyanäure in der Gasphase oder sogar in kondensierter Phase auf, die dann zu unerwünschten höhermolekularen Feststoffen abreagieren kann [8]. Bei richtiger Reaktionsführung hydrolysiert die entstandene Isocyanäure aber in einem zweiten Schritt quantitativ zu Ammoniak und Kohlendioxid (Abbildung 5). Diese Reaktion wird durch eine breite Palette von Heterogenkatalysatoren beschleunigt, wobei sich Titandioxid als aktivste Substanz herausgestellt hat [15,20-24]. Obwohl die beschriebenen Prozesse in jedem SCR-System ablaufen, hat sich die Verwendung eines mit Titan-dioxid beschichteten Mischers bzw. Verdampfers als vorteilhaft herausgestellt, auf dem die AdBlue®-Tröpfchen zerkleinert werden, die Thermolyse unterstützt und die entstandene Isocyanäure hydrolysiert wird.

Aus thermodynamischen Rechnungen kann man entnehmen, dass der Energieaufwand für die Verdampfung des Wassers den bei weitem größten Teil des Gesamtenergiebedarfs der AdBlue®-Zersetzung ausmacht und dass diese Aussage auch auf andere Reduktionsmittel übertragbar ist [25]. Deshalb sind wasserarme Reduktionsmittel nicht nur wegen der Vermeidung eines unnötigen Zusatzgewichts sondern auch aus energetischen Überlegungen im Vorteil.

Grundsätzlich kann die Bildung des Reduktionsmittels NH₃ im Abgasstrom oder in einem externen Zersetzungsreaktor erfolgen, wobei der externe Generator die Vorteile hat, höhere Verweilzeiten zu bieten und die Temperatur frei

Tabelle 2:
Neue Ammoniak-Speichersubstanzen im Vergleich zu Harnstoff.
Table 2:
Comparison of new ammonia storage compounds with urea.

Ammonia precursor compound	Melting point [°C]	Boiling point [°C]	Composition [wt.-%]			NH ₃ content		
			Urea	GuFo	Ad-amide	H ₂ O [kg/kg]	[kg/L]	
AdBlue® Urea	-11	Decomp.	32.5			67.5	0.20	0.22
Methanamide (AdAmide)	-28	210			80	20	0.30	0.33
Guanidinium formate (GuFo)	≈ -30	≈ 100		60		40	0.29	0.32

1.2 Chemistry of AdBlue® decomposition

Before new SCR reducing agents are introduced into the market, the decomposition reactions in the exhaust system, especially on the catalyst, must be investigated and understood. For the established AdBlue® the physico-chemical processes during the decomposition have already been studied. The most important results are summarized here.

After the injection of AdBlue® the water evaporates first and liquid urea is generated, which thermolyses to ammonia and isocyanic acid. The urea does not evaporate, because molecular urea decomposes instantaneously in the gas phase (Figure 5). The decomposition reactions are favoured by small droplet sizes and long residence times [2,15,18,19], whereas large droplets and short residence times result in a slow decomposition. In this case high local concentrations of the reactive intermediate isocyanic acid appear in the gas phase or even in the condensed phase, which reacts to high-molecular deposits [8]. However, if the process is properly designed, the primarily produced isocyanic acid hydrolyses smoothly to ammonia and carbon dioxide (Figure 5). This reaction is catalysed by a broad range of heterogeneous catalysts, among which titanium dioxide proved to be the most active one [15,20-24]. Although the mentioned processes take place in every SCR system, the application of mixers or evaporators, coated with titanium dioxide, is advantageous, because

the AdBlue® droplets are broken up and urea thermolysis and isocyanic acid hydrolysis are accelerated.

From thermodynamic calculations it was concluded that the main part of the total energy demand for AdBlue® decomposition is needed for the evaporation of the water and that this holds also for other reducing agents [25]. In general, reducing agents with low water contents are favourable not only due to

the avoidance of extra weight but also due to energetic considerations.

Basically, the production of ammonia can be carried out in the main exhaust flow or in an external decomposition reactor, whereas the external reactor has the advantages of longer residence times and a free choice of the reaction temperature. Due to these features ammonia can be provided independent of the exhaust temperature. A disadvantage of the external operation mode is the additional heat which has to be supplied for operation.

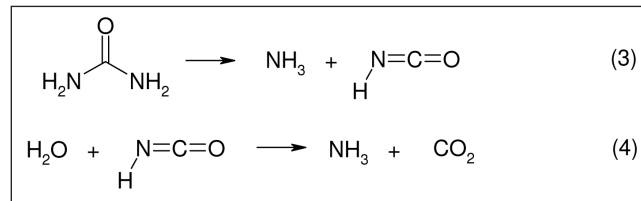
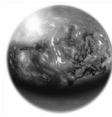


Abbildung 5:
Chemie der Harnstoff-Zersetzung im SCR-System: Thermolyse des Harnstoffs zu Ammoniak und Isocyanäure und Hydrolyse der Isocyanäure zu Ammoniak und Kohlendioxid.

Figure 5:
Chemistry of the urea decomposition in the SCR system: thermolysis of urea to ammonia and isocyanic acid and hydrolysis of isocyanic acid to ammonia and carbon dioxide.



wählen zu können. So kann NH_3 unabhängig von der Abgastemperatur zur Verfügung gestellt werden. Ein Nachteil der externen Fahrweise ist der Energiebedarf für eine Zusatzheizung [15].

1.3 Zielsetzung

In dem vorliegenden Beitrag werden als neue, potenzielle SCR-Reduktionsmittel Methanamid (80%ige Lösung = AdAmide) und Guanidiniumformiat (GuFo) vorgestellt, deren Zersetzungseigenschaften in sondierenden Labor- und z.T. auch Technikumsexperimenten untersucht wurden. Zusätzlich wurde Ammoniumformiat in den Vergleich mit aufgenommen, das bereits in den neunziger Jahren ein erstes Mal als SCR-Reduktionsmittel diskutiert wurde und seit 2003 als Bestandteil von Denoxium neue Aktualität gewonnen hat.

2 Experimentelles

Für die Modellgasuntersuchungen wurden selbst hergestellte (PSI) Eisen-Zeolith- und $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -Katalysatoren eingesetzt [26,27]. Beide sind in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften vergleichbar mit kommerziell angebotenen Katalysatoren. In Tabelle 3 sind die Spezifikationen der Katalysatoren zusammengestellt. Neben der chemischen Zusammensetzung der Aktivkomponenten unterscheiden sich die beiden Katalysatortypen vor allem in der Porenstruktur. Der Fe-ZSM5-Katalysator weist – wie für einen Zeolith typisch – sehr viele Mikroporen auf und besitzt dadurch eine große spezifische Oberfläche im Bereich von $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Katalysatoren wurden mit Modellgasen in einer Apparatur vermessen, die im Wesentlichen aus einem beheizten Quarzreaktor mit Vormischstrecke besteht, in die die beschichteten Module Bypass-frei eingesetzt wurden. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Modellgasversuche bei einer GHSV von $52'000 \text{ h}^{-1}$ mit folgendem Basisgasgemisch durchgeführt: 10% Sauerstoff, 5% Wasser, Rest Stickstoff. Die SCR-Versuche wurden üblicherweise mit 1000 ppm NO_x (1000 ppm NO oder $500 \text{ ppm NO} + 500 \text{ ppm NO}_2$) und variablen Mengen Reduktionsmittel durchgeführt. Die Gase wurden mit Massenflussreglern dosiert, das Wasser über einen Flüssigkeitsmassenregler mit anschließendem Verdampfer. Alle Zuleitungen zum und vom Reaktor und die Messgasförderpumpe wurden auf 175 °C beheizt. Für Details der Messanlage siehe [28].

Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer Modell Nexus der Firma Thermo Nicolet, ausgestattet mit einer auf 180 °C beheizbaren, kompakten (250 ml) Gasmesszelle mit 2 m freier Weglänge bei einer spektralen Auflösung von 0.5 cm^{-1} . Eine selbst entwickelte Multikomponenten-Methode erlaubt die Quantifizierung von NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , H_2O , CO , CO_2 , Salpetersäure (HNO_3), Ameisensäure (HCOOH), Formaldehyd (H_2CO), Methanamid (HCONH_2) und Cyan-

1.3 Objective

In the present study methanamide (80% solution = AdAmide) and guanidinium formate (GuFo) are proposed as new potential SCR reducing agents, whose decomposition properties were investigated in first laboratory and pilot plant experiments. Ammonium formate was included in the study, because it was first discussed as an SCR reducing agent in the nineties and appeared again as component of Denoxium in 2003.

2 Experimental

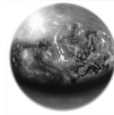
For the model gas investigations self-made (PSI) iron zeolite and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalysts were used [26,27]. The composition and properties of both samples are comparable to commercial available catalysts. Table 3 shows the specifications of the catalysts. Beside the chemical composition of the active component the two catalysts differ mainly in the pore structure. The Fe-ZSM5 catalyst shows many micropores and has a large specific surface area of about $250 \text{ m}^2/\text{g}$, which is characteristic for zeolites.

The catalysts were examined in a model gas apparatus which basically consists of a heated quartz reactor with a gas premixing zone. The coated modules were inserted into the reactor without any bypass. In general, the model gas experiments were operated at a GHSV of $52'000 \text{ h}^{-1}$ with 10% oxygen, 5% water and nitrogen as carrier gas, when not stated differently. The measurements of the SCR performance were usually carried out with 1000 ppm NO_x (1000 ppm NO or $500 \text{ ppm NO} + 500 \text{ ppm NO}_2$) and variable amounts of reducing agent. The gases were dosed by mass flow controllers and water by a fluid mass controller via an evaporator. All feed lines from and to the reactor were heated to 175 °C . For further details see [28].

Analysis of the gaseous reaction products were carried out at 180 °C with a FTIR spectrometer, Model Nexus, from Thermo Nicolet, equipped with a low-volume gas measuring cell with 2 m path length, at a resolution of 0.5 cm^{-1} . A self-developed multi-component method allows to quantify NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , H_2O , CO , CO_2 , nitric acid (HNO_3), formic acid (HCOOH), formaldehyde (H_2CO), methanamide (HCONH_2) and hydrocyanic acid (HCN) with an accuracy of ca. 1% and a detection limit of 1 ppm .

