



TransHyDE-Projekt AmmoRef

Reformierung von Ammoniak – Transport von H_2 über Derivate –
Teilvorhaben: Entwicklung und Maßstabsübertragung von wässrigen
Syntheserouten zu Ammoniakzersetzungs-katalysator

Sachbericht zum Verwendungsnachweis Teil II: Langfassung

Stand:	26.09.2025
Einreichungsdatum (TIB):	10.10.2024
Partnerin/Partner:	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Autorin/Autor:	Prof. Dr. Malte Behrens
Fördertitel:	Verbundvorhaben TransHyDE_FP3: Reformierung von Ammoniak
Förderkennzeichen:	03HY203E
Disclaimer:	<i>Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor/den Autoren.</i>

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	5
I. Ursprüngliche Aufgabenstellung	6
II. Vormaliger Stand des Wissens	6
III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten	7
IV. Wesentliche Ergebnisse	7
V. Verwendung der Zuwendung	19
V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	19
VI. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans .	19
VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit	19
VIII. Erfolgte Veröffentlichungen	20
Literaturverzeichnis	20

Abkürzungsverzeichnis

LFCO	$\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$
LFO	LaFeO_3
LFNO	$\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$
MFCO	$\text{Mg}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{O}_4$
xK-MFCO	$x\text{K-Mg}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{O}_4$
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
LDH	Layered double hydroxide
REM/EDX	Rasterelektronenmikroskopie/Energiedispersive Röntgenspektroskopie
H ₂ -TPR	H ₂ -temperatur-programmierte-reduktion
BET	Brunauer-Emmett-Teller
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPSR	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Syntheseprotokll für die Darstellung von $\text{LaFe}_{1-x}\text{CoO}_3$ Präkursoren in einer OptiMax-Station von Mettler Toledo.</i>	<i>8</i>
<i>Abbildung 2: Diffraktogramme von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$-Präkursoren (a) und von durch Kalzinierung bei 800 °C erhaltenen $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$-Perovskiten (b).</i>	<i>8</i>
<i>Abbildung 3: REM-Bilder von amorphen LFO-Präkursoren (a und b) sowie kristallinen LFO-Präkatalysatoren (c und d).</i>	<i>9</i>
<i>Abbildung 4: : H_2-TPR-Profile der $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$-Präkatalysatoren mit $x = 0-0.5$.</i>	<i>9</i>
<i>Abbildung 5: Diffraktogramme der mittels H_2-TPR untersuchten $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$-Präkatalysatoren innerhalb von 5° und 40° (a) sowie 19° und 23.5° 2θ (b).</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 6: Diffraktogramme der amorphen LFNO-Präkursoren (a) und der kristallinen Perovskite (b und c).</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 7: BET-Oberflächen von LFCO- (a) und LFNO (b) -Präkursoren und Prä-Katalysatoren (calcined).</i>	<i>11</i>
<i>Abbildung 8: H_2-TPR-Profile der $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$-Präkatalysatoren mit $x = 0-0.4$ (a) und $x = 0.5-1$ (b). ...</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 9: Diffraktogramme der mittels H_2-TPR untersuchten $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$-Präkatalysatoren mit $x = 0-0.4$ bei Beugungswinkeln zwischen 5 und 40° (a). Zusätzlich werden die Diffraktogramme zwischen 19° und 23.5° 2θ gezeigt (b).</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 10: NH_3-Konversion von acht $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{La}_2\text{O}_3$-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 400–600 °C.</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 11: NH_3-Konversion in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes von LFNO-Katalysatoren innerhalb eines Temperaturbereiches von 400–500 °C (links) und von 400–600 °C (rechts).</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 12: Diffraktogramme der spent-LFNO-Katalysatoren nach der Ammoniakzersetzung in einem Bereich von 17–24° 2θ.</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 13: Syntheseprotkoll eines co-gefällten MFCO-Präkursors unter basischen Bedingungen..</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 14: Diffraktogramme der acht co-gefällten MFCO-Präkursoren (links) und kalzinierten MFCO-Präkatalysatoren (rechts).</i>	<i>15</i>
<i>Abbildung 15: Fast-Screening-Messungen der xK-MFCO-Katalysatoren. Gezeigt ist die NH_3-Konversion als Funktion der Proben temperatur (links) und die absoluten Konversionswerte aufgetragen gegen die Probenbezeichnung als Balkendiagramme (rechts).</i>	<i>16</i>

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Abbildung 16: Kinetische Messungen von xK-MFCO-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 400–600 °C bei einer NH₃-Konversion unterhalb von 20 %. Dargestellt ist die Wasserstoffentstehungsrate als Funktion der Proben temperatur (links) und aufgetragen gegen den Kaliumgehalt bei 500 °C (rechts). 16

Abbildung 17: NH₃-TPD-(links), N₂-TPSR- (mitte) und H₂-TPSR-Messungen (rechts) von 0K-, 0.08K-, 0.31K- und 5K-MFCO..... 17

Abbildung 18: Aktivitätsvergleich eines internen (CAU MFCO) und externen (Clariant MFCO) synthetisierten MFCO-Katalysators, gemessen in 3 %-iger NH₃-Atmosphäre. 18

Abbildung 19: 100 L-Synthesestation der Firma Systag, installiert im Insitut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 18

Abbildung 20: Filtrationseinheit der Firma Alconbury Weston Ltd, installiert im Insitut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 18

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Erfolgte Veröffentlichungen..... 20

I. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das Teilvorhaben der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im TransHyDE-Projektverbund AmmoRef hat die Entwicklung von Übergangsmetallbasierten Trägerkatalysatoren für die thermische Zersetzung von Ammoniak zum Ziel. Aufgrund der Größenordnungen an Ammoniak, die mit Hilfe an elektrolytisch gewonnenen Wasserstoff erzeugt und am Anwendungsort zum Zweck der Wasserstoffrückgewinnung zersetzt werden sollen, lag der Fokus im Einsatz von hochverfügbaren und kostengünstigen Übergangsmetallen (z.B. Eisen, Nickel sowie Cobalt). Für die Synthese der Katalysatoren wurden zunächst co-gefällten Vorstufen erzeugt, die im Nachgang kalziniert und vor der Anwendung in Wasserstoff reduziert werden. Hierfür wird in erster Linie der Effekt der chemischen Zusammensetzung untersucht, bevor die vielversprechendsten Formulierungen einer Aufskalierung in den dreistelligen Grammmaßstab unterzogen wurden. Der Erfolg der Syntheseentwicklung wurde auf Basis eines katalytischen Schnelltests beurteilt, mit dessen Hilfe diejenigen Katalysatoren ausgewählt wurden, die innerhalb des Konsortiums detaillierter untersucht wurden.

