

DISS. ETH NO. 23507

Understanding and improving gold-catalyzed formic acid decomposition for application in the SCR process

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MANASA SRIDHAR

M. Sc. in Chemical Engineering, University of Cincinnati

born on 12.12.1987
citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven, *examiner*

Prof. Dr. Oliver Kröcher, *co-examiner*

Prof. Dr. Christoph Müller, *co-examiner*

2016

Abstract

Selective catalytic reduction (SCR) is one of the most successful and widely implemented technologies for the abatement of nitrogen oxide emissions from stationary and mobile sources. Since the storage and handling of ammonia is perilous in automotive applications, urea is used as the ammonia storage compound in the form of aqueous solutions that are sprayed and decomposed on-demand to produce ammonia for the SCR process. However, the application of urea is in practice impeded by various issues which has fueled growing interests in replacing this compound with alternative ammonia precursors. In this context, concentrated guanidinium formate, ammonium formate and methanamide solutions are more thermally stable, freeze at lower temperatures, have higher ammonia storage capacities, and decompose more selectively. Most of these precursors undergo thermolysis in the hot exhaust feed to produce ammonia and formic acid in the gas phase. Hence, the successful application of these formate-based compounds in the SCR process relies on the development of dedicated catalysts that rapidly decompose the acid to prevent formic acid emissions and side reactions with ammonia, while remaining inactive for ammonia oxidation.

Chapter 1 reviews the existing literature on formic acid decomposition. Besides the fundamental studies unravelling the acid-base characteristics of metal and metal oxide surfaces and the catalytic links with water gas shift, most of the research works focus on the use of formic acid as a convenient hydrogen source which can selectively release hydrogen (and carbon dioxide) upon stoichiometric dehydrogenation. The general consensus is that a formate-type intermediate is formed and that its C-H bond cleavage constitutes the kinetically relevant step in the decomposition mechanism. Apart from the studies on the promotional effect of water on formate decomposition during water gas shift, reports on the influence of oxygen and water on the formic acid decomposition chemistry are scarce. In this work, catalytic formic acid decomposition is investigated in the starkly different context of SCR where oxygen and water are ubiquitously present and exert significant effects on the decomposition chemistry.

Chapter 2 describes the experimental procedures for the synthesis, characterization and testing of the catalysts. Several characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, electron microscopy and infrared spectroscopy were applied. The catalysts were tested after coating on inert cordierite monoliths.

Ammonium formate is an experimentally simple compound to study the formate decomposition behavior of catalysts under SCR-relevant conditions. In Chapter 3, the remarkable activity and selectivity of titania-supported gold catalyst (Au/TiO_2) for ammonium formate decomposition is reported. Under the highly oxidizing conditions of the simulated exhaust feed, Au/TiO_2

decomposed ammonium formate to carbon dioxide without oxidizing the co-evolved ammonia. The inactivity for ammonia oxidation is a crucial aspect for the design of dedicated hydrolysis catalysts since it ensures that a reliable supply of ammonia is available for the downstream SCR process.

Ammonium formate undergoes non-catalytic thermolysis in the exhaust feed to produce close to 100% yields of ammonia and formic acid. Chapter 4 presents a systematic investigation of the influence of ammonia on formic acid decomposition revealing its beneficial influence on the carbon dioxide yield. Activity testing of bare titania revealed an inhibitory effect of ammonia on formic acid decomposition to carbon monoxide. Overall, it is concluded that the presence of gold is critical for the realization of the ammonia-induced activity-enhancement.