Tabelle 3:
Katalysatorspezifikationen
Table 3:
Catalyst specifications

Katalysatorbezeichnung	PSI-VDT52	PSI-Fe-ZSM5
Typ:	Schichtkatalysator	Schichtkatalysator
Träger:	Cordierit	Cordierit
Aktivmasse:	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$	Fe-ZSM5
Spez. Oberfläche (BET): [m^2/g]	50 - 60	250
Monolithparameter:		
Zelldichte: [Zellen/ inch^2]	400	400
Anzahl Zellen:	9 x 13	9 x 13
Länge: [mm]	39	39
Volumen: [cm^3]	7.7	7.7
Aktive Masse: [g]	1.23	0.90
Beladung [g/l]	160	120



wasserstoff (HCN) mit einer Genauigkeit von ca. 1% und einer Nachweisgrenze von ca. 1 ppm.

2.1 Ammoniumformiat

Die Dosierung von Ammoniumformiat-Lösung kann im Labormaßstab durch eine Dosierung von Ammoniak und Ameisensäure ersetzt werden, da Ammoniumformiat im Abgasstrom nach (5) praktisch vollständig dissoziiert vorliegt:



Als Reduktionsmittel wurden deshalb 0-1200 ppm NH_3 + Ameisensäure im konstanten Verhältnis von 1:1 dosiert. Für die Dosierung der Ameisensäure wurde mit einem Massenflussregler ein Stickstoffstrom (0-19l N/h) durch zwei in Serie geschaltete Waschflaschen mit Ameisensäure geleitet und dem Hauptmodellgasstrom zugeführt.

2.2 Methanamid

Methanamid (puriss. p.a., >99.5%, Fluka) wurde im Labormaßstab mit Hilfe einer Waschflasche dosiert, deren Temperatur so eingestellt wurde, dass eine Konzentration von 1000 ppm im Gasstrom (0.40 Nm^3/h ; 10% O_2 und 5% H_2O in N_2) erreicht wurde.

2.3 Guanidiniumformiat als SCR-Reduktionsmittel

Guanidiniumformiat, -oxalat und -carbonat wurden als Feststoffe bzw. wässrige Lösungen von den Firmen AlzChem Trostberg GmbH und Nigu Chemie GmbH zur Verfügung gestellt. Guanidiniumhydrogencarbonat wurde durch Einleiten von CO_2 in eine Guanidiniumcarbonat-Lösung hergestellt.

Die Versuche wurden in einem senkrecht stehenden Quarzreaktor mit einem Innendurchmesser von 28 mm durchgeführt. Das Modellgas (0.45 Nm^3/h , 10% O_2 und 5% H_2O in N_2) strömte von oben in den Reaktor und wurde in einer 20 cm langen Vorwärmstrecke auf die Solltemperatur gebracht. Im Anschluss an die Vorwärmstrecke befanden sich die Katalysatormodule (3 oder 5 Monolithscheiben mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Höhe von je 12 mm).

Bei diesen Versuchen kam neben dem oben beschriebenen Fe-ZSM5-Katalysator noch ein TiO_2 -Katalysator zum Einsatz, der durch Beschichtung eines 400 cpsi Cordieritmonolithen mit TiO_2 (DT51 von Millenium Chemicals) gewonnen wurde (Beladung: 125 g/l). Zusätzlich wurde noch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 und ein mit Lanthanoxid dotiertes TiO_2 (DT57 von Millenium Chemicals) getestet.

In einer ersten Versuchsreihe für Versuche bis 350 °C wurden 18%ige Guanidiniumformiat-Lösung und 15%ige Harnstoff-Lösung (jeweils 3.5 g/h) als Vergleichssubstanz mit einer einfachen Zweistoffdüse in 2.5 cm Abstand von der Katalysatoroberfläche eingedüst. Die einzelnen Monolithscheiben waren leicht gegeneinander verdreht eingebaut, so dass ein möglichst hoher Tropfenabscheidegrad gewährleistet war. Die Dosierraten wurden so gewählt, dass sich bei vollständiger Hydrolyse eine NH_3 -Konzentration von 900 bis 1000 ppm im Modellgasstrom einstellte.

2.1 Ammonium formate

Ammonium formate can be substituted by dosage of ammonia and formic acid in the laboratory because ammonium formate is almost fully dissociated in the exhaust gas according to (5):



Thus, 0-1200 ppm of ammonia + formic acid were dosed as reducing agent at a fixed 1:1 ratio. Formic acid was dosed by feeding nitrogen with a mass flow controller (0-19l N/h) through two wash bottles filled with formic acid. The nitrogen gas flow saturated with formic acid was then combined with the main gas flow.

2.2 Methanamide

In the laboratory scale methanamide (puriss. p.a., >99.5%, Fluka) was dosed with a wash bottle, whose temperature was adjusted such that a concentration of 1000 ppm was reached in the gas flow (0.40 Nm^3/h ; 10% O_2 und 5% H_2O in N_2).

2.3 Guanidinium formate as reducing agent

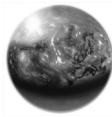
Guanidinium formate, oxalate and carbonate were provided by AlzChem Trostberg GmbH und Nigu Chemie GmbH as solids or aqueous solutions. Guanidinium hydrogen carbonate was produced by bubbling CO_2 through a guanidinium carbonate solution.

The experiments were carried out in an upright quartz reactor with an inner diameter of 28 mm. The model gas (0.45 Nm^3/h , 10% O_2 und 5% H_2O in N_2) was flowing from top of the reactor and was heated up in a 20 cm long pre-heating zone. The catalyst was composed of 3 or 5 monolithic discs with a diameter of 26 mm and a height of 12 mm.

Beside the Fe-ZSM5 catalyst described above, a TiO_2 catalyst was used that was produced by coating a 400 cpsi cordierite monolith with TiO_2 (DT51 Millenium Chemicals; loading 125 g/l). For selected experiments $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 and TiO_2 doped with lanthanum oxide (DT57 von Millenium Chemicals) were used.

In a first set of experiments up to 350 °C 18% guanidinium formate solution and 15% urea solution (3.5 g/h each) as reference substance were dosed with a two fluid nozzle in 2.5 cm distance from the catalyst entrance. The monolithic discs were installed out of phase to ensure quantitative capture of the reducing agent droplets. The dosing rates were chosen such that an NH_3 concentration of 900 to 1000 ppm was reached in the model gas flow for total hydrolysis.

For the experiments with catalyst temperatures up to 450 °C the sample solution was added dropwise through a thin Teflon capillary (< ca. 0.2 mm) in 25 cm distance from the catalyst surface. It was tried to distribute the solution evenly over the catalyst frontal area. The droplet size was about 3-4 μl .



Für die Versuche mit Katalysatortemperaturen bis 450 °C erfolgte die Zugabe der Probelösung durch Zutropfen aus einer sehr dünn ausgezogenen Teflonkapillare (< ca. 0,2 mm) in 25 cm Abstand zur Katalysatoroberfläche. Das Eintropfen erfolgte gleichmäßig verteilt über die Katalysatoreintrittsfläche. Die Tröpfchengröße betrug 3-4 µl.

3 Resultate

3.1 Ammoniumformiat als SCR-Reduktionsmittel

Über V_2O_5/WO_3-TiO_2 wurde die NO_x -Reduktion im NO-SCR (1) und NO/NO_2 -SCR (2) durch die Ameisensäure kaum beeinflusst, die sich bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zu über 95% zu CO zersetzte.



Dabei wurde pro reduziertem Mol NO annähernd ein Mol CO in einer thermodynamisch stark bevorzugten Reaktion freigesetzt. In einem Dieselfahrzeug bedeutet das eine Erhöhung der CO-Emission um 0.6 g/kWh für die Reduktion von 1 g NO_x /kWh. Neben CO fanden sich auch immer kleinere Mengen von CO_2 , die entweder direkt durch Oxidation von Ameisensäure mit Sauerstoff oder bei der nachträglichen Oxidation von CO entstehen können. Unterhalb von 300 °C trat zunehmend Ameisensäureschlupf auf. Bei 250 °C waren es im NO-SCR bereits rund 30 ppm, bei 200 °C 130 ppm. Bei NO/NO_2 -SCR stiegen die Ameisensäureemissionen aber bei 200 °C entsprechend der hohen möglichen NO_x -Konvertierung und der damit verbundenen hohen Dosierrate auf beinahe 500 ppm an.

Bei massiver Reduktionsmittel-Überdosierung bildete sich während der SCR-Reaktion zwischen 150 und 250 °C zusätzlich Methanamid durch Dehydratisierung von Ammoniumformiat:



Zwischen 250 °C und 350 °C wurde zudem in Spuren HCN gefunden, das sich offenbar durch Dehydratisierung aus Methanamid gebildet hatte:



Diese Dehydratisierung ist bei tiefen Temperaturen (150 °C) endergonisch, d.h. Methanamid wird unter diesen Bedingungen nicht zu HCN konvertiert, was mit den gemessenen Emissionen übereinstimmt. Bei mittleren Temperaturen mit den freien Enthalpien um Null ist die Reaktion am stärksten gemäß Massenwirkungsgesetz durch die Reaktionsführung zu beeinflussen. So sollte mit Wasserüberschuss das Gleichgewicht in Richtung des Methanamids verschoben sein und die HCN-Bildung zurückgedrängt werden. Bei hohen Temperaturen hingegen läuft die HCN-Bildung durch Dehydratisierung des Methanamids bevorzugt ab.

Oberhalb 300 °C bis 350 °C wurde die NO_x -Reduktion bei NO-SCR über Fe-ZSM5 durch die Ameisensäure nur schwach beeinflusst. Allerdings gingen die NO_x -Reduktionsraten auf dem Fe-ZSM5-Katalysator unterhalb von 300 °C bei Anwesenheit von Ameisensäure deutlich

3 Results

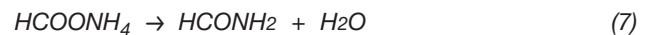
3.1 Ammonium formate as SCR reducing agent

NO_x reduction in NO SCR and NO/NO_2 SCR over V_2O_5/WO_3-TiO_2 was hardly affected by formic acid, which decomposed to more than 95% to CO above 300 °C.

