

Ammoniakzerersetzung mit salzmodifizierten Katalysatoren

Stephanie Bajus*, Corinna Busse, Andrea Köhler, Heiko J. Niedermeyer, Friederike Agel, Peter Wasserscheid

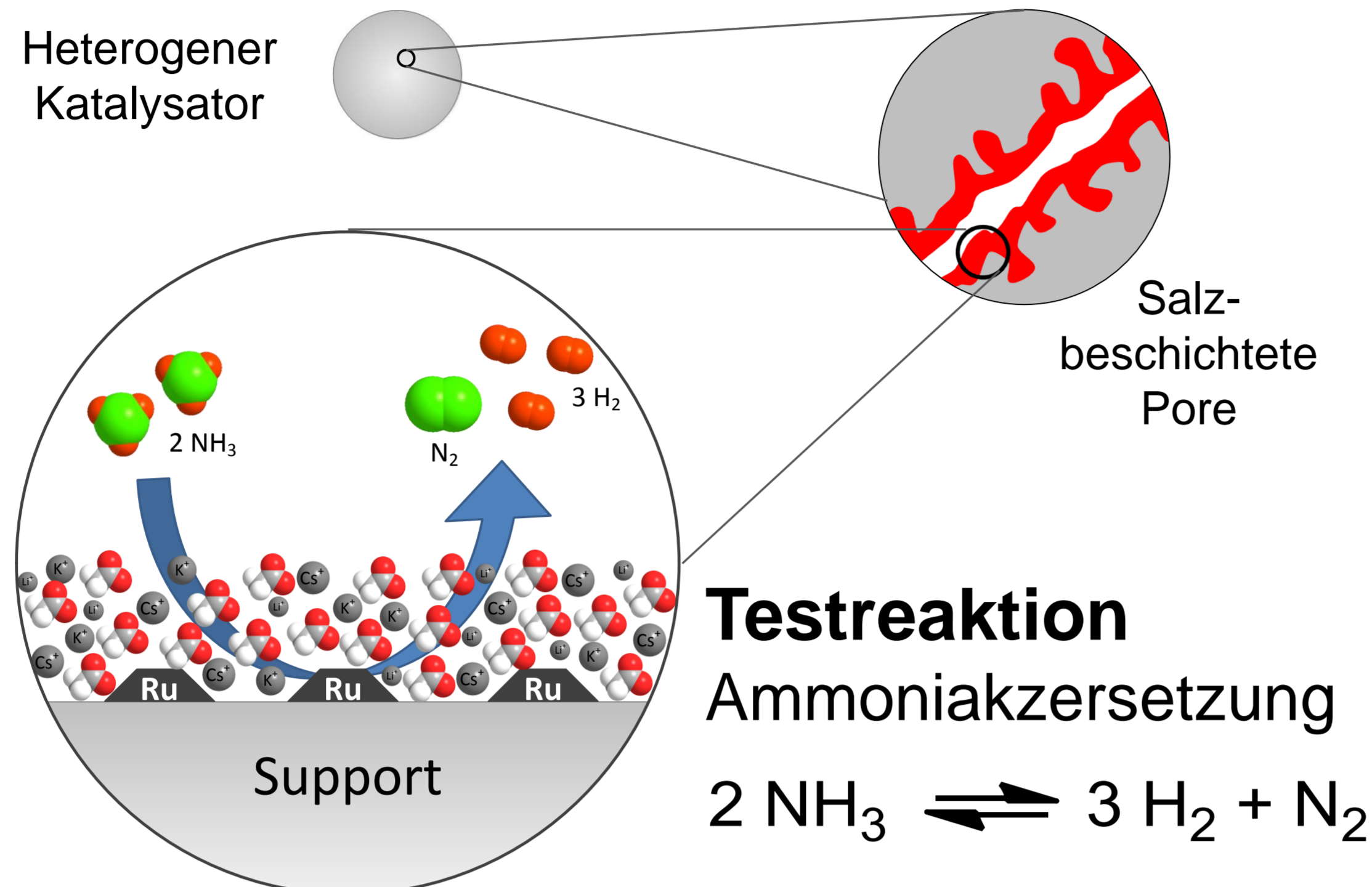
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Motivation