Chapter 5 demonstrates the realization of the observed gas-phase promotional effect of ammonia as a catalytic effect. Modification of titania by lanthanum prior to gold deposition entailed highly improved catalytic activities for ammonium formate and formic acid decomposition under SCR-relevant conditions stemming from dual phenomena. There is a particle size effect and a base effect. Smaller gold particles were stabilized and there was higher uptake of carbon dioxide and formic acid as demonstrated by in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) studies. A higher apparent activation energy alongside a higher pre-exponential factor, describe an underlying compensation phenomenon originating from the contribution of enthalpy associated with the desorption of the strongly adsorbed formate, which is consistent with the highly negative formic acid orders and high steady state formate coverage observed in the case of the lanthanum-modified catalysts under reaction conditions. The introduction of lanthanum to the catalytic system preferentially promoted the carbon dioxide formation mechanism, enabling complete decomposition of formic acid selectively to carbon dioxide at significantly lower gold loading and lower contact times.

Chapter 6 reports the findings from the kinetic and mechanistic investigation of formic acid decomposition in the presence of oxygen and water. Oxygen activation over unmodified and lanthanum-modified titania supported gold catalysts was greatly enhanced in the presence of water resulting in a significant increase in carbon dioxide production from formic acid decomposition. Carbon dioxide was formed only in the presence of gold. In the absence of gold, the metal oxide supports produced only carbon monoxide and their activity was independent of oxygen and inhibited by water. Monodentate formates and bidentate formates are the precursors for carbon monoxide and carbon dioxide, respectively. The support acts as a reservoir storing bidentate formates that do not react at steady state when formic acid and oxygen (and water) are co-fed. However, during transient experiments, when the feed is switched from formic acid to oxygen (and water), they are reactivated upon reverse-spillover to

the active site (associated with gold) where they decompose to carbon dioxide. In the presence of oxygen and water, carbon monoxide oxidation and WGS reaction do not produce carbon dioxide, and instead, a direct oxidative-dehydrogenation-type (ODH) pathway proceeds. This strongly differs from stoichiometric formic acid decomposition reported in the absence of oxygen and water. Hydroperoxy species are proposed to form from energetically more favorable water-assisted oxygen activation. A kinetically consistent mechanism is proposed in which the hydroperoxy species facilitate the C-H bond cleavage of formates to release carbon dioxide and water in the rate determining step. The promotional roles of ammonia and lanthanum must relate to the acceleration of the formate decomposition step.

In Chapter 7, the validity of the ODH mechanistic model is tested against the experimental data. Using the surface perfectly stirred reactor (SPSR) model, the ODH mechanism is demonstrated to satisfactorily predict the experimentally observed conversions. The single-site mechanistic model accurately captured the negative trend in conversion with increasing formic acid concentrations, which originates from the extensive blockage of the active sites by formates. This in turn rendered a majority of active sites unavailable for the formation of the active hydroperoxy species required for the rate-determining-step of C-H bond scission of formates. The positive order dependence on oxygen concentrations and the promotional effect of water are qualitatively and semi-quantitatively described by the model. Predicted trends in the relative surface coverages of different reaction intermediates are in agreement with the kinetic and spectroscopic measurements.

Chapter 8 presents a systematic investigation of incremental addition of lanthanum to Au/TiO₂. An optimum in the base-induced promotional effect is revealed. Bidentate formates, the kinetically relevant intermediates for carbon dioxide formation are formed as the dominant surface species and experience C-H bond weakening upon base-modification. At already one atomic % surface lanthanum concentration, monodentate formates were substantially suppressed leading to ~85% reduction in carbon monoxide production. Very high lanthanum surface concentrations lowered the relative coverage of oxygen-derived surface species that are crucial for the decomposition of the abundantly present formates. The linearity of the Constable-Cremer relationship between the apparent activation energy and the natural log of the pre-exponential factor indicates the mechanistic commonality in formic acid decomposition on gold supported on unmodified and lanthanum-modified titania catalysts.

Chapter 9 summarizes the findings from this research and also presents an outlook for future work. The research reported in this thesis contributes mechanistic insights into the roles of oxygen-water synergy and structural-modification on gold-catalyzed formic acid decomposition. The findings from this thesis are important on a fundamental level as well as in practice for the

design of a dedicated hydrolysis catalyst for the decomposition of alternative formate-based ammonia precursors in the SCR process.

