TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN

Leitprojekt TransHyDE

TransHyDE-Projekt AmmoRef

Multinäre (Oxid-)Nitrid-Katalysatoren und nachhaltige Reaktorkonzepte für Niederdruck- und Hochdruckrouten der Ammoniakreformierung

Sachbericht zum Verwendungsnachweis Teil II: Langfassung

Stand:	30.09.2025
Einreichungsdatum (TIB):	XX.XX.2026
Partnerin/Partner:	Technische Universität Berlin
Autorin/Autor:	Eva Heppke, Michael Geske, Martin Lerch, Frank Rosowski
Fördertitel:	Verbundvorhaben TransHyDE_FP3: Reformierung von Ammoniak
Förderkennzeichen:	03HY203C
Disclaimer:	*Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor/den Autoren.*

Gefördert durch:

Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt

Finanziert von der Europäischen Union NextGenerationEU

Gefördert durch:
Leitprojekt TransHyDE
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 7
III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten 8
IV. Wesentliche Ergebnisse 13
V. Verwendung der Zuwendung 27
V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 27
V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten 27
VI. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans . 29
VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit 29
VIII. Erfolgte Veröffentlichungen 29
Literaturverzeichnis 33

Abkürzungsverzeichnis

GHSV	Gas Hourly Space Velocity
GLT	Glas Lined Tubing

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: *Thermodynamische Betrachtung der Ammoniakumsetzung bei verschiedenen Drücken. Der Zielumsatz von 98.5 % wird bei erhötem Druck erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht.* *7*
Abbildung 2: *Ammoniakkonversion (%) bei 500 °C der in diesem Teilprojekt dargestellten und katalytisch getesteten Materialien. Proben 1-6: Binäre Übergangsmetallnitride, Proben 7-26: Multinäre Übergangsmetallnitride und -oxidnitride, Proben 27-46: Multinäre Lithiumübergangsmetallnitride und -oxidnitride, Proben 47-64: Komposite. Die genaue Nummerierung ist in Tabelle 1 (nächste Seite) erläutert. Die vom Projektpartner Clariant zur Verfügung gestellten industriellen Referenzkatalysatoren sind als farbige Linien eingezeichnet.* *13*
Abbildung 3: *Röntgenpulverbeugungsaufnahme von Fe_3Mo_3N mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.* *16*
Abbildung 4: *Kristallstruktur von Fe_3Mo_3N mit Koordinationspolyedern.* *16*
Abbildung 5: *In situ-Röntgenpulverbeugungsaufnahme von Fe_3Mo_3N unter Katalysebedingungen. Ab etwa 450 °C ist eine Reaktion mit dem umgebenden Ammoniakgas zu binären Nitriden von Eisen und Molybdän zu beobachten (Markierungen).* *17*
Abbildung 6: *Konversion für feste Lösungen $Fe_{3-x}Co_xMo_3N$ im Vergleich mit einem Referenzkatalysator des Projektpartners Clariant. Die Messungen wurden vom MPI CEC durchgeführt.* *17*
Abbildung 7: *Beispiel einer Messung mit wiederkehrenden Referenzbedingungen (500 °C) und Stabilitätsmessungen bei höheren Temperaturen* *19*
Abbildung 8: Aktivitäten abhängig vom Reaktormaterial. Der Kontakt mit Edelstahl führt bereits bei Temperaturen von 650 °C zu fast 40 % Umsatz. *20*
Abbildung 9: Vereinfachtes Fließbild und Bild der GLT-Anlage *21*
Abbildung 10: Zeichnung des Versuchsaufbaus (links) und Bild (Mitte), sowie der Bauraum für die Reaktormodule (rechts). Hier mit (a) Thermoelementen, (b) Einlass, (c) Flansch-Kühlung, (d) Helium Einlass und (e) Quench-Luft-Einlass *21*
Abbildung 11: Skizze des Reaktormoduls (links) mit: (a) Thermoelemente für innere Profilmessung, (b) Top Flansch, (c) mittlerer Flansch, (d) Edelstahl-Reaktor, (e)Quarz-Inlay, (f) Heizelement, (g) Isolation), (h) Kühlblock, (i) Thermoelemente für äußere Profilmessung, (j) FFKM Dichtring, (k) Vor- und Nachschüttung, (l) Katalysatorbett, (m) Inlay-Halter und Positionen der inneren und äußeren Thermoelemente (rechts) *22*
Abbildung 12: Temperaturprofile verschiedener Reaktionstemperaturen (rechts) und der Einfluss der endothermen Reaktion auf das Temperaturprofil (rechts) *22*
Abbildung 13: Ein direkt elektrisch beheizter Monolith (links) und eine Extrudatschüttung (rechts). Beides betrachtet mit einer Wärmebildkamera. *23*
Abbildung 14: Vergleich eines Nickel Katalysators, AC018, und eines Eisen-Kobald-Nitrids unter der geforderten GHSV (links) und Vergleich der beiden Nitrid-Katalysatoren bei 500 °C und geringeren Drücken (rechts) *24*
Abbildung 15: Vergleich berechneter und gemessener Umsätze. Dabei sind links die Vergleiche der zum Training verwendeten Datensätze zu sehen, rechts die nie für das Training verwendeten Hochdruckpunkte mit dem jeweiligen Modell erstellt aus entweder 1 bar, 1 + 10 bar und 1 + 10 + 15 bar *26*