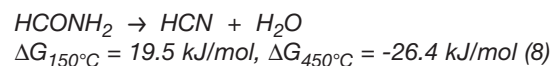


Almost 1 mol CO was produced per mol of reduced NO due to this thermodynamically strongly favoured reaction. This means for a diesel vehicle that the CO emissions increase by about 0.6 g/kWh for the reduction of 1g NO_x /kWh. Beside CO smaller amounts of CO_2 were always found, which were formed by direct oxidation of formic acid with oxygen or the subsequent oxidation of CO. Below 300 °C an increasing slip of formic acid was observed. At 250 °C 30 ppm slip was found and at 200 °C 130 ppm. For NO/NO_2 SCR the formic acid emissions increased up to 500 ppm at 200 °C because of the high NO_x conversions and the associated high dosing rates.

For massive overdosage of the reducing agent methanamide was additionally generated by dehydration of ammonium formate during the SCR reaction at 150 °C to 250 °C.



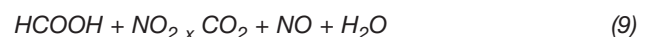
Furthermore traces of HCN were found between 250 °C and 350°C due to dehydration of methanamide:



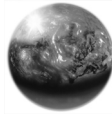
At low temperatures (150 °C) this dehydration is strongly endergonic, i. e. methanamide is not converted to HCN at these conditions, which is in agreement with the measured emissions. At medium temperatures with enthalpies around zero the reaction can be influenced most efficiently according to the law of mass action. With water in excess the equilibrium should be shifted towards methanamide and the generation of HCN should be suppressed. In return, however, the formation of HCN is favoured at high temperatures by the dehydration of methanamide.

Over Fe-ZSM5 the NO_x reduction in NO SCR was only weakly influenced by formic acid above 300 °C to 350 °C. But the NO_x conversion strongly decreased below 300 °C and the formic acid slip rose considerably (Figure 6).

During NO/NO_2 SCR the formic acid caused a significant decrease of the $DeNO_x$ values below 250 °C due to the oxidation of formic acid by NO_2 :

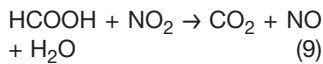


This part of the NO_2 , which was converted to NO by



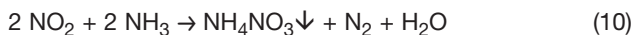
zurück und der Ameisensäureschlupf nahm beträchtlich zu (Abbildung 6).

Bei NO/NO₂-SCR nahmen die DeNO_x-Werte unterhalb von 250 °C durch die Ameisensäure deutlich ab. Es zeigte sich, dass dieser Aktivitätsverlust durch die Oxidation der Ameisensäure durch NO₂ zu CO₂ zu erklären ist:



Der so umgesetzte NO₂-Anteil stand dann nicht mehr für die schnelle NO/NO₂-SCR-Reaktion zur Verfügung, sondern nur noch für die deutlich langsamere NO-SCR-Reaktion. Mit steigender Temperatur nahm die NO/NO₂-SCR-Rate schneller zu als die Oxidationsrate der Ameisensäure, so dass diese Reaktion oberhalb von 250 °C praktisch keine Rolle mehr spielte.

Eine genaue Analyse der Massenbilanz zeigt, dass bei 200 °C bereits die Ablagerung von Ammoniumnitrat und die Kondensation von Ammoniumformiat auf dem Katalysator eine Rolle spielte. Dadurch wurde die Aktivität des Katalysators zusätzlich zu dem oben beschriebenen Verbrauch von NO₂ weiter herabgesetzt:



Deshalb wurden die auf den Katalysatoren gespeicherten Verbindungen in einem Temperatur-programmierten Desorptionsexperiment (TPD) analysiert. Dazu wurden sowohl der V₂O₅/WO₃-TiO₂- als auch der Fe-ZSM5-Katalysator bei 200 °C bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes mit NO/NO₂-SCR bei α = 1.0 betrieben. Dann wurde die Dosierung von NO_x, NH₃ und Ameisensäure abgestellt und zunächst isotherm bei 200 °C die schwach auf dem Katalysator adsorbierten Spezies desorbiert. Beim anschließenden Aufheizen auf 500 °C wurden schließlich auch die stärker adsorbierten Komponenten desorbiert.

Auf dem V₂O₅/WO₃-TiO₂-Katalysator ging nach dem Dosierstopp die Ameisensäurekonzentration nach einer kurzen Spitze sehr schnell und die Ammoniakkonzentration wegen der stärkeren Adsorption deutlich langsamer zurück. Vermutlich war die Ameisensäure nur sehr schwach als Ammoniumformiat auf dem V₂O₅/WO₃-TiO₂-Katalysator adsorbiert und desorbierte in sehr kurzer Zeit vollständig. Während der Aufheizphase wurde schließlich nur noch Ammoniak freigesetzt.

Der Fe-ZSM5-Katalysator speicherte unter den gleichen Bedingungen rund 10 mal mehr Ammoniak und Ameisensäure als der V₂O₅/WO₃-TiO₂-Katalysator (Abbildung 7). Innerhalb von 20 min ließ sich der größte Teil der Ameisensäure desorbieren. Während des Aufheizens desorbierten neben sehr viel Ammoniak je ca. 150 ppm CO und HCN und Spuren von CO₂ und Ameisensäure. HCN bildete sich wahrscheinlich erst beim Aufheizen aus

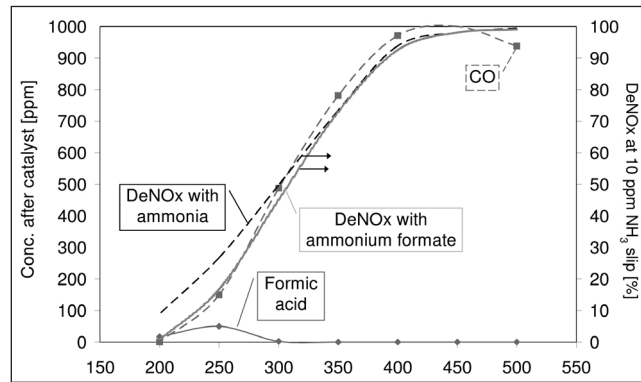
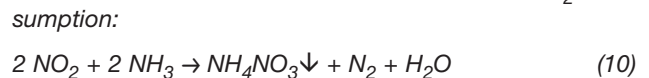


Abbildung 6:
NO-SCR mit Ammoniumformiat über Fe-ZSM5. Modellgas-Untersuchungen mit 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO und 0-1200 ppm NO + Ameisensäure (1:1) in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

Figure 6:
NO SCR with ammonium formate over Fe-ZSM5. Model gas investigations with 10% O₂, 5% H₂O, 1000 ppm NO and 0-1200 ppm NO + formic acid (1:1) in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

reaction (9), was missing for the NO/NO₂ SCR reaction (2) and was consumed in the much slower NO SCR (1) reaction. With rising temperatures the NO/NO₂ SCR reaction rate increased much faster than the oxidation rate for formic acid, so that this reaction did not play a role above 250 °C.

A detailed analysis of the mass balance revealed that deposition of ammonium nitrate (10) and condensation of ammonium formate was significant on the catalyst already at 200 °C. These deposits decreased the catalyst activity in addition to the above mentioned NO₂ consumption:

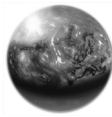


The compounds stored on the catalyst were, therefore, analyzed with a temperature programmed desorption experiment (TPD). First, the NO/NO₂ SCR reaction was performed at α = 1.0 and 200 °C for both the V₂O₅/WO₃-TiO₂ and the Fe-ZSM5 catalyst. Then, the NO_x, NH₃ and formic acid dosage was stopped and the weakly adsorbed species were isothermally desorbed at 200 °C. The strongly adsorbed components were also desorbed in the following heating phase up to 500 °C.

After stopping the NO/NO₂ SCR reaction over V₂O₅/WO₃-TiO₂ the formic acid concentration dropped after a short peak and the ammonia concentration decreased much more slowly due to its much stronger adsorption. Formic acid was probably only weakly adsorbed on the V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalyst as ammonium formate and desorbed completely within very short time. Thus, only ammonia was released in the final heating phase.

The Fe-ZSM5 catalyst stored about 10 times more ammonia and formic acid compared to the V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalyst under the same conditions (Figure 7). Almost all formic acid could be desorbed by purging with nitrogen at constant temperature within the first 20 min. During the heating phase about 150 ppm CO and HCN desorbed beside huge amounts of ammonia and traces of CO₂ and formic acid. HCN was likely formed during heating from ammonium formate and methanamide. The desorption of nearly equimolar amounts of ammonia and HNO₃ points to the formation of ammonium nitrate on the surface of the Fe-ZSM5 catalyst. The observed deactivation of the catalyst is not surprising in view of the huge amounts of products stored on the catalyst surface (about 80 mg/g in total).

It was investigated in additional experiments, if the problematic emissions can be oxidized on a downstream slip catalyst. For this purpose a V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts was doped with 200 g/ft³ Pt and used at a space velocity of 150'000 h⁻¹. CO and formic acid were, indeed, completely oxidized to CO₂ above 200 °C. About 90% of the methanamide was converted and the same reaction pro-



Ammoniumformiat oder Methanamid. Die Desorption von nahezu äquimolaren Mengen von Ammoniak und HNO_3 deutet auf einen Ammoniumnitratbelag auf dem Fe-ZSM5-Katalysator. Bei der Belegung der Katalysatoroberfläche mit einer so großen Menge an Auslagerungsprodukten (total rund 80 mg/g) ist es nicht erstaunlich, dass der Katalysator dadurch deaktiviert wurde.

In Zusatzversuchen wurde untersucht, ob sich die problematischen Emissionen auf einem nachgeschalteten Schlupf-Katalysator oxidieren lassen. Als Testkatalysator wurde ein $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -SCR-Katalysator mit 200 g/ft³ Pt dotiert und bei einer Raumgeschwindigkeit von 150'000 h⁻¹ eingesetzt. Es konnte festgestellt werden, dass CO und Ameisensäure bei Katalysatortemperaturen oberhalb 200 °C vollständig zu CO_2 oxidiert wurden. Methanamid wurde über dem Katalysator zu rund 90% umgesetzt und bildete praktisch die gleichen Reaktionsprodukte wie Ammoniak über einem Pt-Katalysator. Das heißt, dass das Methanamid überwiegend zu Ameisensäure und Ammoniak hydrolysierte. Anschließend wurde die Ameisensäure oxidiert, so dass nur Ammoniak zurückblieb.