II. Vormaliger Stand des Wissens

(Vorbemerkung: Teile dieses Textes wurden erstellt unter Verwendung von Formulierungen aus dem Verbundantrag, dessen federführende Autorin Dr. Saskia Haumann war.) Für die Reformierung von NH_3 in der Gasphase sind hohe Reaktionstemperaturen erforderlich.¹ Die Temperatur kann bei Verwendung eines Katalysators deutlich abgesenkt werden. Als Designkriterium für die Katalysatorzusammensetzung wurde die Adsorptionenthalpie des Stickstoffmoleküls an der Oberfläche von Metallen herangezogen.² Die bislang höchste Aktivität weisen Ruthenium-basierte Systeme auf.³

Edelmetall-freie Systeme auf der Basis von Ni, Co, und Fe^4 zeigen ebenfalls interessante katalytische Eigenschaften, wurden aber bislang weit weniger untersucht. Eine vielversprechende Methode zur Erzeugung von (Multi-)Metall-Nanopartikeln ist die Segregation der Partikel aus Wirts-Oxiden, wie Spinellen und Perowskiten, unter reduzierenden Bedingungen.⁵

Zur Langzeitstabilität der Katalysatoren ist bislang wenig bekannt. Die Desaktivierung spielt aber eine entscheidende Rolle insbesondere auch bei multimetallischen Systemen, da unter Reaktionsbedingungen Segregationen und Phasentrennungen auftreten können.

In Gegenwart von Ammoniak bei hohen Temperaturen ist eine Umstrukturierung des Katalysatorvorläufers und die Bildung von Nitriden an der Oberfläche und im Volumen zu erwarten.⁶

III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Die Projektarbeiten wurden ausgeführt von Dr. Shilong Chen und beinhalteten zunächst den Aufbau und die Inbetriebnahme des Katalysorteststands sowie einer Scale-Up-Anlage für die Synthese. Nasschemische Synthesen wurden mittels Co-Fällung durchgeführt und dabei zwei unterschiedliche Routen verfolgt, die Spinell- und Perowskit-Routen. In beiden Fällen wird eine Katalysatorvorstufe aus Metallsalzlösungen durch Erhöhung des pH-Werts ausgefällt und über verschiedene Behandlungsschritte zum aktiven Katalysator umgesetzt. Alle Schritte wurden durch eine begleitende multimethodische Charakterisierung kontrolliert. Zu den routinemäßig angewendeten Methoden gehörten die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD), die thermische Analyse, N₂-Physisorption mit BET-Auswertung und die temperaturprogrammierte Reduktion (H₂-TPR). Die katalytischen Testungen wurden nach den Handbuch-Bedingungen des Verbunds durchgeführt. In den Synthesen wurden die Zusammensetzungen, die Syntheseparameter wie pH-Wert und Temperatur der Fällung systematisch variiert. Außerdem wurden verschiedene Temperaturen für die anschließenden Schritte der Kalzinierung und der Reduktion ausprobiert. Ausgewählte Proben wurden an die Projektpartner für weitere analytische und katalytische Untersuchungen verschickt. Promotierungen wurden auf Basis von Imprägnierungen mit Kaliumsalzen untersucht.

IV. Wesentliche Ergebnisse

Für die Synthese von LaFe_{1-x}Co_xO₃ (LFCO) Prä-Katalysatoren wurden Vorläuferverbindungen (Präkursoren) mittels Co-Fällung, in einer OptiMax Synthesestation der Firma Mettler Toledo, dargestellt. Das Syntheseprotokoll einer solchen Co-Fällung ist in Abbildung 1 zu sehen.

Das Verhältnis von Fe und Co wurde zwischen $x = 0.05$ – 0.5 variiert, um Fe systematisch durch Co zu substituieren. Dabei wurden mit $x \leq 0.2$ amorphe Präkursoren erhalten, deren Strukturen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) bestätigt wurden. Bei Cobaltgehalten oberhalb von $x = 0.2$ wurden Reflexe beobachtet, die sich einer Layer-Double-Hydroxide-Struktur (LDH-Struktur), welche vom Hydrotalcit abgeleitet wird, zuordnen lassen (Abbildung 2 a). Nach Kalzinierung bei 800 °C bildete

sich die Perovskit-Struktur, wobei die Proben mit $x < 0.4$ phasenrein erhalten wurden. Bei einem Fe-zu-Co-Verhältnis von 1 : 1 wurde LaCoO_3 als Nebenphase festgestellt (Abbildung 2 b).

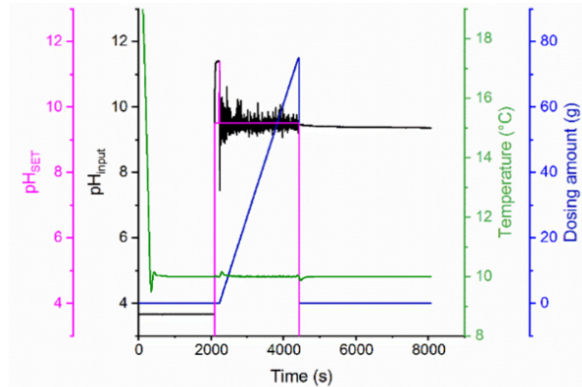


Abbildung 1: Syntheseprotokoll für die Darstellung von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Präkursoren in einer OptiMax-Station von Mettler Toledo.