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: In diesem Teilprojekt entstandene und katalytisch getestete Materialien. Links: Summenformel, Mitte: Ammoniakkonversion bei 500 °C in %, rechts: Probennummer in Abbildung 1. ..... *14*
Tabelle 2: Eine Auswahl untersuchter Katalysatoren *24*
Tabelle 3: Kinetische Parameter beider Katalysatoren *25*
Tabelle 4: Erfolgte Veröffentlichungen. *29*

Gefördert durch:
Leitprojekt TransHyDE
Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt
Finanziert von der Europäischen Union NextGenerationEU

I. Ursprüngliche Aufgabenstellung

a) Das hier beschriebene Teilprojekt der TU Berlin (Teil 1: Nitridforschung) im Verbund AmmoRef befasste sich mit der Synthese und Optimierung von Nitrid-basierten Katalysatoren zur Ammoniakreformierung. Es war das einzige Teilprojekt, das sich mit der gezielten Synthese von Nitriden als Katalysatoren sowohl für den Hochdruck- als auch für den Niederdruckbereich beschäftigte.
Ausgehend vom Stand der Literatur sollten mono- als auch multiphasige Materialien präpariert, chemisch und strukturell charakterisiert und den Verbundpartnern zur Verfügung gestellt werden. Wie unter Punkt III im Detail beschrieben, beinhaltete dies, dass neben den als vielversprechend einzuschätzenden Wegen wie der Synthese von Kompositen aus Metallnitriden und Lithiumamiden, deren Leistung laut Literatur schon an die von industriell eingesetzten Katalysatoren heranreichen, oder der Verwendung von multinären Übergangsmetallnitriden auch Aspekte in den Vordergrund gerückt werden sollen, die ein tiefergehendes Verständnis der Katalysatoraktivität erlauben und damit mittelfristig eine gezielte wissensbasierte Optimierung der Materialien ermöglichen. Aspekte wie der Einfluss der elektronischen Struktur der Nitride, die in der gleichen Substanzklasse und sogar im gleichen Stoffsystem gezielt variiert werden sollte, oder der Einfluss der Beweglichkeit von Stickstoffspezies im Volumen (bisher in der Literatur praktisch nicht berücksichtigt) als auch an der Oberfläche sollten im Fokus des Teilprojektes stehen. Neben der Zurverfügungstellung von Katalysatoren und Strukturdaten für die Projektpartner war es ein wichtiges Ziel, die eben beschriebenen Einflüsse zu verstehen und gezielt zur Katalysatoroptimierung zu nutzen. Dazu sollten auch *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen unter Katalysebedingungen an eigenen und von Partnern zur Verfügung gestellten Proben durchgeführt werden. Das Teilprojekt sollte sowohl Katalysatoren für den Nieder- als auch den Hochdruckteil des Verbundes liefern, wobei hier der Anspruch war, die Aktivitäten von Industriekatalysatoren gegen Ende des Projektes zu übertreffen, als auch Materialien, die zu einem grundlegenden Verständnis der Bedingungen für einen aktiven Katalysator beitragen.