Der Einsatz des Schlupf-Katalysators zeigte aber auch ein grundsätzliches Problem: Bei sehr hoch Pt-haltigen Katalysatoren (200 g/ft³), die auch bei Temperaturen unterhalb von 250 °C und bei praktikablen Raumgeschwindigkeiten aktiv sind, ist die Produktselektivität zu N_2 nicht gewährleistet. So wird Ammoniak bei hohen Temperaturen (> 300 °C) vorwiegend zu NO_x und im mittleren Temperaturbereich (200 bis 300 °C) zu Distickstoffoxid (N_2O) statt zu N_2 oxidiert. Besonders hohe N_2O -Bildungsraten ergeben sich, wenn NH_3 mit NO auf Pt-Katalysatoren reagiert. Höhere N_2 -Selektivitäten werden erst im Bereich mit bescheidenen NH_3 -Umsätzen erreicht.

3.2 Methanamid als SCR-Reduktionsmittel

Methanamid sollte sich gemäß Gleichung (11) mit Wasser zu Ammoniak und Ameisensäure umsetzen lassen:



Berechnungen der freien Enthalpie zeigen aber bei äquimolarem Umsatz von Methanamid und Wasser, dass diese Reaktion bei 150 °C mit $\Delta G = 2.175$ kJ/mol leicht endergonisch ist. Erst ab 450 °C wird die Reaktion exergonisch und das thermodynamische Gleichgewicht liegt dann auf Seite der Reaktionsprodukte Ammoniak und Ameisensäure. Der nur schwach positive Wert für die freie Enthalpie unterhalb von 450 °C bedeutet aber auch, dass sich die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts leicht über die Konzentrationen der Reaktanden nach dem Massenwirkungsgesetz beeinflussen lässt. Unter Berücksichtigung realistischer Reaktandenkonzentrationen, d.h.

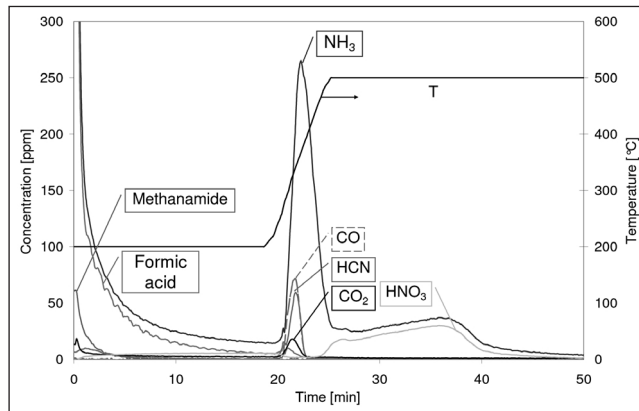


Abbildung 7:
Temperatur-programmierte Desorption nach NO/NO_2 -SCR mit Ammoniumformiat über Fe-ZSM5.
Figure 7:
Temperature programmed desorption after NO/NO_2 SCR with ammonium formate over Fe-ZSM5.

ducts were observed as for ammonia over the platinum catalyst. The methanamide was hydrolysed to formic acid and ammonia and the formic acid was easily oxidized to CO_2 over the platinum.

The test of the slip catalyst revealed a basic phenomenon: oxidation catalysts with high platinum loading, which are active below 250 °C and at practicable space velocities, show bad product selectivities with respect to nitrogen. That means that ammonia is oxidized mainly to NO_x at high temperatures (> 300 °C) and to N_2O at intermediate temperatures (200-300 °C). The rates of N_2O formation are especially high, if ammonia **and** NO are fed over platinum catalysts. Higher nitrogen selectivities are reached only if low ammonia conversions are chosen.

3.2 Methanamide as SCR reducing agent

Methanamide should be converted with water to ammonia and formic acid according to reaction (11):



However, calculations of the free enthalpie show that the reaction of equimolar amounts of methanamide and water is slightly endergonic at 150 °C with $\Delta G = 2.175$ kJ/mol. The reaction is becoming exergonic not until 450 °C, which means that the equilibrium is then on the product side. Due to the only slightly positive value for the free enthalpie below 450 °C, the thermodynamic equilibrium can be influenced by the concentration of the reactants due to the law of mass action. Applying realistic concentrations for methanamide (1000 ppm) and water (5%) in the thermodynamic calculations results in only 10 ppm unreacted methanamide already at 100 °C. For higher temperatures



1000 ppm Methanamid und 5% Wasser, ergeben die Berechnungen schon bei 100 °C nur noch ca. 10 ppm unhydrolysiertes Methanamid im Gleichgewicht. Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht dann vollständig auf Seite des Ammoniaks und der Ameisensäure.

Zunächst wurde versucht, Methanamid über einem V_2O_5/WO_3-TiO_2 -Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von $52'000\text{ h}^{-1}$ zu hydrolysieren, was den Bedingungen in einem SCR-System bei Eindüsung in den Hauptabgasstrom entsprechen würde. Es zeigte sich, dass Methanamid unterhalb von 250 °C nur unvollständig umgesetzt wurde und zudem noch Ameisensäure emittiert wurde. Bei Temperaturen über 250 °C hingegen wurde zwar kein Methanamid und keine Ameisensäure mehr beobachtet, dafür aber größere Mengen HCN. Auch unter SCR-Bedingungen, d.h. mit NO bzw. NO/NO₂ im Feedgasstrom, wurden nur unwesentliche Änderungen beobachtet.

TiO₂ erwies sich in dieser Hinsicht als wesentlich geeigneter. Es wurden bereits bei 200 °C hohe Methanamid-Umsätze zu Ammoniak und CO nach (11) und (6) beobachtet. HCN bildete sich in nennenswerten Mengen erst oberhalb von 400 °C (Abbildung 8).

Auch über Fe-ZSM5 zersetzte sich Methanamid deutlich leichter zu Ammoniak und CO als über V_2O_5/WO_3-TiO_2 . Ähnlich wie bei TiO₂ kann das Temperaturfenster zwischen 300 und 400 °C für die quantitative Ammoniak-erzeugung genutzt werden. Die zusätzliche Dosierung von NO (NO-SCR) brachte über den gesamten Temperaturbereich keine weitere Verbesserung der Methanamid-Zersetzung. Der Zusatz von NO und NO₂ (NO/NO₂-SCR) führte aber zu einer deutlichen Verminderung der Methanamid-Emissionen bei tiefen und der HCN-Bildung bei hohen Temperaturen (Abbildung 9).

In einem Zusatzversuch mit Pd-ZSM5 als Oxidationskatalysator wurde untersucht, ob man die HCN-Bildung mit einem stärker oxidierenden Austausch-Metall im Zeolith unterdrücken kann. Tatsächlich wurden keine HCN-Emissionen bei der Methanamid-Zersetzung über Pd-ZSM5 beobachtet. Dafür fanden sich aber N₂O, NO und NO₂, die sich aus dem primär erzeugten Ammoniak bilde-

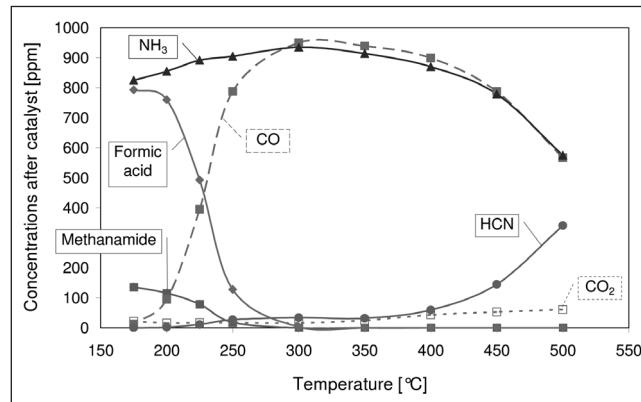


Abbildung 8:
Hydrolyse von Methanamid über TiO₂. Modellgas-Untersuchungen mit 10% O₂, 5% H₂O und 1000 ppm Methanamid in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.
Figure 8:
Hydrolysis of methanamide over TiO₂. Model gas investigations with 10% O₂, 5% H₂O and 1000 ppm methanamide in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

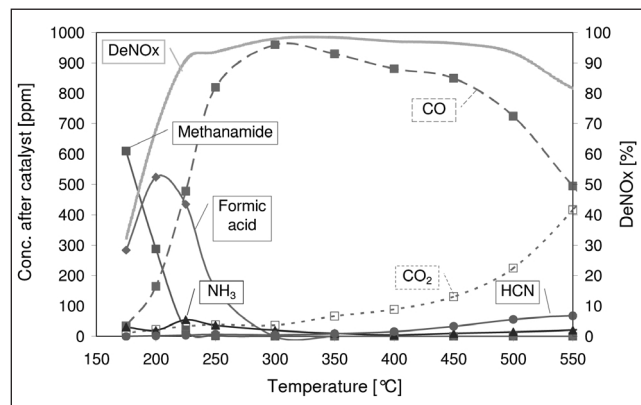


Abbildung 9:
NO/NO₂-SCR mit Methanamid über Fe-ZSM5. Modellgas-Untersuchungen mit 10% O₂, 5% H₂O, 500 ppm NO, 500 ppm NO₂ und 0-1200 ppm Methanamid in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.
Figure 9:
NO/NO₂ SCR with methanamide over Fe-ZSM5. Model gas investigations with 10% O₂, 5% H₂O, 500 ppm NO, 500 ppm NO₂ and 0-1200 ppm methanamide in N₂. GHSV = 52'000 h⁻¹.

the equilibrium is completely on the side of the products ammonia and formic acid.

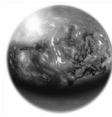
First it was tried to hydrolyse methanamide over a V_2O_5/WO_3-TiO_2 catalyst at a space velocity of $52'000\text{ h}^{-1}$, which is equivalent to the conditions for an injection into the main exhaust flow of an SCR system. It turned out that methanamide was not completely converted below 250 °C and that formic acid emissions were additionally observed. For temperatures above 250 °C methanamide and formic acid were indeed no longer detected, but larger amounts of HCN were found instead. Only small changes were observed under SCR conditions, i.e. with NO and NO/NO₂ in the feed gas.