Ammoniak als Wasserstoffspeicher

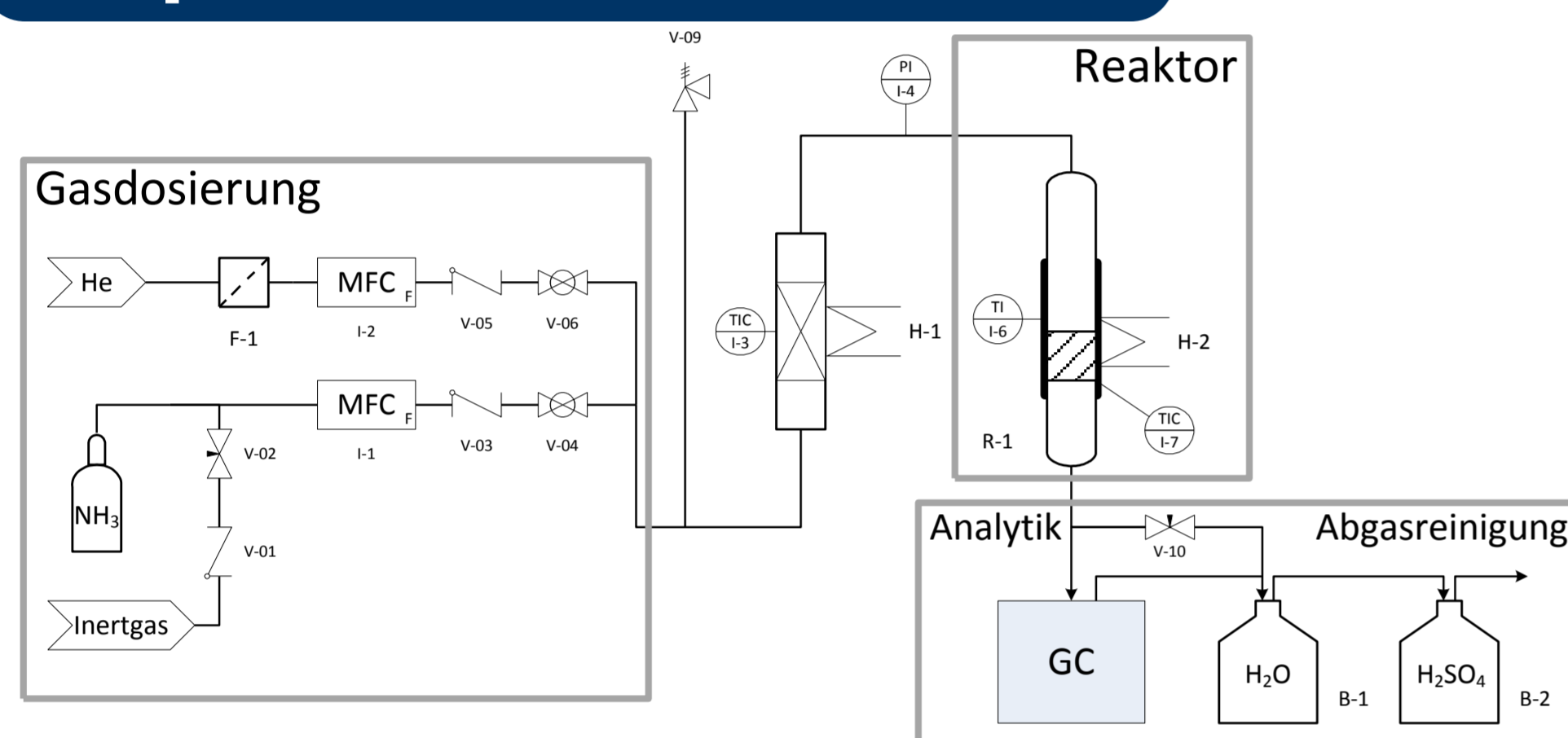
- Etablierte Herstellung
- Etablierte Handhabung
- Hohe Energiedichte (17,8 Gew.-% H₂)