b) Das zweite Teilprojekt der TU Berlin befasst sich mit nachhaltigen Reaktorkonzepten für die Hochdruck Ammoniakreformierung und die Erzeugung von qualitativ hochwertigen Daten für die Erstellung von Reaktionskinetiken für die spätere Auslegung von Reaktoren.
Die Rückgewinnung des Wasserstoffs aus Ammoniak ist ein stark untersuchtes Feld in der Wissenschaft, allerding nur für die Reaktion unter Normaldruck. Die direkte Verwendung des Wasserstoffs in der chemischen Industrie verlangt Drücke von 30 bar – 50 bar. Die Reformierung unter höheren Drücken benötigt deutlich höhere Temperaturen um die Zielzahl von 98.5 % Umsatz zu erreichen (thermodynamische Betrachtung siehe Abbildung 1), und stellt große Herausforderungen an Katalysator- und Reaktormaterialien. Beheizungen für die endotherme Reaktion kann bei Temperaturen bis 800 °C derzeit nur durch Gasbefeuerung erreicht werden.
Darum wurden in diesem Teilprojekt die Stabilität und Reaktivität verschiedener Katalysatorklassen bei diesen Reaktionsbedingungen untersucht. Dafür wurden ausgewählte, vielversprechende Kandidaten von unseren Projektpartnern verwendet. Sofern ein Stabilitätsfenster vorhanden war, wurde eine Reaktionskinetik aufgenommen.
Um qualitativ hochwertige Daten aufzunehmen, muss die Eigenreaktivität des Versuchsstandes möglichst gering sein. Weiterhin müssen alle verwendeten Materialien in einem sicheren Prozessfenster betrieben und die Endothermie der Reaktion berücksichtigt werden. Dafür wurde eine neue Anlage im Labormaßstab geplant, ausgelegt, gebaut und validiert. Weiterhin wurden am BasCat und Partnern verschiedene Heizkonzepte untersucht, um die Energie für die endotherme Reaktion z.B.

über den induktiven oder resistiven Weg in den Reaktor einzutragen. Die daraus erhaltenen Daten wurden den Partnern zur Verfügung gestellt und unterstützen bei der Auslegung eines Reaktors im Technikumsmaßstab.

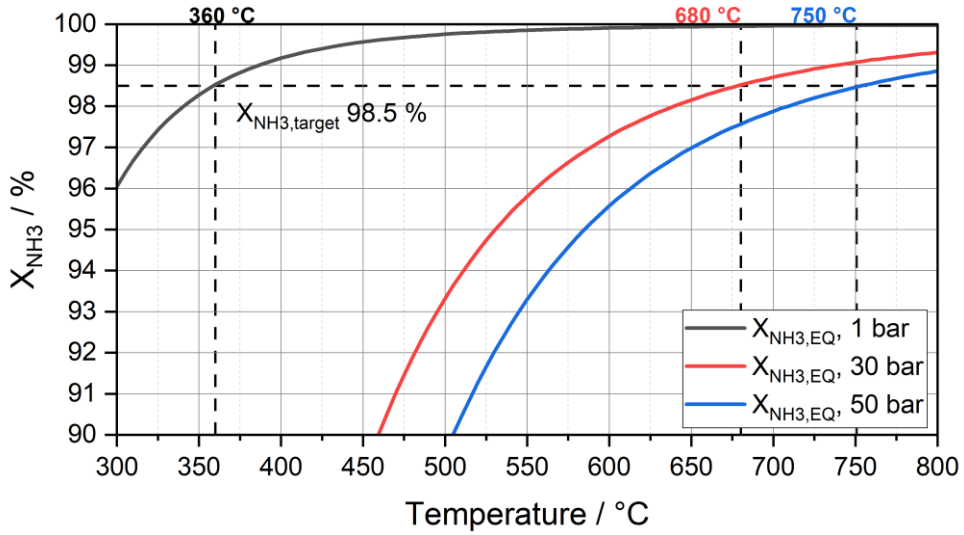

Abbildung 1: Thermodynamische Betrachtung der Ammoniakumsetzung bei verschiedenen Drücken. Der Zielumsatz von 98.5 % wird bei erhötem Druck erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht.