In this respect TiO₂ proved to be much more suitable. High methanamide conversions to ammonia and CO were observed already at 200 °C. HCN was formed in appreciable amounts only above 400 °C (Figure 8).

Methanamide decomposed also much easier to ammonia and CO over Fe-ZSM5 than over V_2O_5/WO_3-TiO_2 . Similar to TiO₂ the temperature window between 300 and 400 °C can be used for the quantitative ammonia production. The additional dosa-

ge of NO (NO SCR) involved no further improvement of the methanamide decomposition over the entire temperature range. However, the addition of NO plus NO₂ (NO/NO₂ SCR) resulted in a significant reduction of the methanamide emissions at low temperatures and of the HCN emissions at high temperatures (Figure 9).

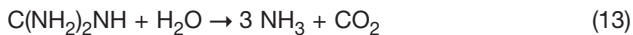
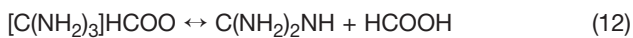
It was investigated in an additional experiment, if the HCN formation can be suppressed with Pd-ZSM5 as oxidation catalyst. In fact, no HCN emissions were observed during the methanamide decomposition over Pd-ZSM5. N₂O, NO and NO₂ were found instead, which were formed out of the primarily produced ammonia over the catalyst. It may be expected that an oxidation catalyst with optimized palladium loading oxidizes the HCN without affecting the ammonia.



ten. Es ist zu erwarten, dass sich mit einem Oxidationskatalysator bei optimierter Palladium-Beladung HCN oxidieren lässt, ohne dass der Ammoniak angegriffen wird.

3.3 Guanidiniumformiat als SCR-Reduktionsmittel

Auch Guanidiniumformiat (GuFo) sollte sich in einer zwei-stufigen Reaktion katalytisch unter Ammoniakbildung zersetzen lassen. Auch wenn die direkte Hydrolyse von GuFo analog zu Reaktion (11) wegen dessen hoher Stabilität schwierig zu realisieren ist, sollte eine quantitative Umsetzung möglich sein, wenn man annimmt, dass GuFo im Dissoziationsgleichgewicht (12) mit Guanidin ($C(NH_2)_2NH$) und Ameisensäure liegt, aus dem das Guanidin durch die wahrscheinlich glatt verlaufende Hydrolyse nach (13) entfernt werden kann.

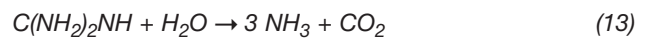


Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von GuFo und anderen Guanidiniumsalzen war die Eindüsung von wässrigen Lösungen im Labormaßstab unumgänglich. Da ein Downscaling von der realen Anwendung am Dieselmotor zur Laborapparatur für Flüssigkeiten problematisch ist, wurde zunächst Harnstofflösung als Referenzsubstanz und dann die Guanidiniumsalzlösungen eingedüst. So konnten zumindest erste qualitative Aussagen zur Eignung dieser neuen SCR-Reduktionsmittel getroffen werden.

Bei den ersten Versuchen ging es zunächst um die Eignung von GuFo als Reduktionsmittel beim Einsatz unter hohen Raumgeschwindigkeiten und mit Fe-ZSM5 als Katalysator, wie es für eine Anwendung im Hauptabgasstrom typisch wäre. Während sich die Harnstofflösung bei 300 °C und einer GHSV von ca. 22'000 h⁻¹ über Fe-ZSM5 ausreichend gut zersetzen ließ, fand sich bei der Dosierung von Guanidiniumformiat nach Katalysator erst ein Viertel der erwarteten Menge an CO₂ und Ammoniak. Als Nebenprodukte der Zersetzung von Guanidiniumformiat traten neben den auch mit Harnstoff gefundenen Spuren von HNCO je 80-100 ppm CO und Ameisensäure sowie 10-20 ppm Methanamid auf. Bei 350 °C Katalysatortemperatur war der Zersetzungsgrad etwas höher, betrug aber immer noch nur etwa 50%. Dafür fanden sich bei dieser Katalysatortemperatur auch Spuren von Blausäure (HCN) als die typischen Zersetzungs- und Reaktionsprodukte von Formiat oder Ameisensäure in ammoniakhaltigen Gasen. Nach dem Ausbau des Katalysators zeigte die Aufsprühfläche des ersten Katalysatormoduls eine leicht dunkle Verfärbung. Ablagerungen waren aber keine zu erkennen. Die gefundenen HNCO-Spuren waren ein Hinweis auf eine unvollständige Hydrolyse und damit auf ein etwas knapp dimensioniertes Katalysatorvolumen. Daher wurde die Anzahl der Katalysatormodule von drei auf fünf erhöht, was die Katalysatoren von 36 auf 60 mm verlängerte und die Raumgeschwindigkeit von 22'000 h⁻¹ auf 13'000 h⁻¹ verringerte. Auch bei den verringerten Raumgeschwindigkeiten konnte das Reduktionsmittel nicht vollständig zersetzt werden. Der Zersetzungsgrad des Guanidiniumformiates betrug bei 400 °C 93% und bei 450 °C 96%. Bei den verringerten Raumgeschwindigkeiten trat zudem das Problem auf, dass sich die Ammoniakoxidation mit Sauerstoff zu Stickstoff bemerkbar machte.

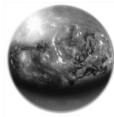
3.3 Guanidinium formate as SCR reducing agent

Guanidinium formate (GuFo) should be catalytically decomposable in a two-step reaction under ammonia formation. Due to the high stability of GuFo its direct hydrolysis in analogy to reaction (11) is difficult. A quantitative conversion should nevertheless be possible, if a dissociation equilibrium of GuFo with guanidine ($C(NH_2)_2NH$) and formic acid is presumed (12), from which guanidine is removed by smooth hydrolysis according to reaction (13).



For investigation of the decomposition behaviour of GuFo and other guanidine salts an injection system for aqueous solutions had to be realized in the lab-scale. Since downscaling from the diesel engine to the laboratory apparatus is problematic for liquids, urea solution was used as reference substance, which was compared with the guanidinium salt solutions. With this approach at least qualitative statements were possible on the suitability of the new SCR reducing agents.

In the first experiments the applicability of GuFo was tested under high space velocities and with Fe-ZSM5 as catalyst, as it is typical for the injection in the main exhaust flow. Whereas urea solution could be decomposed over Fe-ZSM5 at 300 °C and a GHSV of 22'000 h⁻¹, only one-fourths of the expected amount of CO₂ and ammonia was found after the catalyst, when guanidinium formate was dosed. 80-100 ppm CO and formic acid as well as 10-20 ppm methanamide were found as side-products of the guanidinium formate decomposition. Traces of HNCO were found for both urea and guanidinium formate. The decomposition degree of guanidinium formate was somewhat higher at 350 °C, but still not more than 50% and traces of HCN was found in addition. CO, formic acid, methanamide and HCN are the typical decomposition products of formate or formic acid in ammonia containing gases. After dismantling the catalyst the frontal area of the first module showed a slightly dark discolouration, but no deposits could be found. The found traces of HNCO point to an incomplete hydrolysis and also to a too tightly designed catalyst volume. In the following experiments the number of catalyst modules was increased from three to five, which lengthened the catalyst from 36 to 60 mm and reduced the space velocity from 22'000 to 13'000 h⁻¹. Even for the lowered space velocity the reducing agent was not completely decomposed. At 400 °C 93% of the guanidinium formate was converted and at 450 °C 96%. In addition to this problem the oxidation of ammonia by oxygen to nitrogen started to get noticeable at this low space velocity. At 450 °C ammonia oxidation reduced the ammonia yield from 96% to 71%. Ammonia oxidation is known from the urea SCR process, but it starts to be effective at higher temperatures due to the higher space velocities applied.



Diese ist zwar auch aus dem SCR-Prozess bekannt, wirkt sich aber bei den dort herrschenden hohen Raumgeschwindigkeiten erst bei höheren Temperaturen aus. Bei 450 °C verminderte die Ammoniakoxidation mit Sauerstoff die Ammoniakausbeute von 96% auf 71%.

Die schlechten Resultate der Zersetzungsversuche mit Guanidiniumformiat auf Fe-ZSM5 lassen sich verstehen, wenn man die sehr hohe Brønsted-Azidität der Zeolith-Katalysatoren berücksichtigt. Das Guanidin wird vermutlich als Guanidinium-Kation auf dem Zeolith stabilisiert und dadurch gegenüber Hydrolyse resistenter. Deshalb wurde in einer weiteren Versuchsreihe das nur schwach saure TiO₂ als Katalysator eingesetzt, auf dem eine solche Stabilisierung nicht zu erwarten ist. Erwartungsgemäß ließ sich Guanidiniumformiat auf TiO₂ sehr gut zersetzen, allerdings nur bei einer Raumgeschwindigkeit von deutlich unter 10'000 h⁻¹, die in der Praxis in einem Nebenstromreaktor realisiert werden kann (Abbildung 10). Unter diesen Bedingungen fanden sich praktisch nur die Zersetzungsprodukte Ammoniak, CO und CO₂ im gemäß (12), (13) und (6) zu erwartenden Verhältnis. Die Ammoniak-Emissionspeaks in diesem Experiment erklären sich aus der Kombination von TiO₂-beschichteten Katalysatormodulen mit einer Katalysatorschüttung von TiO₂-Pellets, die ein großes Speichervermögen für Ammoniak aufweisen. In der Zeit t = 50-65 min wurde Ammoniak bei 300 °C vom unbeladenen TiO₂ adsorbiert, so dass nach Katalysator weniger Ammoniak als erwartet gemessen werden konnte. In der anschließenden Aufheizphase desorbierte dann ein Teil des Ammoniaks wegen der bei höheren Temperaturen geringeren Speicherkapazität.