Heterogener Katalysator mit Salzmodifikation



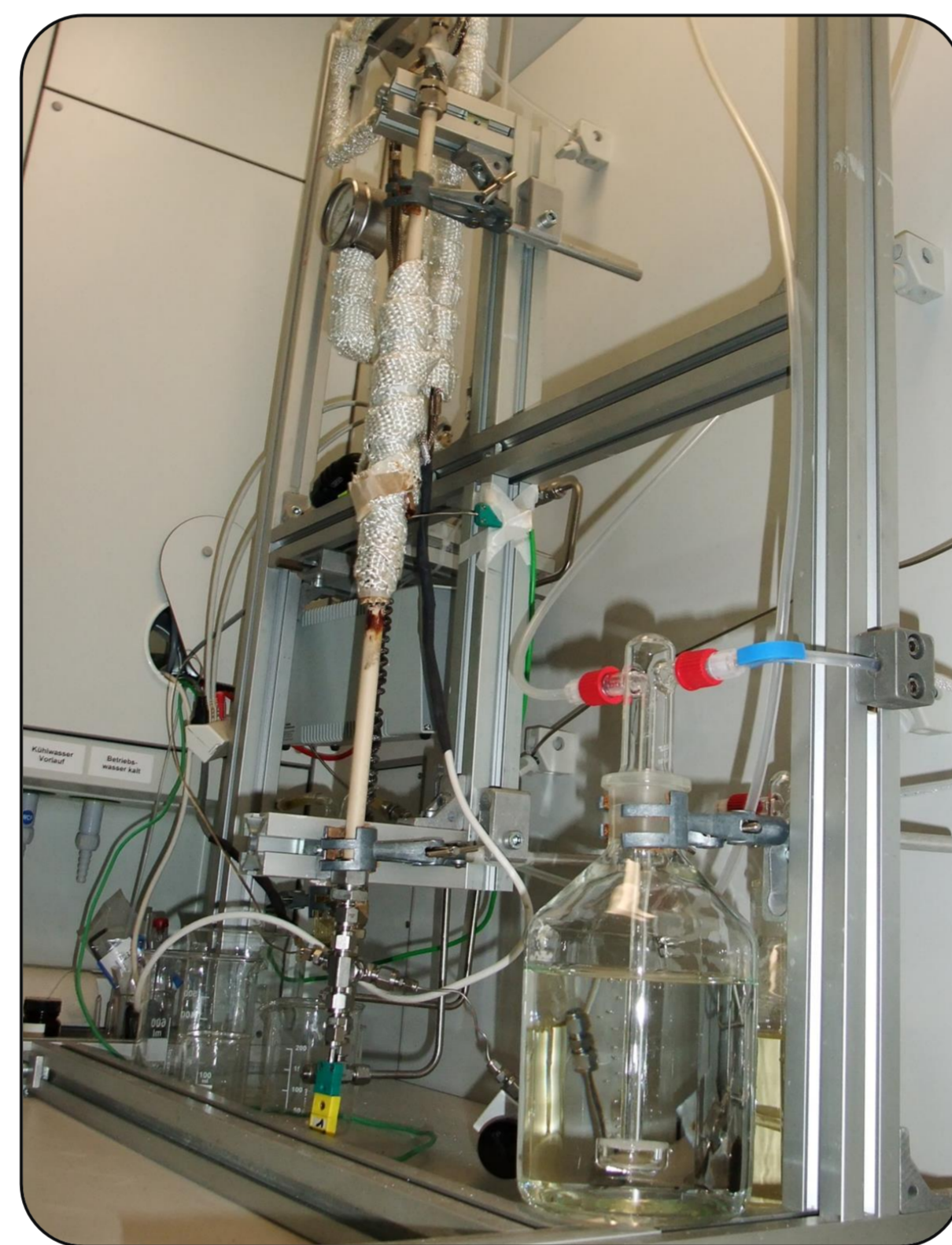
- Erweiterung des SCILL-Konzeptes^[1-2] (Solid catalyst with ionic liquid layer)
- Angepasst an hohe Temperaturen durch Verwendung von Salzen mit anorganischen Kationen
- Flüssiger Film unter Reaktionsbedingungen?
- Mögliche Beeinflussung der katalytischen Aktivität durch
 - Physikalische Löslichkeitseffekte
 - Chemische Modifikation des katalytisch aktiven Zentrums^[3]

Experimenteller Aufbau



Kontinuierlicher Festbettreaktor

- Reaktor aus Aluminiumoxid
- $T \leq 350 \text{ °C}$
- $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $\text{NH}_3 : \text{He} = 2 : 1$