II. Vormaliger Stand des Wissens

a) Die Zersetzung von Ammoniak ist endotherm und die Lage des Gleichgewichts druckabhängig. Für die Umkehrreaktion der Ammoniaksynthese, die idealerweise unter anderen Randbedingungen (hohe Ammoniakaktivität etc.) verläuft als die Bildungsreaktion, müssen die Katalysatoren modifiziert bzw. neuartige Materialien gefunden werden [1]. Ein Überblick über die wichtigsten Zersetzungskatalysatoren zeigte, dass diese grob in zwei Klassen eingeteilt werden können: Edelmetall-basierte Katalysatorsysteme und Übergangsmetallnitride, auch in Kombination mit Lithiumamiden oder-imiden, wobei Letztere inzwischen bezüglich ihrer Aktivität an die metallbasierten Katalysatoren heranreichen [2]. Es sei hier noch erwähnt, dass der Reaktionsmechanismus der Ammoniakzersetzung vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen (Druck etc.) abhängt [3].
Für die Nitrid-basierten Katalysatoren, die in diesem Projekt bearbeitet werden sollten, hat sich in den letzten Jahren gezeigt, dass multinäre Nitride binären Phasen in ihrer katalytischen Aktivität überlegen sind (z. B. [4]). Dies gilt allerdings nur für den Temperaturbereich 450-550 °C, während Katalysatoren dieser Art auch erst bei Temperaturen um 600 °C vollständige Konversion zeigen [5], vergleichbar den binären Materialien. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Lithiumimid zu einer signifikanten Erhöhung der Aktivität von Übergangsmetallnitriden bei niedrigen Temperaturen (unter 300 °C) führt, wobei auch die Bildung eines Lithiumübergangsmetallnitrids diskutiert wird [6]. Die Rolle von ternären Lithiumübergangsmetallnitriden heben auch Tagliazucca et al. hervor [7]. Eisen- bzw. Mangannitrid-Lithiumimid-Komposite werden als besonders erfolgversprechend eingestuft, der Synergieeffekt ist aber nicht verstanden.
Auffallend war, dass bislang Aspekte wie die Beweglichkeit des Stickstoffs im Festkörper praktisch keine Beachtung gefunden haben. Auch systematische Studien zum Einfluss der Bandstruktur (gleiches

Stoffsystem, Erhalt der Kristallstruktur) auf die Aktivität, die ein vertieftes Verständnis der katalytischen Prozesse erlauben würden, waren nicht bekannt.

b) Die Reformierung von Ammoniak ist eine seit 100 Jahren sehr gut untersuchte Reaktion über viele Materialklassen, allerdings nur bei tieferen Temperaturen und geringen Drücken [mg1, mg2, mg3]. Kinetische Untersuchungen bei den erforderlichen hohen Drücken von bis zu 50 bar wurden allerdings nur wenig untersucht [8, 9, 10, 11]. Die Frage, ob sich bestehende Katalysatorsysteme für diese Konditionen eignen, oder die neu gefundenen, ist Hauptteil dieser Arbeit. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass ein erhöhter Wasserstoffpartialdruck sich negativ auf die Produktivität des Katalysators auswirkt. Wie stark dieser Einfluss ist und ob er für alle Materialklassen einem ähnlichen Muster folgt ist nicht für alle Bedingungen bekannt.
Weiterhin ist die Frage nach alternativen Beheizungskonzepten für diese endotherme Reaktion weitestgehend unerforscht. Die Induktionsheizung ist Stand der Technik außerhalb des Betriebes chemischer Reaktoren – z.B. als Induktionsherd oder zum Erhitzen metallischer Bauteile. Die resistive Beheizung bei diesen Temperaturen allerdings nicht. Daher werden unterschiedliche Arten der elektrischen Beheizung getestet, mit dem Ziel der Verwendung von Strom an Stelle von fossilen Energieträgern und der Möglichkeit einer Steigerung der Produktivität durch die gezielte Einbringung der Energie an der Stelle des Verbrauches.

III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten

a) Die Darstellung der durchgeführten Arbeiten erfolgt der Übersichtlichkeit wegen mit Verwendung des Rasters des Antrags.