Die Zusammenfassung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) ist eine der meist verwendeten und effizientesten Methoden zur Bekämpfung von Stickoxiden im Abgas von stationären und mobilen Anlagen. Die direkte Verwendung von giftigem Ammoniak birgt jedoch grosse Risiken, insbesondere für automobiler Anwendungen. Als Alternative wird eine wässrige Harnstofflösung als Ammoniak-Vorläufersubstanz verwendet, die durch Einspritzen ins heisse Abgas und Zersetzung den nötigen Ammoniak für den SCR-Prozess zur Verfügung stellt. In der Praxis birgt die Zersetzung von Harnstoff mehrere Probleme, was zu wachsendem Interesse an alternativen Ammoniak-Vorläufersubstanzen, wie z.B. Guanidiniumformiat, Ammoniumformiat und Methenamid führt. Diese Substanzen zeigen grössere thermische Stabilität, gefrieren bei tieferen Temperaturen, haben eine höhere Ammoniak-Speicherkapazität und zersetzen sich mit höheren Selektivitäten zu Ammoniak. Die meisten dieser Vorläufersubstanzen zersetzen sich mittels Thermolyse im heissen Abgas zum gewünschten Ammoniak und unerwünschter Ameisensäure. Die erfolgreiche Applikation dieser Formiat-basierenden Substanzen im SCR-Prozess hängt deshalb von der Entwicklung geeigneter und effizienter Katalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure ab, um allfälligen Säureemissionen und anderen Nebenreaktionen mit Ammoniak vorzubeugen.

Kapitel 1 fasst den Stand des Literaturwissens über die Ameisensäurezersetzung zusammen. Neben Studien, welche die grundsätzlichen katalytischen Zusammenhänge von Säure-Base-Eigenschaften von Metall- und Metalloxydoberflächen und der sogenannten Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) aufzeigen, fokussiert sich der grösste Teil der aktuellen Forschung auf die Verwendung von Ameisensäure als bequeme Wasserstoffquelle, welche selektiv Wasserstoff (und Kohlenstoffdioxid) durch stöchiometrische Dehydrierung freisetzen kann. Es besteht Konsens in der Literatur, dass dabei ein Formiat-ähnliches Zwischenprodukt gebildet wird. Die Spaltung der C-H-Bindung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Zersetzungsmechanismus. Neben dem angeblich beschleunigenden Effekt von Wasser auf die Zersetzung von Ameisensäure während der WGS sind Informationen über den Einfluss von Wasser und Sauerstoff auf die Chemie der Ameisensäurezersetzung sehr rar. Kapitel 1 fasst den Stand des Wissens über die Zersetzung von Ameisensäure und die WGS zusammen. Die vorliegende Arbeit untersucht erstmalig die katalytische Zersetzung von Ameisensäure im Kontext der selektiven katalytischen Reduktion, bei welcher Wasser und Sauerstoff omnipräsent sind, die die Zersetzungschemie signifikant beeinflussen.

Kapitel 2 beschreibt die experimentellen Methoden für die Synthese, Charakterisierung und Tests der Katalysatoren. Es wurden verschiedene Charakterisierungstechniken, wie z.B. Röntgenbeugung (XRD), Stickstoff-Physisorption, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und

Infrarotspektroskopie eingesetzt. Die Katalysatoren wurden getestet nachdem sie auf inerte Cordierit-Monolithe beschichtet wurden.