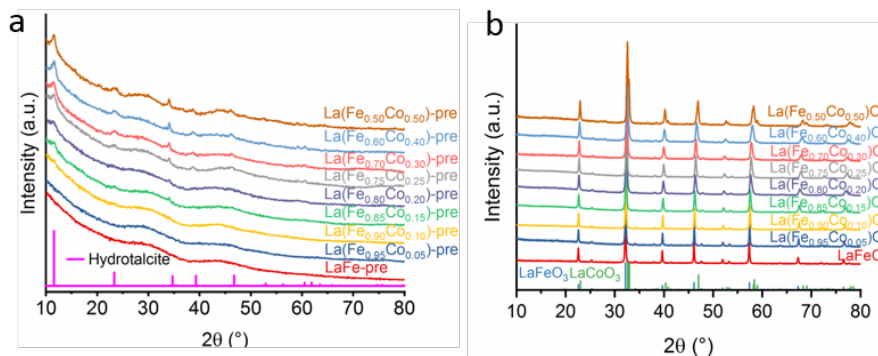


Abbildung 2: Diffraktogramme von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ -Präkursoren (a) und von durch Kalzinierung bei 800 °C erhaltenen $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ -Perovskiten (b).

Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigte den amorphen Charakter der Präkursoren anhand nicht-eindeutig zu bestimmender und ungleichmäßiger Partikelmorphologie (Abbildung 3 a und b). Für die kalzinierten Proben LaFeO_3 und $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ wurde eine sphärische Morphologie mit Partikelgrößen zwischen 50 und 100 nm beobachtet (Abbildung 3 c und d).

Die Reduzierbarkeit der LFCO-Präkatalysatoren wurde mittels H_2 -TPR (Temperaturprogrammierte Reduktion) untersucht (s. Abbildung 4). Die TPR-Profile zeigen zwei Signale bei Temperaturen von 317 °C und 387 °C , die auf die Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} und Co^{2+} zu Co^0 zurückzuführen sind und mit steigendem Co-Gehalt intensiver werden. Des Weiteren wird ein breites Signal zwischen 700 °C und 1000 °C beobachtet, welches mit zunehmendem Co-Einbau systematisch zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird und beim reinen LFO ($x = 0$) einen Wert von 810 °C erreicht.

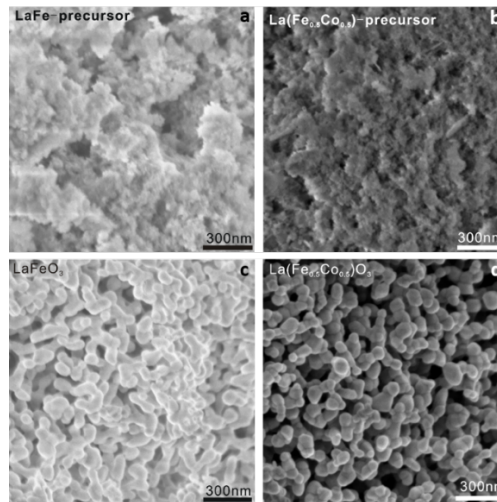


Abbildung 3: REM-Bilder von amorphen LFO-Präkursoren (a und b) sowie kristallinen LFO-Präkatalysatoren (c und d).

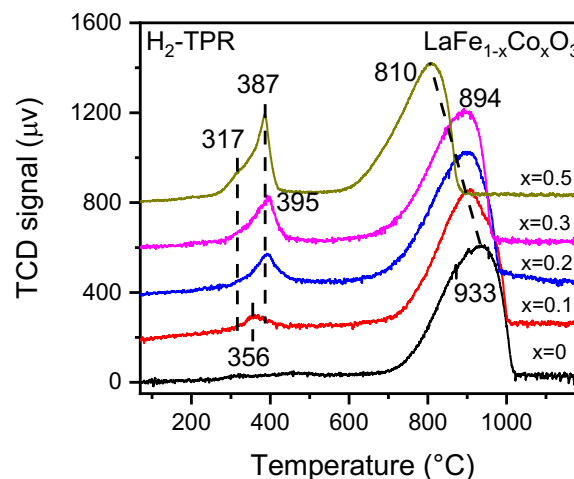


Abbildung 4: H₂-TPR-Profile der LaFe_{1-x}Co_xO₃-Präkatalysatoren mit x = 0–0.5.

Die reduzierten Proben wurden anschließend mittels Röntgenpulverbeugung untersucht (s. Abbildung 5). Die Hauptreflexe können auf eine hexagonale La(OH)₃-Phase (ICSD:245669) zurückgeführt werden, wohingegen die Reflexe bei 20.5°, 28.8° und 35.5° einer kubischen α-Eisen-Phase (ICSD:53802) zugeordnet wurden, welche mit zunehmendem Co-Gehalt zu höheren Beugungswinkeln verschoben werden. Dies deutet auf die Bildung einer Fe-Co-Legierungsphase hin.

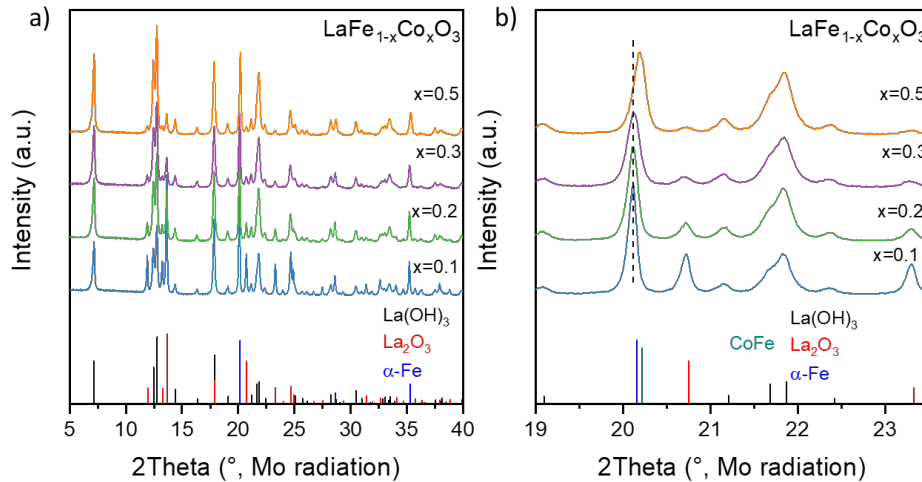


Abbildung 5: Diffraktogramme der mittels H_2 -TPR untersuchten $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ -Präkatalysatoren innerhalb von 5° und 40° (a) sowie 19° und 23.5° 2θ (b).