AP8/12 – Tätigkeit 1 – TUB: Aufbau der Syntheseanlagen:
Für das Projekt war es wichtig, dass eine große Anzahl von Versuchen parallel durchgeführt werden konnte, um schnell eine große Anzahl als geeignet erscheinender Katalysatoren zu präparieren. Für die Ammonolyse oxidischer oder metallischer Vorläufer sowie die Reduktion stickstoffhaltiger Ausgangsverbindungen werden Öfen mit einstellbaren Gasverhältnissen bzw. Sauerstoffaktivitäten benötigt. In meiner Arbeitsgruppe waren noch zwei Rohröfen mit geeigneter Peripherie (computergesteuerte Gasmischanlagen etc.) aus einem inzwischen beendeten Projekt vorhanden, die für die hier beantragten Arbeiten genutzt wurden. Dies war aber bei weitem nicht ausreichend, sodass noch weitere vier solche Anlagen angeschafft wurden. Die Syntheseversuche konnten direkt bei Projektbeginn in den beiden vorhandenen Anlagen beginnen, danach wurden dann die zusätzlichen Systeme aufgebaut. Nachdem sich der Projektbeginn und die Beschaffung der neuen Synthesesysteme verzögerte, wurden weitere Öfen von anderen Projekten abgezogen und für die Synthesen im Rahmen dieses Projektes verwendet. Zusätzlich konnte eine Vakuumsinteranlage zur Darstellung von hochtemperaturstabilen Keramiken verwendet werden (in Tätigkeit 3 beschrieben). Pro Woche und Ofen konnten so 1-2 Versuche (pro Versuch bis zu 40 Stunden Ofenzeit) stattfinden. Diese hohe Zahl an Versuchen war erforderlich, da die Anzahl der zu variierenden Parameter sehr groß war und eine zeitnahe Bereitstellung vielversprechender Pulver angestrebt wurde. Auch das Vordringen in Substanzklassen, die bislang für die Ammoniakzersetzung praktisch noch nicht berücksichtigt wurden, hat viele Versuche erfordert.

AP8/12 – Tätigkeit 2 – TUB: Nitridbasierte Materialien mit durchstimmbarer elektronischer Struktur:
Im Fokus stand der Einfluss der elektronischen Eigenschaften der Katalysatoren, auch durch Variation der chemischen Zusammensetzung bei gleichbleibendem Strukturtyp. Hierfür wurden binäre

Übergangsmetallnitride sowie diverse feste Lösungen unter Erhalt der Kristallstruktur, beispielsweise aus den quasibinären Systemen TiN-VN und CrN-VN, dargestellt. So kann der Einfluss der elektronischen Struktur in erster Näherung bestimmt werden. Im nächsten Schritt konnten dann ternäre Nitride wie Fe_3Mo_3N und Co_3Mo_3N und ihre festen Lösungen $Fe_{3-x}Co_xMo_3N$ präpariert und charakterisiert werden. Insgesamt sind so Aussagen über die Eigenschaften von binären, ternären und quaternären Phasen möglich. Es wurde auch eine ganze Reihe weiterer Nitride und Oxidnitride (Einfluss von Sauerstoff auf die katalytischen Eigenschaften) hergestellt und an die Projektpartner zur Testung versandt. Hier drei Beispiele, eine vollständige Auflistung aller katalytisch getesteten Pulver findet sich im Ergebniskapitel: Ni_2Mo_3N, $ZrTaN_3$, $LaWN_3$, Ba_2VHfO_5N. Für die Synthesen wurden sowohl klassisch-festkörperchemische als auch mechanochemische Syntheseverfahren eingesetzt.

AP8/12 – Tätigkeit 3 – TUB: Der Einfluss der Stickstoffmobilität:
Bei dem Prozess der katalytischen Ammoniakzersetzung kommt der Beweglichkeit von Stickstoff-Spezies auf der Oberfläche und im Festkörper höchstwahrscheinlich eine wichtige Rolle zu. Katalytische Untersuchungen an Materialien, für die eine hohe Stickstoffmobilität bekannt ist, waren von Gruppen außerhalb dieses Konsortiums noch nicht durchgeführt worden. Langjährige Arbeiten der Gruppe Lerch (Projektleiter) zur Stickstoffdiffusion in Oxidnitriden haben ergeben, dass multinäre Zirconium-basierte Oxidnitride mit vom anionendefizitären Fluorittyp abgeleiteten Kristallstrukturen und einer statistischen Verteilung der Anionenleerstellen auch bei moderaten Temperaturen eine deutliche Mobilität von Stickstoffanionen aufweisen. Besonders Phasen im System Y-Zr-O-N sind hier zu nennen. Im Rahmen von Tätigkeit 3 wurden Phasen der eben beschriebenen Art hergestellt, wobei die Zusammensetzungen so gewählt wurden, dass eine besonders hohe Stickstoffmobilität realisiert zu erwarten war. Da die elektronische Teilleitfähigkeit in diesen Phasen sehr gering ist, wurde zusätzlich die elektronische Struktur durch Substitution mit nicht-d^0-Elementen beeinflusst. Ziel war die Kombination aus variierbarer Bandstruktur und hoher Stickstoffmobilität.
Experimenteller Ansatz: Synthese von Übergansmetalloxidnitriden mit hoher Stickstoffmobilität auf Basis von Zirconium durch Nitridierung von oxidischen Vorläufern. Zur Optimierung der Stickstoffionenleitfähigkeit wurden Proben mit Gehalten bis zu 15 % Y_2O_3 oder CaO hergestellt, chemisch und strukturell charakterisiert und an Projektpartner zur katalytischen Testung versandt. Zur Variation der elektronischen Struktur wurden Materialien hergestellt, die zusätzlich Titan oder Cer enthielten. Unter Katalysebedingungen liegen diese in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor und führen somit zu einer signifikanten elektronischen Teilleitfähigkeit.