Ammoniumformiat ist ein chemisch einfacher Stoff, um die Formiat-Zersetzung auf Katalysatoren unter SCR-relevanten Bedingungen zu untersuchen. In Kapitel 3 dieser Arbeit wird die aussergewöhnliche Aktivität und Selektivität von Gold-Titanoxid-Katalysatoren für die Zersetzung von Ammoniumformiat vorgestellt. Unter stark oxidierenden Bedingungen im simulierten Abgasstrom wurde Ammoniumformiat über Au/TiO₂ zersetzt, ohne dass der dabei produziert Ammoniak oxidiert wurde. Diese Inaktivität gegenüber der Oxidation von Ammoniak ist eine wichtige Katalysatoreigenschaft, da nur so sichergestellt wird, dass genügend Ammoniak für den nachgelagerten SCR-Prozess zur Verfügung steht.

Ammoniumformiat zersetzte sich via Thermolyse bereits im heissen Abgas zu nahezu 100% Ammoniak und Ameisensäure, ohne dass ein Katalysator nötig wäre. Kapitel 4 zeigt die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung des Einflusses von Ammoniak auf die Zersetzung der Ameisensäure. Es zeigte sich, dass Ammoniak einen stark positiven Einfluss auf die Kohlenstoffdioxidausbeute und -selektivität der Reaktion hat. Aktivitätsbestimmungen von reinem Titanoxid zeigten einen hemmenden Effekt von Ammoniak auf die Zersetzung von Ameisensäure zu Kohlenstoffmonoxid. Die wichtigste Schlussfolgerung daraus ist, dass Gold zwingend vorhanden sein muss, um den positiven Effekt von Ammoniak auf die Reaktion zu erzielen.

Kapitel 5 zeigt, dass sich der beobachtete positive Effekt in der Gasphasen-Reaktion auch auf katalytische Prozesse übertragen lässt. Titanoxid, welches vor der Golddeposition mit Lanthan modifiziert wurde, zeigte eine höhere katalytische Aktivität aufgrund von zwei Phänomenen – einer verringerten Partikelgrösse und höherer Oberflächenbasizität. Kleinere Partikel wurden durch Gold stabilisiert und die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Ameisensäure verstärkt, wie Messungen der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie im Reflexionsmodus (DRIFTS) belegten. Formiat wurde als relevantes Reaktionsintermediat identifiziert. Die Aktivität des Lanthan-modifizierten Katalysators wurde bei Gleichgewichtsbedeckung des Katalysators mit Formiat und unter Reaktionsbedingungen untersucht. Höhere gemessene Aktivierungsenergien zusammen mit einem höheren präexponentiellen Faktor zeigten ein Kompensationsphänomen, welches von der hohen Desorptionenthalpie der stark gebundenen Formiate herrührt. Dies ist in Übereinstimmung mit der negativen Reaktionsordnung für Ameisensäure, welche beim Lanthan-modifizierten Katalysator gemessen wurden. Die Anwesenheit von Lanthan auf dem Katalysator beschleunigte selektiv den Kohlenstoffdioxid-Mechanismus, was zu kompletter Zersetzung von Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid bei signifikant tieferen Goldbeladungen und Kontaktzeiten führte.

Kapitel 6 zeigt die Ergebnisse der kinetischen und mechanistischen Untersuchung der Ameisensäurezersetzung in der Gegenwart von Sauerstoff und Wasser. Die Sauerstoff-Aktivierung wurde auf unmodifizierten und Lanthan-modifizierten Gold-Titanoxid Katalysatoren in der Gegenwart von Wasser verstärkt. Dies führte zu signifikant höherer Kohlenstoffdioxidproduktion während der Zersetzung von Ameisensäure. Zusätzlich wurde gezeigt, dass Kohlenstoffdioxid lediglich in der Gegenwart von Gold gebildet wird. Die Metalloxid-Trägermaterialien produzieren lediglich Kohlenstoffmonoxid und dies unabhängig von der Gegenwart von Wasser. Die Vorläuferstoffe für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid waren monodentate resp. bidentate Formiate. Das Trägermaterial fungiert als Reservoir für die Speicherung bidentater Formiate, die bei Abwesenheit von Gold oder Sauerstoff nicht reagieren können, in deren Anwesenheit aber zu Kohlendioxid zerfallen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser wurde weder Kohlenmonoxid-Oxidation noch WGS zu Kohlendioxid beobachtet. Stattdessen folgte die Reaktion einer direkten oxidativen Dehydrierung (ODH), welche stark von der bisher bekannten direkten Zersetzung von Ameisensäure bei Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser abweicht. Hierfür wird ein kinetisch konsistenter Mechanismus vorgeschlagen, in welchem Hydroperoxy-Spezies, die durch Wasser-assistierte Aktivierung von Sauerstoff gebildet werden, die C-H-Spaltung von Formiaten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beschleunigen. Die promotierende Wirkung von Ammoniak und Lanthan muss mit der Beschleunigung des Formiat-Zersetzungsschritts verknüpft sein.