Guanidiniumformiat hydrolysierte auf dem amphoteren γ-Al₂O₃ wesentlich schlechter als erwartet. Erst bei einer Katalysatortemperatur von 400 °C wurde eine vollständige Hydrolyse zu Ammoniak erreicht und bei tieferen Temperaturen ging die Ausbeute stark zurück. Die Werte waren ähnlich gering wie bei den Messungen mit Fe-ZSM5, allerdings ohne die dort beobachtete starke Oxidation von Ammoniak durch Sauerstoff. Auf mit Lanthanoxid dotiertem TiO₂ (La₂O₃/TiO₂) wurde Guanidiniumformiat bei 300 und 350 °C mit hoher Ammoniakausbeute zersetzt, bei 250 °C betrug die Ammoniakausbeute aber nur noch 46%, was deutlich schlechter ist als auf reinem TiO₂. Auf dem schwach basischen Zirkoniumdioxid (ZrO₂) wurde Guanidiniumformiat ebenfalls nur mit sehr schlechten Ammoniakausbeuten umgesetzt. Selbst bei 400 °C beträgt die Ausbeute nur ca. 60%. Bemerkenswert war der sehr hohe Schlupf an Ameisensäure, die auch bei so hohen Temperaturen nur zu ca. 50% zu CO zerfiel.

Aus den getesteten Katalysatormaterialien lässt sich folgende Aktivitätsreihe für die katalytische Hydrolyse von

The bad results of the decomposition experiments with guanidinium formate over Fe-ZSM5 can be explained with the high Brønsted acidity of the zeolite catalysts. Guanidine is presumably stabilized as guanidinium cation on the zeolite and thereby more resistant to hydrolysis. Therefore, in the following experiments the only weakly acidic TiO₂ was tested as catalyst, on which no such stabilization was expected. In fact, Guanidinium formate could be easily decomposed on TiO₂, but only for a space velocity clearly below 10'000 h⁻¹, which may be realized in practice in a partial flow reactor (Figure 10). Under these conditions virtually only ammonia, CO and CO₂ were found in the expected ratio according to (12), (13) and (6). The emission peaks of ammonia results from the combination of monoliths with TiO₂ coating and a bed of TiO₂ pellets, which have a high ammonia storage capacity. In the time frame t = 50-65 min the unloaded TiO₂ adsorbed ammonia, so that less ammonia than expected was measured downstream of the catalyst. In the following heating phase part of the ammonia desorbed again due to the lower storage capacity at higher temperatures.

The guanidinium formate hydrolysis on amphoteric γ-Al₂O₃ was inferior to expectations. Complete hydrolysis was first observed above 400 °C and the ammonia yields dropped at lower temperatures. The values were similar to the experiments with Fe-ZSM5, but without ammonia oxidation. Guanidinium formate was decomposed with high ammonia yield over TiO₂

doped with lanthanum oxide (La₂O₃/TiO₂) at 300 and 350 °C, but at 250 °C only 46% of the expected ammonia amount was found, which is much worse than over pure TiO₂. Guanidinium formate was also badly converted on weakly basic zirconia (ZrO₂). Even at 400 °C the ammonia yield was only about 60%. The high slip of formic acid was remarkable, only half of it decomposing to CO.

From the tested catalyst materials the following order of activities can be deduced for the hydrolysis of guanidinium compounds, which is headed by far by TiO₂ : TiO₂ >> La₂O₃/TiO₂ > γ-Al₂O₃ > Fe-ZSM5 > ZrO₂.

Guanidine can not only be stabilized as formate, i.e. the salt of the formic acid, but also with other counter-ions. For the selection of suitable salts, attention was paid to counter-ions, which can be decomposed to harmless gaseous products and which vary in stability, in order to investigate the influence of this parameter on the decomposition properties. Thus, beside guanidinium formate, guanidinium oxalate and guanidinium carbonate were selected for these first experiments. The hydrolysis of guanidinium carbonate over TiO₂ at 250 °C yielded 90% ammonia, which was much better than for guanidinium formate (70%). At 300 and 350 °C about 100% ammonia yield was obtained, similar to urea solution. The side-products of the guanidi-

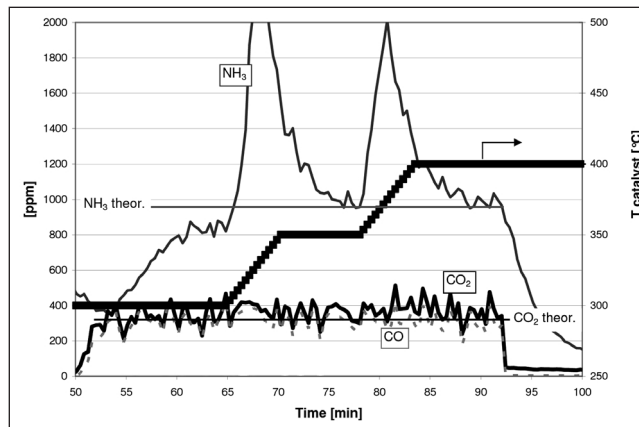
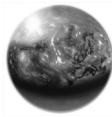


Abbildung 10: Guanidiniumformiat-Zersetzung über TiO₂. Modellgas-Untersuchungen mit 10% O₂, 5% H₂O und 300 ppm Guanidiniumformiat in N₂. T = 250-350°C. GHSV = 3'800 h⁻¹.

Figure 10: Guanidinium formate decomposition over TiO₂. Model gas investigations with 10% O₂, 5% H₂O and 300 ppm guanidinium formate in N₂. T = 250-350°C. GHSV = 3'800 h⁻¹.



Guanidiniumverbindungen ableiten, die von TiO_2 mit weitem Abstand angeführt wird: $\text{TiO}_2 \gg \text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe-ZSM5} > \text{ZrO}_2$.

Guanidin lässt sich nicht nur als Formiat, d.h. als Salz der Ameisensäure, sondern auch mit anderen Gegenionen stabilisieren. Bei der Auswahl möglicher Salze wurde darauf geachtet, dass sich die Gegenionen zu harmlosen gasförmigen Produkten zersetzen lassen und dass möglichst verschieden stabile Guanidiniumsalze hergestellt wurden, um den Einfluss der Stabilität auf die Zersetzeigenschaften untersuchen zu können. So wurden für die sondierenden Versuche neben Guanidiniumformiat noch Guanidiniumoxalat und Guanidiniumcarbonat herangezogen. Die Hydrolyse von Guanidiniumcarbonat verlief auf TiO_2 bei 250 °C mit 90% Ammoniakausbeute deutlich besser als die von Guanidiniumformiat (70 % Ausbeute) und bei 300 und 350 °C wurde jeweils eine nahezu 100%ige Ammoniakausbeute erreicht, was ähnlich gut ist wie mit Harnstoff. Die bei der Hydrolyse von Guanidiniumformiat störenden Nebenprodukte traten nicht mehr auf. Da wässrige Guanidiniumcarbonatlösungen stark basisch sind (pH 11 bis 11.5), wurden auch Guanidiniumhydrogencarbonatlösungen hergestellt, die deutlich niedrigere pH-Werte zwischen 8 und 9 aufwiesen. Mit Guanidiniumhydrogencarbonat wurden bei 250 bis 350 °C ähnlich hohe Ammoniakausbeuten wie mit dem Carbonat erhalten, bei 225 und 200 °C waren die gemessenen Werte sogar noch leicht höher. Ähnlich wie beim Carbonat traten auch beim Hydrogencarbonat, wie erwartet, keine zusätzlichen Nebenprodukte auf. Eine katalytische Hydrolyse des Guanidiniumoxalats erwies sich als besonders schwierig. Bei 350 °C betrug die Ammoniakausbeute nur 76%, bei 300 °C sank sie auf 50%. Als Nebenprodukte bildeten sich CO aus der Thermolyse des Oxalats, sowie einige ppm HCN. Die Eintrittsflächen der TiO_2 -beschichteten Katalysatormodule zeigten nach dem Ausbau schwarze Ablagerungen, die auf eine unvollständige Zersetzung des Guanidiniumoxalats hinwiesen.

Die im Labormaßstab durchgeführten Versuche waren vor allem wegen der Verwendung von flüssigen SCR-Reduktionsmitteln, die verdampft werden mussten, von nur begrenzter Aussagekraft. So wurde z.B. durch das lokale Auftropfen der Guanidiniumformiatlösung auf eine Fläche mit einem Durchmesser von ca. 8 bis 10 mm nur ein kleiner Teil der aktiven Katalysatormasse genutzt. Zudem erlaubte die Katalysatorstruktur nur einen vergleichsweise kleinen Wärmefluss in radialer Richtung, so dass die für die Verdampfung des Wassers und der Thermolyse benötigte Wärmemenge primär dem heißen Modellgasstrom entnommen wurde.

4 Diskussion

4.1 Ammoniumformiat

Grundsätzlich scheint Ammoniumformiat ein geeignetes SCR-Reduktionsmittel zu sein, das sich sowohl für die Dosierung im Abgashauptstrom als auch für die Zersetzung in einem Nebenstromreaktor eignet. Allerdings erhöhen sich bei der Reduktion von 1 g NO_x/kWh ohne nachgeschalteten Oxidationskatalysator die CO-Emissionen um 0.6 g/kWh. Bei 300 °C sollte mit einem kleinen nachgeschalteten Oxidationskatalysator das CO problem-

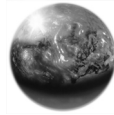
nium formate decomposition were not any longer observed. Since aqueous guanidinium carbonate solution is strongly basic (pH 11 to 11.5), guanidinium hydrogen carbonate was also prepared, exhibiting significantly lower pH values between 8 and 9. Similar ammonia yields were obtained with guanidinium hydrogen carbonate compared to the carbonate between 250 and 350 °C, and the values were even slightly higher at 225 and 250 °C. No additional side-products were observed as expected. The catalytic hydrolysis of guanidinium oxalate proved to be very difficult. At 350 °C the ammonia yield was 76% and at 300 °C it decreased to 50%. CO was formed by thermolysis of the oxalate and a few ppm of HCN was observed. After dismounting the coated catalyst the frontal area showed black deposits, pointing to an incomplete decomposition of the guanidinium oxalate.

The laboratory experiments were of only limited significance mainly due to the application of liquid SCR reducing agents, which had to be evaporated. The dropwise addition of the guanidinium formate solution on a small area with a diameter of 8-10 mm resulted in a bad exploitation of the catalyst. Moreover, the catalyst structure allowed for an only small heat flow in radial direction, i.e. the heat for the evaporation of the water and the thermolysis was primarily provided by the gas phase.