AP8/12 – Tätigkeit 4 – TUB: Der Einfluss von Lithium:
Wie in Abschnitt I ausgeführt, scheint die Anwesenheit von Lithium im Katalysator die Eigenschaften signifikant zu verbessern. Im Rahmen von Tätigkeit 4 wurden deshalb multinäre lithiumhaltige Nitride und Oxidnitride von Übergangsmetallen hergestellt. Der Gehalt an Lithium wurde hierbei variiert, von lithiumarm bis lithiumreich. Hier einige Beispiele, eine vollständige Angabe aller synthetisierten und getesteten Phasen findet sich im Ergebnisteil dieses Berichts: $LiMoN_2$, $LiWN_2$, Li_7VN_4, $Li_{16}Ta_2ON_8$, $Li_{16}Nb_2ON_8$, $Li_{14}Cr_2ON_8$, Li_6MoN_4, $Li_5Ni_3N_3$, Li_7MnN_4, $Li_{16}Mn_2N_8O$.
Experimenteller Ansatz: Die Hauptschwierigkeit, die es zu Beginn zu überwinden galt, war die Entwicklung einer möglichst universellen Methode, die es erlaubt, die gewünschten Lithium-haltigen Verbindungen phasenrein herzustellen. Die in der Literatur beschriebenen Synthesen waren zu aufwändig, um Proben in für Katalysetests ausreichenden Mengen darzustellen. Es wurde von uns eine Ampullentechnik entwickelt, die es erlaubt, Katalysatoren von guter Qualität im Grammbereich darzustellen. Das Lithium zu Übergangsmetall-Verhältnis konnte dabei über einen großen Bereich variiert werden.

AP8/12 – Tätigkeit 5 – TUB: Komposite:
Aus der Literatur (siehe oben) ist bekannt, dass Komposite mit Lithiumamid bzw. -imid deutlich bessere katalytische Eigenschaften haben sollen als einphasige Materialien. Bei hohen Temperaturen kommt es zu dynamischen Prozessen mit der Bildung von komplexen Phasen. Dieser Ansatz wurde auf unsere Verbindungen angewandt. Von ausgewählten Materialien wurden Komposite mit Lithiumamid hergestellt, chemisch und strukturell charakterisiert und bei den Projektpartnern getestet. Dabei wurden einerseits einfache binäre Nitride wie CrN und TiN eingesetzt, andererseits Katalysatoren mit einer sehr guten Aktivität wie $Li_5Ni_3N_3$. Eine vollständige Angabe aller katalytisch getesteten Komposite findet sich im Abschnitt IV. Zum Verständnis der dynamischen Vorgänge bei hohen Temperaturen wurden *in situ*-Hochtemperaturröntgenbeugungsuntersuchungen unter Katalysebedingungen durchgeführt. Die Darstellung der Komposite erfolgte einerseits mechanochemisch aus den Einzelkomponenten, andererseits durch geeignete Syntheseverfahren, bei denen die beiden Phasen direkt entstehen.