In Kapitel 7 wird die Gültigkeit des ODH-Mechanismus durch Vergleich mit den experimentellen Daten untersucht. Es konnte mittels des sogenannten „surface perfectly stirred reactor“ (SPSR) Modells gezeigt werden, dass der ODH-Mechanismus die beobachteten Reaktionsumsätze befriedigend beschreibt. Das sogenannte „single site“ mechanistische Modell konnte den beobachteten negativen Trend bei den Reaktionsumsätzen für erhöhte Ameisensäurekonzentrationen akkurat beschreiben. Dieser rührt daher, dass die aktiven Zentren stark durch Formiate blockiert werden. Dies wiederum deaktiviert den Grossteil der aktiven Zentren für die Bildung der benötigten aktiven Hydroperoxy-Spezies. Der positive Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktionsordnung und der promotierende Effekt von Wasser werden qualitativ und semi-quantitativ durch das Modell beschrieben. Vorhergesagte Trends für die relative Oberflächenbedeckung durch verschiedene Reaktionsintermediate sind in Übereinstimmung mit kinetischen und spektroskopischen Messungen.

Kapitel 8 zeigt die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen der Zugabe von Lanthan zu Au/TiO₂. Es wurde ein Optimum des baseninduzierten positiven Effekts gefunden werden. Auf der Katalysatoroberfläche werden überwiegend bidentate Formiate gebildet, welche kinetisch relevante Intermediate für die Kohlenstoffdioxidbildung sind. Deren C-H-Bindung wird durch die Modifizierung des Trägermaterials mit einer Base geschwächt. Bei einer Lanthan-

Oberflächenkonzentration von 1 Atom% werden monodentate Formiate, die Vorläufer für Kohlenstoffmonoxid, substanziell unterdrückt. Dies führt zu einer Reduktion der Kohlenstoffmonoxidbildung von ~85%. Hohe Lanthan-Konzentrationen lösen eine Verarmung an Sauerstoff-Oberflächenspezies aus, welche aber für die Zersetzung der Formiate nötig wären. Die Linearität des Constable-Cremer-Zusammenhangs zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie und dem natürlichen Logarithmus des präexponentiellen Faktors deutet auf eine mechanistische Ähnlichkeit der Ameisensäurezersetzung auf unmodifizierten und Lanthan-modifizierten Au/TiO₂-Katalysatoren hin.

Kapitel 9 fasst die Ergebnisse der gesamten Studie zusammen und stellt mögliche zukünftige Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet vor. Die Arbeit trägt zum allgemeinen mechanistischen Verständnis der Gold-katalysierten Zersetzung der Ameisensäure bei und zeigt den Einfluss der Basizität und der Sauerstoff-Wasser-Synergie auf die Zersetzungsreaktion auf. Die Resultate dieser Arbeit sind wichtig für das grundlegende Verständnis der ablaufenden Chemie, aber auch für die Praxis, da sie wertvolle Informationen für die Entwicklung von aktiven Hydrolysekatalysatoren für alternative Formiat-basierende Ammoniakvorläufersubstanzen im SCR-Verfahren liefern.