Im Weiteren wurde der Einbau von Ni in die LFO-Struktur (im Weiteren bezeichnet als LFNO) untersucht, indem Fe systematisch mit $x = 0.05$ – 0.95 durch Ni substituiert wurde. Die ausgefällten Präkursoren (LFNO-Pre) wiesen mit $x \leq 0.4$ amorphe Strukturen auf, wohingegen bei höheren Ni-Gehalten Reflexe einer kristallinen LDH-Phase beobachtet wurden (s. Abbildung 6). Zusätzlich lässt sich eine Nebenphase von $La(OH)_3$ erkennen. Die Kalzinierung bei $800^\circ C$ führte zu phasenreinen Perovskit-Strukturen bei Ni-Gehalten von $x < 0.3$, wohingegen bei Ni-Gehalten oberhalb von 0.3 atom.-% Nebenphasen aus $La(OH)_3$, NiO und $LaNiO_3$ beobachtet wurden.

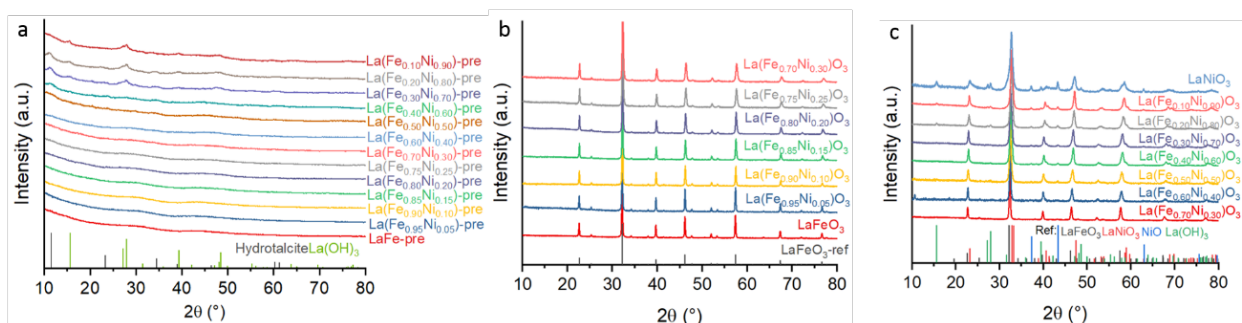


Abbildung 6: Diffraktogramme der amorphen LFNO-Präkursoren (a) und der kristallinen Perovskite (b und c).

Für die LFCO und LFNO Proben wurden ähnliche BET-Oberflächen von $\sim 160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die Präkursoren und $\sim 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die kalziierten Prä-Katalysatoren erhalten (s. Abbildung 7).

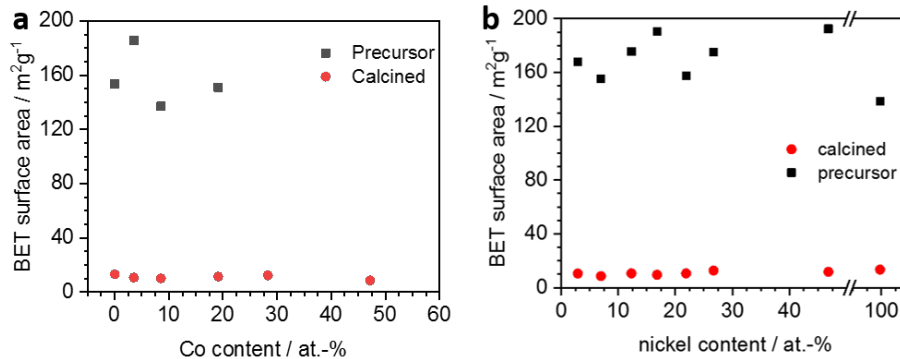


Abbildung 7: BET-Oberflächen von LFCO- (a) und LFNO (b) -Präkursoren und Prä-Katalysatoren (calcined).

Die Reduzierbarkeit der kalzinierten LFNO-Präkatalysatoren wurde mittels H₂-TPR untersucht (s. Abbildung 8). Die TPR-Profile zeigen zwei Signale bei 289 °C und 347 °C, die der Reduktion von Ni³⁺ zu Ni²⁺ und von Ni²⁺ zu Ni⁰ zuzuordnen sind. Diese Signale zeigen eine erhebliche Intensitätszunahme mit zunehmendem Ni-Gehalt. Bei hohen Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C ist ein breites Signal zu erkennen, welches der Reduktion von in der Bulk-Phase befindlichen Fe-Spezies zuzuordnen ist. Dieses Signal verschiebt sich ab einem Ni-Gehalt von 25 at% zunehmend zu geringen Temperaturen, bis hin zu 498 °C für den reinen LNO.

Die reduzierten Spezies wurden anschließend mittels Röntgenpulverbeugung untersucht (s. Abbildung 9). Die in den Diffraktogrammen sichtbaren Hauptreflexe können einer hexagonalen La(OH)₃-Phase (ICSD:245669) zugeordnet werden, wohingegen bei 20.5°, 28.8° und 35.5° Reflexe festgestellt wurden, die einer α-Eisen-Phase (ICSD:53802) entsprechen. Die Intensität dieser Reflexe nimmt mit steigendem Ni-Gehalt ab, wobei sie ab 40 at% vollständig verschwinden. Für die Proben mit 10 at%-Ni und größer können des Weiteren Reflexe bei 19.5°, 32.5° und 38° beobachtet werden, die sich einer Legierungsphase aus Fe und Ni im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 (ICSD:632933) zuordnen lassen. Diese sind ebenfalls bei der La(Fe_{0.6}Ni_{0.4})O₃-Probe sichtbar, wohingegen keine Reflexe beobachtet wurden, die sich auf eine α-Eisen-Phase zurückführen lassen.

Im Weiteren wurde die Aktivität der LFNO-Proben in der Ammoniakzersetzung getestet, indem die LFNO-Präkatalysatoren zu einer Reihe aus $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren reduziert wurden. Abbildung 10 zeigt die NH_3 -Konversion in Abhängigkeit der Probestemperatur.

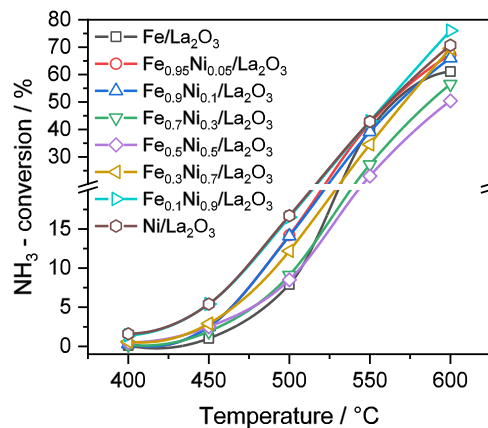


Abbildung 10: NH_3 -Konversion von acht $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 400–600 °C.