Katalysatorsystem

- Ru (5 Gew.-%) auf Aluminiumoxid (Alfa Aesar)
- Variation der Salzbeschichtung

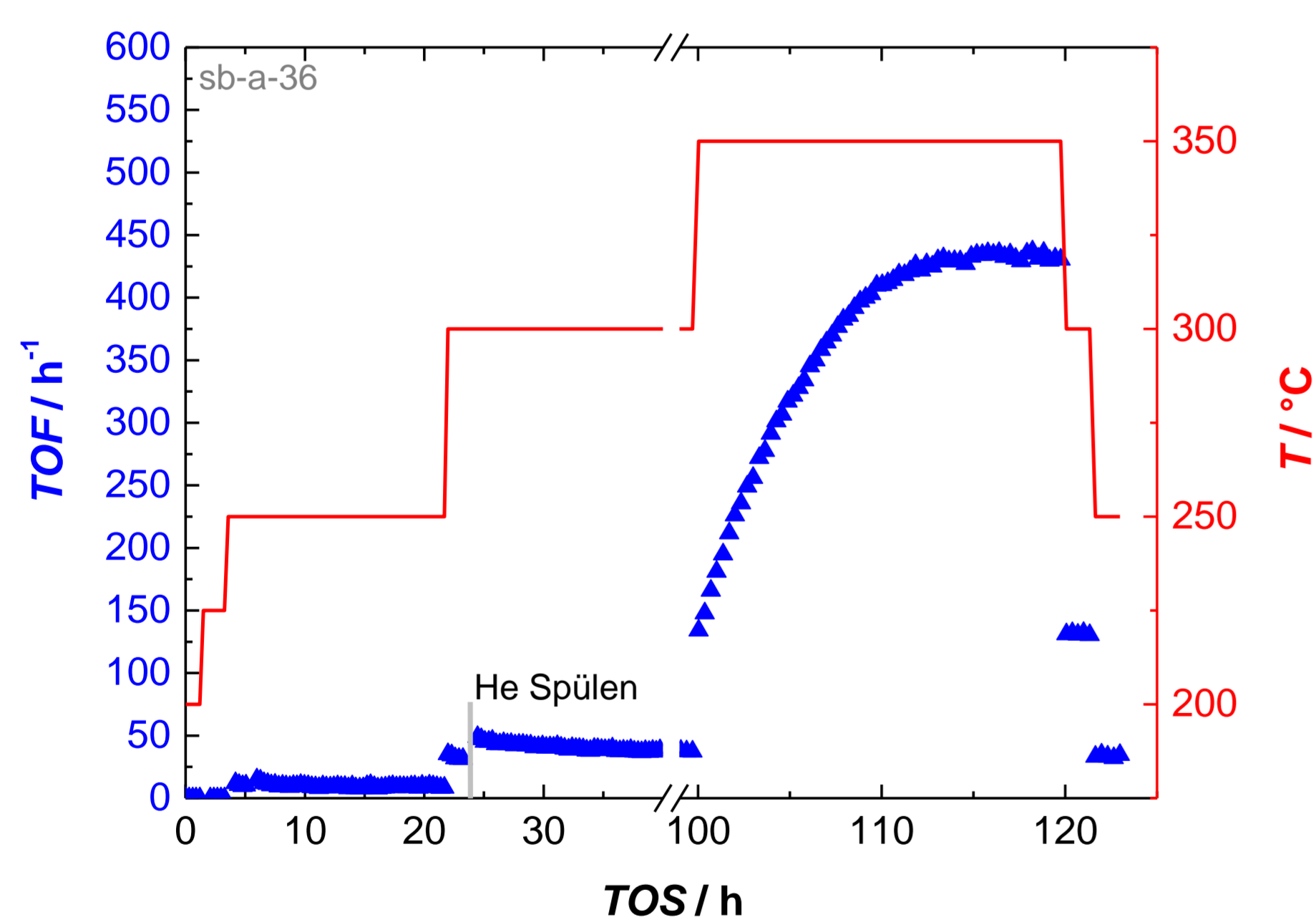
$$\text{Porenfüllgrad } \alpha = \frac{V_{\text{Salz}}}{V_{\text{Pore},0}}$$

Schmelzpunkte in °C der verwendeten Salze (Reinstoffdaten)

	[OAc] ⁻	[CO ₃] ²⁻	[OH] ⁻
Li ⁺	280	720	450
K ⁺	302	891	360
Cs ⁺	197	610	272
Li ⁺ /K ⁺ /Cs ⁺	120		