4 Discussion

4.1 Ammonium formate

In principle ammonium formate seems to be a suitable SCR reducing agent for the dosage in the main exhaust gas flow as well as for the decomposition in a external flow reactor. However, for the reduction of 1 g NO_x/kWh without downstream oxidation catalyst the CO emissions increase by 0.6 g/kWh. At 300 °C the CO should be eliminated with a small oxidation catalyst without problems. Moreover, the



los eliminiert werden können. Zudem sind die Grenzwerte bezüglich CO vergleichsweise hoch und können auch ohne Oxidationskatalysator eingehalten werden.

Die Ameisensäureemissionen sind wegen der stark korrosiven Wirkung der Ameisensäure problematisch. Die beim Ausheizen des Fe-ZSM5-Katalysators gefundenen HCN-Emissionen müssen bei der mobilen Anwendung mit den dort auftretenden schnellen Last- und Temperaturwechseln im Auge behalten werden. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Ammoniumformiat in Kombination mit einem Fe-ZSM5-Katalysator ist die negative Beeinflussung des NO/NO₂-SCR-Verhältnisses bei unter 250 °C, so dass die NO_x-Reduktionsrate deutlich reduziert wird. Ein Teil der beobachteten Desaktivierung bei 200 °C ist jedoch auch darauf zurückzuführen, dass große Mengen an Reaktionsprodukten ausgelagert wurden, die zu einem Verstopfen der Mikroporen durch Ammoniumformiat und Ammoniumnitrat führten.

Unter Berücksichtigung der problematischen Ameisensäureemissionen bei tiefen Temperaturen und der Beeinträchtigung der wichtigen NO/NO₂-SCR-Reaktion wird Ammoniumformiat für den Einsatz im externen Ammoniak-Generator empfohlen. Generell erscheint der Einsatz eines Ammoniak-Generators in Zukunft eine zunehmend interessante Alternative für Low NO_x-SCR zu sein, da das abgesenkte NO_x-Rohemissionsniveau moderner Motoren (Low NO_x-Motoren) deutlich kleinere Reduktionsmittelmengen erfordert, so dass der Energieaufwand für die externe Ammoniak-Erzeugung wenig ins Gewicht fällt.

4.2 Methanamid

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich Methanamid nicht als SCR-Reduktionsmittel für den Hauptabgasstrom eignet, da sich bei realistischen Raumgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen das Methanamid nicht vollständig umsetzt und bei höheren Temperaturen HCN-Emissionen auftreten. Eine quantitative Ammoniakbildung erscheint aber mit einem externen Ammoniak-Generator einfach realisierbar, wenn dieser mit TiO₂ als Hydrolyse-Katalysator bei einer Temperatur von 250 °C betrieben wird und eine moderate Raumgeschwindigkeit von ca. 10'000 h⁻¹ gewählt wird.

Ebenso wie Ammoniumformiat zersetzt sich auch Methanamid über die Ameisensäure als Intermediat zu CO, das im Idealfall mit einem Oxidationskatalysator zu CO₂ oxidiert wird. Die – wenn auch begrenzte – Toxizität von Methanamid stellt ein weiteres Problem für dessen Anwendung in SCR-Systemen dar, wobei die in Zukunft niedrigeren Roh-NO_x-Emissionen ein Nachfüllen durch geschultes Service-Personal in den normalen Inspektionsintervallen erlauben könnte.

4.3 Guanidiniumformiat

Guanidiniumformiat ist ein interessantes alternatives Reduktionsmittel, das sich aber voraussichtlich nicht für eine Eindüsung in den Hauptabgasstrom eignet. So sind nach den derzeitigen Ergebnissen Temperaturen von ca. 300 °C, niedrige Raumgeschwindigkeiten und TiO₂ als Zer-setzungskatalysator notwendige Voraussetzungen für eine quantitative Ammoniak-Produktion, die sich aber in einem separaten Ammoniak-Generator gut realisieren las-

emission limits for CO are comparatively high and can also be kept without an oxidation catalyst.

The formic acid emissions are problematic due to the strong corrosivity of formic acid. An eye has to be kept on the HCN emissions found, when heating the Fe-ZSM5 catalyst, in view of the mobile application with its fast load and temperature changes. Another drawback of the application of ammonium formate in combination with an Fe-ZSM5 catalyst is the negative impact on the NO/NO₂ SCR ratio below 250 °C, which reduces the NO_x reduction rate significantly. However, part of the deactivation at 200 °C is caused by the huge amounts of reaction products deposited on the catalyst, which results in plugging of the micropores by ammonium formate and ammonium nitrate.

Considering the problematic formic acid emissions at low temperatures and the impairment of the important NO/NO₂ SCR reaction, ammonium formate is recommended for an application in an external ammonia generator. In general, the application of an ammonia generator seems to be an attractive option for low-NO_x SCR in the future, since the lowered raw emission level for NO_x in modern engines (low-NO_x engines) requires significantly lower amounts of reducing agent, so that the energy input for the external ammonia generation is not significant.

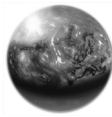
4.2 Methanamide

The experimental results show that methanamide is not suitable as SCR reducing agent for the main exhaust stream, since methanamide is not completely converted at low temperatures at realistic space velocities and since HCN emissions occur at higher temperatures. However, quantitative ammonia formation seems to be feasible with an external ammonia generator, if it is operated with TiO₂ as hydrolysis catalyst at 250 °C and moderate space velocities of about 10'000 h⁻¹.

Methanamide is decomposed via formic acid as intermediate to CO, similar to ammonium formate. In an ideal set-up the CO is additionally oxidized to CO₂ in a downstream oxidation catalyst. The even though limited toxicity of methanamide poses another problem for its application in SCR systems, but the lower raw NO_x emission in future might allow refilling during the regular inspections.

4.3 Guanidinium formate

Guanidinium formate is an interesting alternative reducing agent, which is presumably not suitable for injection into the main gas flow. According to the current state of knowledge temperatures of about 300 °C, low space velocities and TiO₂ as hydrolysis catalyst are required for a quantitative ammonia production, which can be easily realized in a separate ammonia generator. TiO₂ is an especially active catalyst for this process. At too low temperatures only



sen. TiO_2 ist ein besonders aktiver, für dieses Verfahren geeigneter Katalysator. Bei zu tiefen Zersetzungstemperaturen akkumulieren sich nur geringe Mengen Guanidiniumformiat auf dem Katalysator, die sich beim Aufheizen des Katalysators glatt zu unkritischem Ammoniak, CO_2 und CO zersetzen.

Bei einer ausreichenden Dimensionierung des Hydrolysekatalysators sind keine Nebenprodukte nachweisbar außer CO, das sich stöchiometrisch aus dem Formiat bildet. Bei der Thermolyse und Hydrolyse von einem Mol Guanidiniumformiat entstehen drei Mol NH_3 und je ein Mol CO und CO_2 in einer Kombination der Reaktionen (6), (12) und (13), so dass sich beim SCR-Prozess pro reduziertem Mol NO_x 1/3 Mol CO bzw. pro reduziertem g NO_x 0.2 g CO bilden. Da die CO-Grenzwerte deutlich über denjenigen von NO_x liegen, dürfte diese zusätzliche CO-Menge tolerierbar sein oder das CO wird auf einem dem SCR-Katalysator nachgeschalteten kleinen Oxidationskatalysator eliminiert.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigte eine überraschend geringe Hydrolyseaktivität für Guanidiniumformiat. Aus früheren Versuchen ist bekannt, dass Al_2O_3 ein sehr aktiver Zersetzungskatalysator für Harnstoff ist. Offenbar unterscheidet sich die Zersetzung des Guanidins zu Ammoniak wesentlich von der Thermohydrolyse des Harnstoffs oder der Hydrolyse der Isocyansäure, so dass die für diese Substanzen geeigneten Katalysatoren nicht zwingend auch gute Zersetzungskatalysatoren für Guanidiniumverbindungen sein müssen.

Die unter ungünstigen Reaktionsbedingungen und ungeeigneten Katalysatoren gefundenen Nebenprodukte der Guanidiniumformiat-Zersetzung, wie Ameisensäure (12), CO (6), Methanamid (7) und HCN (8), lassen sich hauptsächlich dem Formiat zuschreiben. Die gleichen Produkte wurden bei der Zersetzung von Ammoniumformiat gefunden. Bei der thermischen Zersetzung von Ameisensäure bildet sich primär CO (6) und nur Spuren von CO_2 . Des Weiteren kann die Ameisensäure mit Ammoniak unter Wasserabspaltung Methanamid (11) bilden. Diese Verbindung ist in Umkehrung der Reaktion (11) leicht hydrolysierbar, kann aber auch unter weiterer Wasserabspaltung nach Reaktion (8) HCN bilden. Deshalb müssen der Katalysator und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass sich diese Nebenprodukte entweder nicht bilden oder wieder zu Ammoniak und CO_2 hydrolysieren.

Guanidiniumcarbonat und -hydrogencarbonat haben sich bezüglich der theoretisch möglichen Nebenprodukte als gute Alternativen zu Guanidiniumformiat erwiesen, die sich sehr leicht und selektiv zu Ammoniak zersetzen lassen. Wegen der geringeren Beständigkeit dieser Verbindungen und der gegenüber dem Formiat geringeren Wasserlöslichkeit ist deren Einsatz als SCR-Reduktionsmittel bzw. Gefrierpunkterniedriger in wässrigen Harnstofflösungen aber fraglich. Das sehr stabile Guanidiniumoxalat hingegen ist bedeutend schwieriger als das Formiat zu hydrolysieren. Das Zersetzungsverhalten der verschiedenen Guanidiniumsalze lässt sich gut mit der Basizität des Anions korrelieren: je schwächer diese (d.h. je stärker die korrespondierende Säure) ist, umso schwieriger ist die der Zersetzung auf dem Katalysator vorangehende thermische Dissoziation dieser Salze. Dementsprechend liegt z.B. die

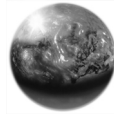
small amounts of guanidinium formate are accumulated on the catalyst, which are decomposed during heating to uncritical ammonia, CO_2 and CO.