Die LFNO-Katalysatoren mit hohem Fe- oder Ni-Gehalt weisen die höchste Aktivität auf, wohingegen ein mittlerer Fe- und Ni-Gehalt für geringere Konversionen sorgt. Wird die Aktivität in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes aufgetragen, so ergibt sich daraus ein Trend, der sich als *inverse vulcano* beschreiben lässt (s. Abbildung 11).

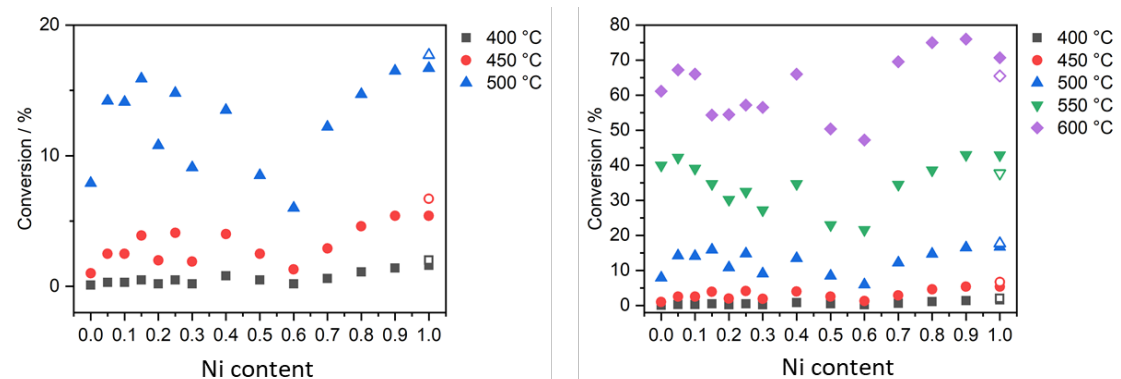


Abbildung 11: NH_3 -Konversion in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes von LFNO-Katalysatoren innerhalb eines Temperaturbereiches von 400–500 °C (links) und von 400–600 °C (rechts).

Hierbei lässt sich erkennen, dass die Aktivität der LFNO-Katalysatoren mit geringen Mengen Ni zunächst leicht zunimmt, dann bei einem Gehalt von 0.6 at% auf ein Minimum abfällt und anschließend mit zunehmendem Ni-Gehalt ansteigt.

Die Untersuchung der LFNO-Katalysatoren mittels Röntgenpulverbeugung nach der Reaktion (engl. *spent*) zeigt die Bildung unterschiedlicher Nitrid-Spezies (s. Abbildung 12).

Gefördert durch:

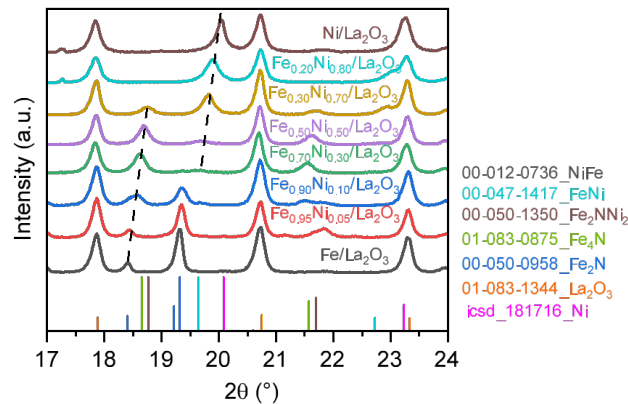


Abbildung 12: Diffraktogramme der spent-LFNO-Katalysatoren nach der Ammoniakzersetzung in einem Bereich von 17–24° 2 θ .

Während bei $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{La}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}/\text{La}_2\text{O}_3$ Reflexe beobachtet werden, die sich unterschiedlichen Nitrid-Phasen zuordnen lassen, konnte bei den spent-Katalysatoren $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}/\text{La}_2\text{O}_3$ und $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ keine Nitrid-Bildung festgestellt werden. Die geringere Aktivität der LFNO-Katalysatoren mit mittleren Fe- und Ni-Gehalten kann demnach auf die Entstehung von Fe_4N und/oder $(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ zurückgeführt werden. Die Nitridierung (Fe_2N) von $\text{Fe}/\text{La}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}/\text{La}_2\text{O}_3$ scheint sich hingegen nicht negativ auf die Aktivität auszuwirken.

Im Weiteren wurde die Synthese sowie die strukturelle und katalytische Untersuchung von Kalium-impregnierten $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{O}_4$ -Präkatalysatoren (K-MFCO) verfolgt. Dazu wurden mehrere MFCO-Präkursoren mittels Co-Fällung dargestellt, auf strukturelle Identität geprüft und anschließend zu einem Batch vereint. Das Syntheseprotokoll einer solchen Co-Fällung ist in Abbildung 13 dargestellt.

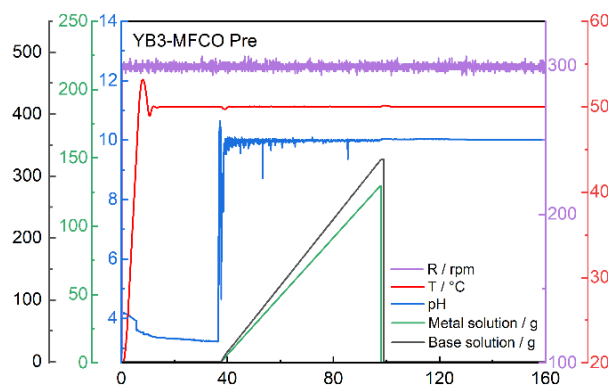


Abbildung 13: Syntheseprotokoll eines co-gefällten MFCO-Präkursors unter basischen Bedingungen.

Insgesamt wurden acht Präkursoren co-gefällt, mittels Standardcharakterisierungsmethoden auf strukturelle Identität überprüft und anschließend bei 600 °C kalziniert, um Präkatalysatoren zu erhalten. Die mittels Röntgenpulverbeugung untersuchte Probenreihe ist in Abbildung 14 dargestellt.