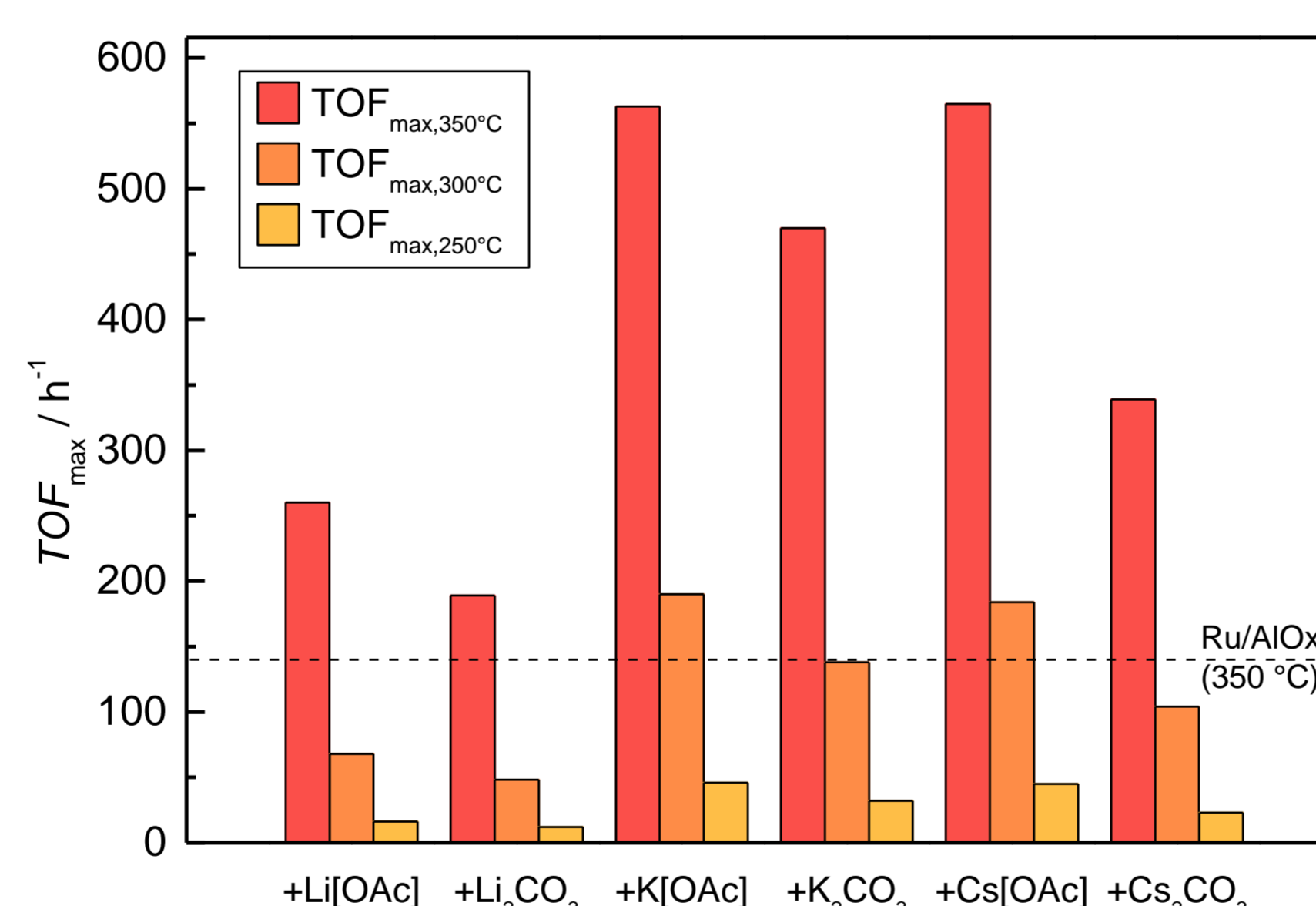
Ergebnisse

- Ru/AlOx + Li/K/Cs [OAc] (0,2/0,275/0,525 molar), $\alpha = 0,2$



- Aktivierung des Systems bei erhöhter Temperatur
- Zersetzung des Salzes?
- Reaktionsstart bei 350 °C → sofort hohe Aktivität
- Positiver Einfluss von Spülen mit Helium