When the volume of the hydrolysis catalyst is properly designed, no side-products are formed except CO, which comes from the decomposition of the formate. The thermolysis and hydrolysis of one mole guanidinium formate yield three mole NH_3 , one mole CO and one mole CO_2 by a combination of the reactions (6), (12) and (13), so that one-third mole CO is formed per reduced mole NO_x in the SCR process or 0.2 g CO per reduced gram NO_x , respectively. Since the CO emission limits are much higher than those for NO_x , this additional CO amount seems to be tolerable. Moreover, the CO might be easily eliminated on a small downstream oxidation catalyst.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed a surprisingly low activity for the hydrolysis of guanidinium formate. From previous investigations it is known that Al_2O_3 is very good decomposition catalyst for urea. Obviously, the decomposition of the guanidine to ammonia differs significantly from the thermohydrolysis of urea or the hydrolysis of isocyanic acid, so that suitable catalysts for these substances are not necessarily good for the decomposition of guanidine compounds.

The decomposition of guanidinium formate under unfavourable conditions and unsuitable catalysts may lead to side-products, such as formic acid (12), CO (6), methanamide (7) and HCN (8), which all can be assigned to the formate. The same products may be found during the decomposition of ammonium formate. The thermal decomposition of formic acid produces mainly CO (6) and only traces of CO_2 . Moreover, formic acid can react with ammonia to methanamide (11) by dehydration. This compound is easily hydrolysable in the reverse reaction of (11), but dehydration to HCN according to reaction (8) is also possible. Therefore, the catalyst and the reaction conditions have to be chosen such that these side-products are either not formed or hydrolysed to ammonia and CO_2 .

Concerning the potential formation of side-products guanidinium carbonate and hydrogen carbonate proved to be good alternatives, which can be easily and selectively decomposed to ammonia. However, the application of these substances as SCR reducing agents or for lowering the freezing point in aqueous urea solution is questionable, due to their low stability and reduced solubility compared to guanidinium formate. On the other side, guanidinium oxalate is very stable but also much more difficult to hydrolyse. The decomposition behaviour of the different guanidinium salts is correlated with the basicity of the anions: the weaker the basicity (i.e. the stronger the corresponding acids), the more difficult is the thermal dissociation of these salts, which precedes the decomposition on the catalyst. In accordance with this correlation, for example the pKs for the first protolysis of oxalic acid with a value of 1.2 is much lower than that of formic acid (pKs = 3.7).



erste Protolysestufe der Oxalsäure mit einem pK_s von 1.2 deutlich niedriger als die der Ameisensäure ($pK_s = 3.7$).

Danksagung

Wir danken den Firmen AlzChem Trostberg GmbH und Nigu Chemie GmbH für die Finanzierung der Arbeiten zur Zersetzung von Guanidinsalzen im Rahmen einer Auftragsforschung.

Zusammenfassung

Ammoniumformiat (Denoxium), Methanamid (AdAmide) und Guanidiniumformiat (GuFo) sind als Alternativen zu Harnstoff (AdBlue®) im SCR-Verfahren in Modellgas-Versuchen untersucht worden. Ebenso wie AdBlue® erzeugen diese Verbindungen unter den hydrothermalen Bedingungen im Abgassystem über Katalysatoren Ammoniak, der als eigentliches Reduktionsmittel mit den Stickoxiden reagiert. Der Hauptvorteil der alternativen Verbindungen liegt in den deutlich tieferen Gefrierpunkten, die eine Begleitheizung unnötig machen sollten. Bei AdAmide und GuFo kommt die wesentlich bessere Lagerstabilität bei hohen Temperaturen im Vergleich zu AdBlue® hinzu. Die Zersetzung verläuft für Ammoniumformiat und wahrscheinlich auch für Guanidiniumformiat über Ameisensäure als Zwischenstufe. Bei der Verwendung von Methanamid als Reduktionsmittel kann dieses bei zu tiefen Temperaturen unumgesetzt emittieren oder zu HCN als Nebenprodukt reagieren. TiO_2 stellte sich als bester Zersetzungskatalysator für alle drei Reduktionsmittel heraus, wobei die Bildung der Nebenprodukte durch niedrige Raumgeschwindigkeiten und hohe Reaktionstemperaturen vermieden werden konnte. Als ideales Reaktordesign für die alternativen Reduktionsmittel ergibt sich deshalb ein separater Ammoniak-Generator, der mit einem TiO_2 -Katalysator gefüllt ist und bei 250-300 °C mit niedrigen Raumgeschwindigkeiten im Nebenstrom betrieben wird.

Literatur / References

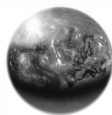
- [1] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Catal. Today 59 (2000) 335.
- [2] B. Maurer, E. Jacob, W. Weisweiler, NO_x -Verminderung bei Dieselmotoren, Teil 2: Modellgasuntersuchungen mit Ammoniak und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x -Reduktion, MTZ 60 (1999) 6.
- [3] T. Wahl, E. Jacob, W. Weisweiler, NO_x -Verminderung bei Dieselmotoren, Teil 1: Modellgasuntersuchungen mit stickstofffreien Reduktionsmitteln, MTZ 57 (1996) 506.
- [4] H. Bosch, F. Janssen, Formation and control of nitrogen oxides, Catal. Today 2 (1988) 369.
- [5] H. Köser (Hrsg.), SCR-De NO_x -Katalysatoren: Qualitätssicherung, Beurteilung und neue Entwicklungen, 220 S., Vulkan-Verlag, Essen, ISBN 3-8027-8507-X, 1992.
- [6] F.A. Perry, D.L. Siebers, Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams, Nature 324 (1986) 657.
- [7] M. Koebel, Entstickung von Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR, VDI Ber. 1019 (1993) 195.
- [8] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, Thermochim. Acta 424 (2004) 131.
- [9] Ch. Bernhart, Nachrüst-Katalysator für Dieselfahrzeuge, Swiss Engineering 9 (2006) 35.
- [10] W. Müller, A. Herr, S. Käfer, A. Lacroix, E. Jacob, Festharnstoff-SCR, Beiträge 3. Int. Forum Abgas- und Partikelemissionen, AVL Deutschland, 14./15. September 2004, Sinsheim, S. 231/242.

Acknowledgement

We are grateful to AlzChem Trostberg GmbH and Nigu Chemie GmbH for funding the investigations of the decomposition of the guanidinium salts in the framework of a research contract.

Summary

Ammonium formate (Denoxium), methanamide (AdAmide) and guanidinium formate (GuFo) were investigated in model gas experiments as alternatives for urea (AdBlue®) in the SCR process. Similar to AdBlue® these compounds generate ammonia over catalysts in the exhaust gas system, which reacts as actual reducing agent with the nitrogen oxides. The main advantage of the alternative reducing agents is their much lower melting point, which makes a heating system unnecessary. Another advantage of AdAmide and GuFo is their better stability at high temperatures compared to AdBlue®. The decomposition proceeds for ammonium formate and probably also for guanidinium formate via formic acid as intermediate. When methanamide is used as reducing agent, it can emit undecomposed at low temperatures or also form HCN as side-product. TiO_2 proved to be the best decomposition catalyst for all three reducing agents, whereby the formation of side-products was avoided by low space velocities and high reaction temperatures. Therefore, the ideal reactor for the alternative reducing agents is a separate ammonia generator, which is filled with a TiO_2 catalyst and operated at 250-300 °C at low space velocities in a side-flow.



- [11] H.-O. Herrmann, M. M. Hernier, V. Scholz, Ein Feststoff SCR System für Diesel Pkw und leichte Nutzfahrzeuge, 23. Int. Wiener Motorensymposium, 2002, H.P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr. 490, Band 2, S. 217-233.
- [12] T. D. Elmøe, R. Z. Sørensen, U. Quaade, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Johannessen, A high-density ammonia storage/delivery system based on $Mg(NH_3)_6Cl_2$ for SCR-DeNO_x in vehicles, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 2618.
- [13] A. Solla, M. Westerholm, Ch. Söderström, K. Tormonen, T. Härmä, T. Nissinen, J. Kukkonen, Effect of ammonium formate and mixtures of urea and ammonium formate on low temperature activity of SCR systems, SAE Technical Paper Series 2005-01-1856.
- [14] M. Koebel, M. Elsener, Oxidation of Diesel-generated volatile organic compounds in the selective catalytic reduction process, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3864.
- [15] E. Jacob, Perspektiven der mobilen SCR-Technik, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband 2, S. 1303-1336, 9.-11. Oktober 2006; aktualisierte Version in: www.emitec.com, Bibliothek 10/2006
- [16] C. Grambow, S. Weiss, R. Youngman, Guanidine and derivatives, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, A12, 545.
- [17] H.-P. Krimmer, B. Hammer, B. S. Schulz, Unveröffentlichte Untersuchungen der AlzChem Trostberg GmbH und Nigu Chemie GmbH, 2007.
- [18] S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I.-S. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho, S.H. Oh, Decomposition of urea into NH₃ for the SCR process, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 4856.
- [19] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, O. Deutschmann, Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-systems, Appl. Catal. B 70 (2007) 119.
- [20] G. Piazzesi, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, Adsorption and hydrolysis of isocyanic acid on TiO₂, Appl. Catal. B 65 (2006) 55.
- [21] G. Piazzesi, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, Influence of NO₂ on the hydrolysis of isocyanic acid over TiO₂, Appl. Catal. B 65 (2006) 169.
- [22] P. Hauck, A. Jentys, J. A. Lercher, Surface chemistry and kinetics of the hydrolysis of isocyanic acid on anatase, Appl. Catal. B 70 (2007) 91.
- [23] S. Steinbach, J. Grünwald, U. Glückert, T. Sattelmayer, Characterisation of structured hydrolysis catalysts for urea-SCR, Topics Catal. 42-43 (2007) 99.
- [24] S. Steinbach, J. Grünwald, T. Sattelmayer, Urea-SCR-Technology-Performance of Structured Metallic Substrates, SAE 2006 Commercial Vehicle Engineering, 06CV-86, 31. Oktober 2006.
- [25] M. Köbel, E.O. Strutz, Thermal and hydrolytic decomposition of urea for automotive selective catalytic reduction systems: Thermochemical and practical aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2093.
- [26] M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun, Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, React. Kinet. Catal. Lett. 86 (2005) 347.
- [27] O. Kröcher, in: P. Granger (Hrsg.) Past and Present in DeNO_x Catalysis – From Molecular Modelling to Chemical Engineering, Studies in Surface Science and Catalysis vol. 171, Elsevier, Amsterdam (2007) ISBN 978-0-444-53058-5.
- [28] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications, SAE Technical Paper Series 2001-01-3625.