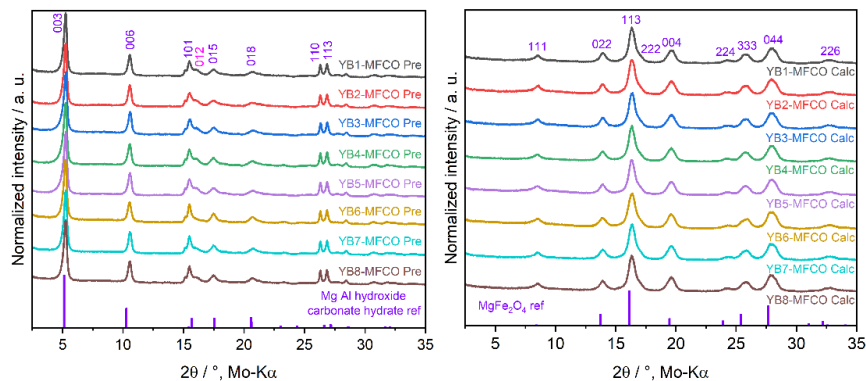


Abbildung 14: Diffraktogramme der acht co-gefällten MFCO-Präkursoren (links) und kalzinierten MFCO-Präkatalysatoren (rechts).

Sowohl die Präkursoren als auch die kalzinierten Präkatalysatoren wurden phasenrein erhalten und strukturelle Identität innerhalb der Probenreihe festgestellt. Die Präkursoren wurden zu einem Batch vereint, woraufhin diese unter Verwendung von wässrigen KHCO₃-Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an Kalium imprägniert wurden (Trockenimprägnierung). Es wurde eine Messreihe bestehend aus acht Proben angefertigt, wobei der Kaliumgehalt in einem Bereich von 0.08–8 wt% variiert wurde. Die Proben wurden anschließend zu den Präkatalysatoren kalziniert und die chemische sowie strukturelle Zusammensetzung der Proben mittels Standardcharakterisierungsmethoden untersucht. Durch Röntgenpulverbeugung und REM/EDX-Messungen wurde eine homogene Verteilung von Kalium auf der Präkatalysatoroberfläche bestätigt.

Die katalytische Aktivität der unterschiedlich imprägnierten K-MFCO-Proben sollte im Weiteren in der Ammoniakzersetzung unter Berücksichtigung von Abschnitt 3.1 „Fast-Screening“ des AmmoRef-Handbuchs untersucht werden. Dazu wurden die Präkatalysatoren mittels Reduktion in aktive xK-FeCo/MgO-Katalysatoren (xK-MFCO) überführt und anschließend mittels Fast-Screening-Messungen getestet. Die Ergebnisse der katalytischen Messungen sind in Abbildung 15 gezeigt.

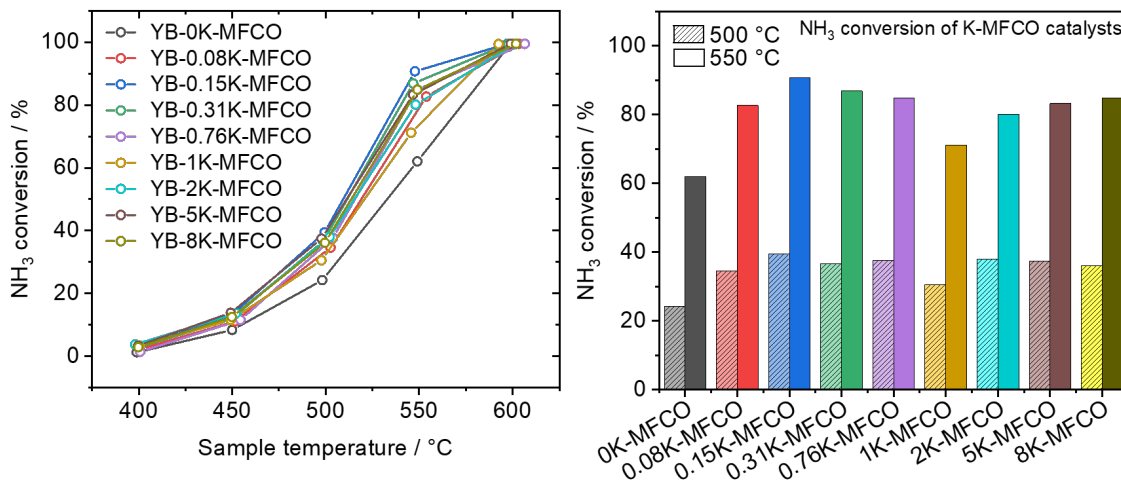


Abbildung 15: Fast-Screening-Messungen der xK-MFCO-Katalysatoren. Gezeigt ist die NH₃-Konversion als Funktion der Probenbezeichnung (links) und die absoluten Konversionswerte aufgetragen gegen die Probenbezeichnung als Balkendiagramme (rechts).

Die Proben wurden anschließend einer katalytischen Messung unterzogen, wobei die Katalysatormenge so angepasst wurde, dass die Reaktion im kinetischen Regime ablief (NH₃-Konversion <20 %). Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die intrinsischen Katalysatoreigenschaften unabhängig von extrinsischen Phänomenen wie Stofftransportlimitierungen, Wärmetransportproblemen und/oder erheblichen Konzentrationsänderungen sind. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 16 dargestellt.