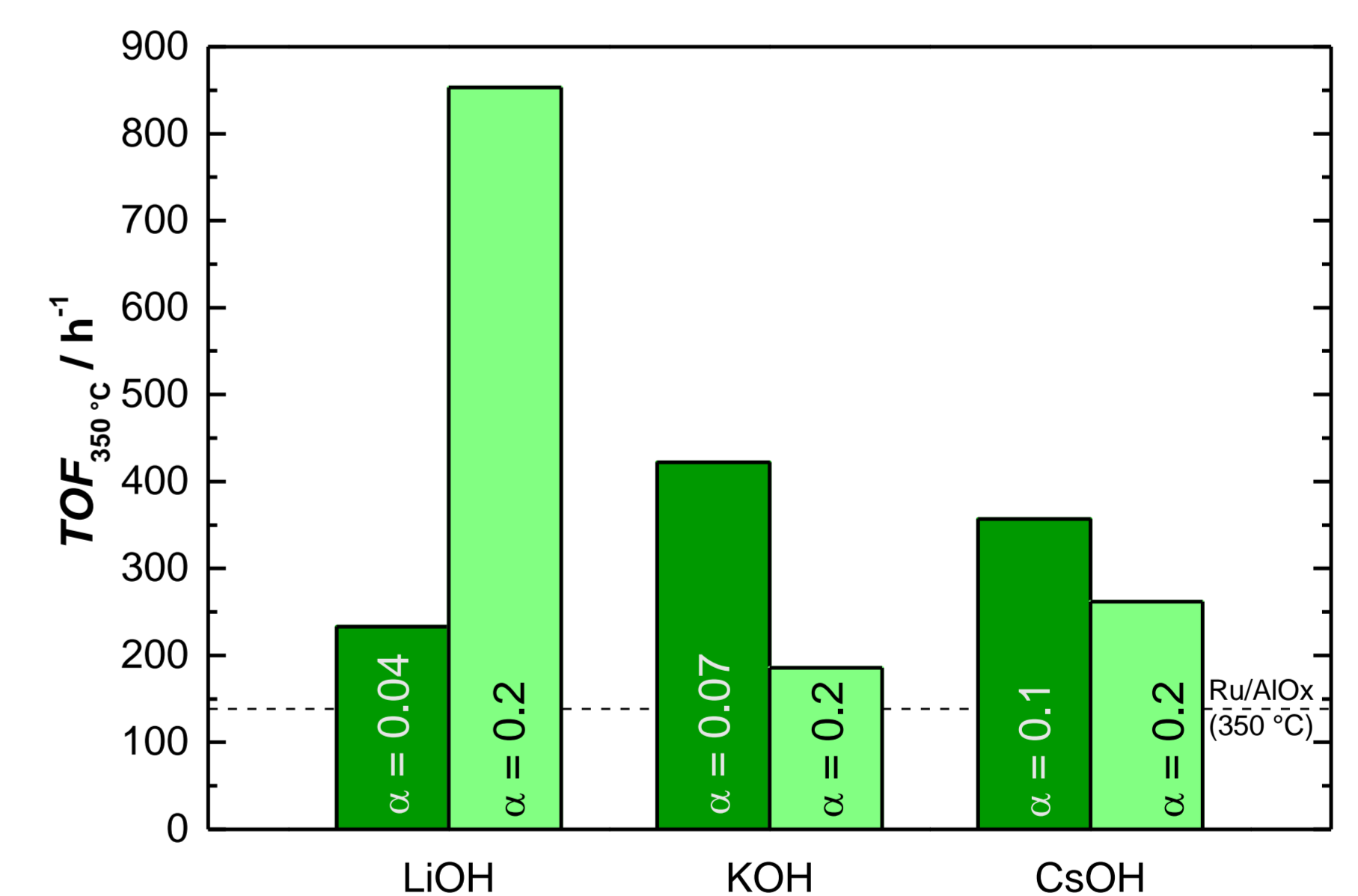
- [CO₃]²⁻ als mögliches Zersetzungsprodukt des [OAc]⁻
- Ru/AlOx + M[OAc] oder M₂CO₃, $n_M : n_{\text{Ru}} = 4,44$



- M₂CO₃ Modifikation weniger aktiv als M[OAc]
- Cs- und K-Modifikation haben den größten Einfluss

- Ru/AlOx

- $n_M : n_{\text{Ru}} = 4,44$ (dunkelgrün)
- $\alpha = 0,2$ (hellgrün)



- KOH und CsOH
 - Vergleichbare Aktivitäten
 - Längere Aktivierungsphase bei 350 °C
- LiOH
 - Aktivstes System
 - Für $\alpha \geq 0,2$ nahezu keine Änderung der Aktivität mit dem Porenfüllgrad

[1] U. Kernchen, B. Ertold, W. Korth and A. Jess, *Chemical Engineering & Technology*, 2007, **30**, 985–994.
 [2] Y. Gu, C. Ogawa, J. Kobayashi, Y. Mori and S. Kobayashi, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 7217–7220.
 [3] M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Advanced Materials*, 2001, **23**, 2617–2621.

* Kontakt: stephanie.bajus@fau.de