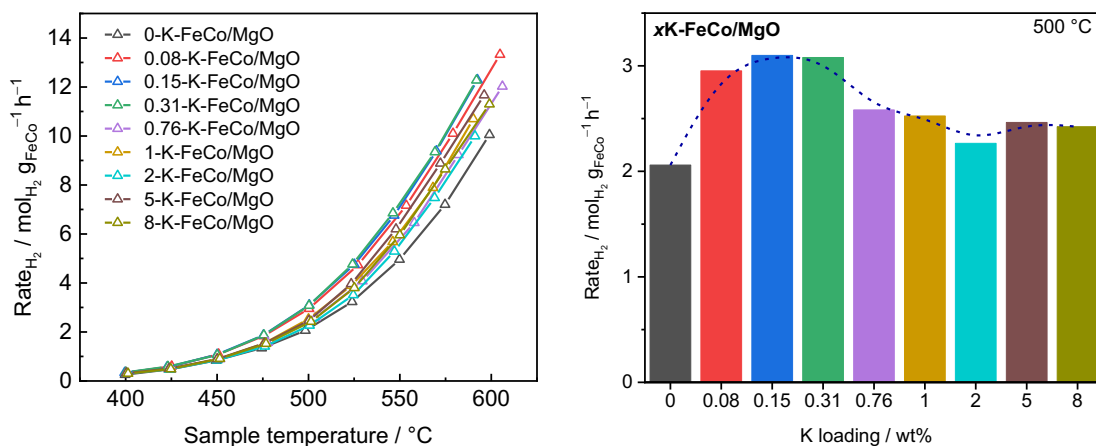


Abbildung 16: Kinetische Messungen von xK-MFCO-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 400–600 °C bei einer NH₃-Konversion unterhalb von 20 %. Dargestellt ist die Wasserstoffentstehungsrate als Funktion der Probenbezeichnung (links) und aufgetragen gegen den Kaliumgehalt bei 500 °C (rechts).

Im Vergleich zum nicht-impregnierten Katalysator konnte festgestellt werden, dass die H₂-Entstehungsrate, bei geringen Kaliumgehalten von 0.15 wt% und 0.31 wt%, um etwa 150 % gestiegen ist. Mit zunehmendem Kaliumgehalt sinkt die Rate ab, bis sie bei 8 wt%-K ein Plateau erreicht, welches eine leicht höhere Aktivität als die nicht-impregnierte Probe aufweist. Der Verlauf der H₂-Rate kann demnach als *vulcano* beschrieben werden.

Temperaturprogrammierten Desorptionsmessungen von Ammoniak (NH₃-TPD) wurden für vier ausgewählte xK-MFCO-Katalysatoren durchgeführt (s. Abbildung 17).

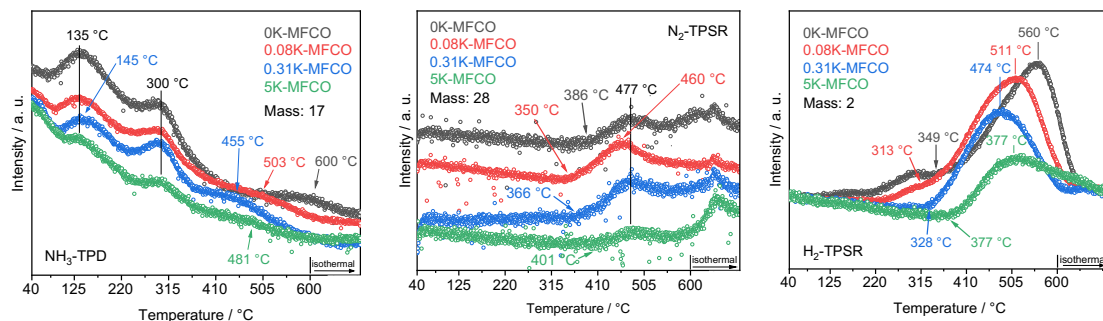


Abbildung 17: NH₃-TPD-(links), N₂-TPSR- (mitte) und H₂-TPSR-Messungen (rechts) von 0K-, 0.08K-, 0.31K- und 5K-MFCO.

Es konnte beobachtet werden, dass sich die Desorptionsmaxima der NH₃-TPD-Profile bei Zugabe von Kalium zu geringen Temperaturen verschieben, wohingegen bei Erhöhung des Kaliumgehaltes eine Verschiebung zurück zu höheren Temperaturen stattfindet. Im N₂- und H₂-TPSR-Profil kann ebenfalls eine Verschiebung der Desorptionsmaxima zu geringen Temperaturen festgestellt werden, was für eine erleichterte Desorption der Ammoniakzersetzungsprodukte spricht. Mit Hilfe der Desorptionsprofile können somit die promotierenden Eigenschaften von Kalium auf der MFCO-Katalysatoroberfläche aufgezeigt werden.

In Kooperation mit der Firma *Clariant* wurde im Weiteren eine Aufskalierung der MFCO-Synthese angestrebt. Diese konnte erfolgreich um einen Faktor von zwei und sechs erreicht werden. Der Vergleich der externen und internen synthetisierten Batches erfolgte mittels katalytischer Testung in 3 %-iger NH₃-Atmosphäre (s. Abbildung 18).

Für die interne Aufskalierung der MFCO-Synthese wurden eine Synthesestation der Firma Systag (s. Abbildung 19) im 100 L-Maßstab sowie zwei Filtrationseinheiten von Alconbury Weston Ltd (s. Abbildung 20) installiert und für eine Unterweisung in Betrieb genommen. Aufgrund von erheblichen Wasserschäden innerhalb des Kellerraumes, konnte die interne Aufskalierung der MFCO-Synthese im vorgegebenen Zeitraum jedoch nicht erreicht werden.

Gefördert durch:

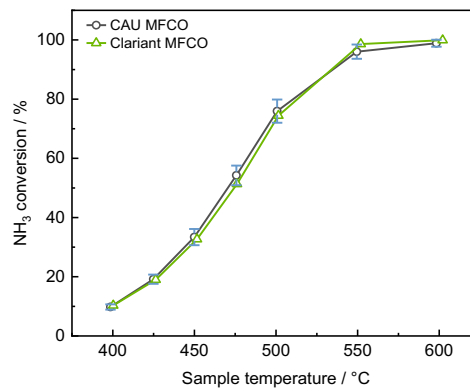


Abbildung 18: Aktivitätsvergleich eines internen (CAU MFCO) und externen (Clariant MFCO) synthetisierten MFCO-Katalysators, gemessen in 3 %-iger NH₃-Atmosphäre.



Abbildung 19: 100 L-Synthesestation der Firma Systag, installiert im Insitut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

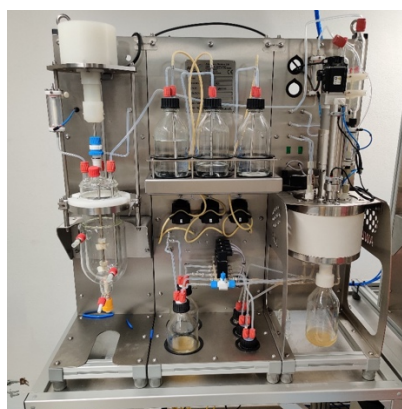


Abbildung 20: Filtrationseinheit der Firma Alconbury Weston Ltd, installiert im Insitut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

V. Verwendung der Zuwendung

V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- 0812 Beschäftigte E12-I5
- 0850 Gegenstände > 800/410/400 €, insbesondere Scale-Up Synthesestation Systag, Filtrationsanlagen AWL, Drehrohrofen HTM Reetz, Mirko-Gaschromatograph Inficon

V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Projektarbeiten entsprachen dem Arbeitsplan und waren notwendig und angemessen. Die Arbeiten und Investitionen hätten anderweitig nicht finanziert werden können.

VI. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans

Es handelte sich um ein Vorhaben im nicht-wirtschaftlichen Bereich der Universität, so dass keine wirtschaftliche Verwertung geplant war. Das Projekt war erfolgreich zur Schaffung von Know-how zur Kompetenzerhaltung (Synthese- und Skalierungskompetenzen) sowie zur Steigerung der wissenschaftlichen Konkurrenzfähigkeit. Wissenschaftliche Publikationen wurden erstellt (vergl. VIII). Es wurde wissenschaftlicher Nachwuchs während der Projektarbeit herangezogen (Bachelor- und Masterarbeiten zum Projektthema, Qualifikation der Projektdurchführenden Dr. Chen zum Professor an der Universität Fuzhou, China). Ausgewählte Projektergebnisse werden in der Lehre im Masterstudiengang verwendet, u.a. im Modul chem5022 „Chemistry of the Hydrogen Economy“. Ein Folgeprojektantrag beim Land Schleswig-Holstein zum Förderaufruf „Transformationspfade für ein klimaneutrales Schleswig-Holstein“ wurde gestellt. Ein Folgeverbund unter dem Arbeitstitel AmmoRef 2.0 ist in Vorbereitung.

VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit

Dem Antragsteller sind keine während der Projektlaufzeit erzielten Fortschritte von anderen Stellen bekannt, die einen relevanten Einfluss auf das Arbeitsprogramm haben könnten.

VIII. Erfolgte Veröffentlichungen

Tabelle 1: Erfolgte Veröffentlichungen

Datum	Art der Veröffentlichung	Titel	Autoren
2025	Artikel in wiss. Fachzeitschrift: Wang et al., ChemCatChem 2025, 17(5), e202400860.	Hydrogen Release From Ammonia: Size and Support Effects in Heterogeneous Transition Metal Catalysis	Wang, Chen, Behrens
2024	Artikel in wiss. Fachzeitschrift: Chen et al., Nature Commun. 2024, 15(1), 871.	Highly loaded bimetallic iron-cobalt catalysts for hydrogen release from ammonia	Chen, Jelic, Rein, Najafshirvari, Schmidt, Girgsdies, Kang, Wandzilak, Rabe, Doronkin, Wang, Friedel Ortega, DeBeer, Grunwaldt, Schlögl, Lunkenbein, Studt, Behrens
2024	Artikel in wiss. Fachzeitschrift: Atanu et al., Inorg. Chem. 2024, 63(35), 16217.	Probing the Local Environment in Potassium Salts and Potassium-Promoted Catalysts by Potassium Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy	Atanu, Peredkov, Behrens, DeBeer

Literaturverzeichnis

1 Davidson, D. F.; Kohsehoinghaus, K.; Chang, A. Y.; Hanson, R. K., A PYROLYSIS MECHANISM FOR AMMONIA. *International Journal of Chemical Kinetics* 1990, 22, 513-535.

2 Boisen, A.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Christensen, C. H., Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst. *Journal of Catalysis* 2005, 230, 309-312.

3 a) Lamb, K. E.; Dolan, M. D.; Kennedy, D. F., Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44, 3580-3593. b) Bell, T. E.; Torrente-Murciano, L., H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review. *Topics in Catalysis* 2016, 59, 1438-1457. c) Wan, Z.; Tao, Y.; Shao, J.; Zhang, Y.; You, H., Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Convers. Manage.* 2021, 228. d) Mukherjee, S.; Devaguptapu, S. V.; Sviripa, A.; Lund, C. R. F.; Wu, G., Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, 226, 162-181.

4 a) Ortega, K. F.; Rein, D.; Lüttmann, C.; Heese, J.; Özcan, F.; Heidelmann, M.; Folke, J.; Kähler, K.; Schlögl, R.; Behrens, M., Ammonia Decomposition and Synthesis over Multinary Magnesioferrites: Promotional Effect of Ga on Fe Catalysts for the Decomposition Reaction. *ChemCatChem* 2017, 9, 659-671. b) Rein, D.; Friedel Ortega, K.; Weidenthaler, C.; Bill, E.; Behrens, M., The roles of Co-precipitation pH, phase-purity and alloy formation for the ammonia decomposition activity of Ga-promoted Fe/MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2017, 548, 52-61.

5 a) Zhang, J.; Gao, M.-R.; Luo, J.-L., In Situ Exsolved Metal Nanoparticles: A Smart Approach for Optimization of Catalysts. *Chemistry of Materials* 2020, 32, 5424-5441. b) Kwon, O.; Joo, S.; Choi, S.; Sengodan, S.; Kim, G., Review on exsolution and its driving forces in perovskites. *Journal of Physics: Energy* 2020, 2, 032001. c) Mette, K.; Kühl, S.; Tarasov, A.; Willinger, M. G.; Kröhnert, J.; Wrabetz, S.; Trunschke, A.; Scherzer, M.; Girgsdies, F.; Düdder, H.; Kähler, K.; Ortega, K. F.; Muhler, M.; Schlögl, R.; Behrens, M.; Lunkenbein, T., High-Temperature Stable Ni Nanoparticles for the Dry Reforming of Methane. *ACS Catalysis* 2016, 6, 7238-7248.

6 Tseng, J.-C.; Gu, D.; Pistidda, C.; Horstmann, C.; Dornheim, M.; Ternieden, J.; Weidenthaler, C., Tracking the Active Catalyst for Iron-Based Ammonia Decomposition by In Situ Synchrotron Diffraction Studies. *ChemCatChem* 2018, 10, 4465-4472.