AP8/12 – Tätigkeit 6 – TUB: Optimierung der Morphologie und Oberfläche der Partikel:
Es wurden verschiedene Versuche unternommen, durch Variation der Syntheseparameter bzw. durch nachträgliche mechanochemische Behandlung der Pulver die Morphologie bzw. Oberfläche der Partikel zu beeinflussen. Da die Pulver zur Vorbereitung der Katalysemessungen gemahlen und gesiebt werden, hat sich dieser Weg der Optimierung als nicht zielführend erwiesen. Ein gangbarer Weg könnte allerdings die Darstellung von strukturierten Katalysatoren sein, was allerdings den Rahmen des Projektes sprengte.

Zusammenarbeit innerhalb des Verbundes
Die in der Arbeitsgruppe Lerch (Teilprojekt 1) synthetisierten und bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und Kristallstruktur charakterisierten Nitrid-basierten Katalysatoren wurden sowohl im Nieder- als auch im Hochdruckbereich getestet. Ein erstes Katalysatorscreening wurde am MPI CEC in der Gruppe Ruland durchgeführt. Mit Hilfe der so erhaltenen Erkenntnisse wurden Katalysatoren selektiert und im Sinne einer Rückkopplungsschleife optimiert. Vielversprechende Kandidaten wurden an der TU Berlin in der Gruppe Rosowski detaillierter bezüglich ihrer Performance untersucht, besonders im Hochdruckbereich. Industrielle Referenzkatalysatoren stellte die Firma Clariant zur Verfügung. Für ein tieferes Verständnis der Vorgänge am Katalysator wurden geeignete Materialien für *in situ*-Untersuchungen an die Arbeitsgruppe DeBeer (MPI CEC) und das Fritz-Haber-Institut der MPG weitergegeben. *In situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsmessungen unter Katalysebedingungen in unseren Laboren wurden an Katalysatoren der Gruppen Muhler (MPI CEC) und Behrens (Universität Kiel) durchgeführt. Diese sind entscheidend zum Verständnis der realen Vorgänge im Katalysator unter Einsatzbedingungen. Die Ergebnisse sind den Berichten der Kollegen zu entnehmen.

b) Die Darstellung der durchgeführten Arbeiten erfolgt der Übersichtlichkeit wegen mit Verwendung des Rasters des Antrags.

AP 14: Energiezufuhr

Im Rahmen der Energiezufuhr-Studie wurden verschiedene Reaktormodule getestet. Es wurden 2 verschiedene Anlagen mit unterschiedlichen Reaktorkonzepten für den indirekten Wärmeeintrag über eine normale Ofenheizung realisiert. Diese dienen vorwiegend für die Aufstellung von

Reaktionskinetiken. Ein Reaktormodul für die direkte elektrische Beheizung wurde installiert, betrieben und die grundlegende Funktion bestätigt. Leider konnte noch keine langzeitstabile, leitfähige Komponente für leitfähige Schüttungen / Extrudate identifiziert werden. Die induktive Beheizung wurde in der Gruppe von Grigorios Kolios (BASF SE) weiterverfolgt wurden. Hier, an einem Versuchstand der IVCT Stuttgart, konnte die induktive Beheizung von leitfähigen Wabenkörpern gezeigt werden. Eine detailliertere Auflistung findet sich im Bericht der BASF.

AP 15: Materialien und Sicherheit – Reaktorbau

Dieser Arbeitsabschnitt startete mit einer Literaturstudie über die Beständigkeit von Stählen. Der gewählte Reaktoraufbau muss zwei Funktionen erfüllen. Einerseits spielt der Sicherheitsaspekt eine Rolle (Stahl-Nitridierung), andererseits darf der Reaktor auch nicht zur Reaktion beitragen. Da gewöhnlicher Stahl spätestens ab 500 °C einen signifikanten Umsatz zeigt, wurde das Reaktorkonzept beider Anlagen auf Stahlkontakt bei nur niedrigen Temperaturen <450 °C optimiert. Unterhalb dieser Temperatur ist die Nitridierung sehr langsam und der Reaktor stabil. Weiterhin ist der Beitrag zur Reaktivität ausreichend klein. Das Reaktormodul für die detaillierten kinetischen Messungen wurde als tube-in-tube Reaktor von der BASF (Grigorios Kolios) gebaut, mit Stahl und Inertgas Kontakt für die Druckhaltung, und Quartzkontakt für die reaktive Zone. Im zweiten Reaktor konnte eine ausreichende Stabilität und Inertheit über die Verwendung von GLT Rohren erreicht werden.
Die am Projektbeginn angedachte Inertisierung von Reaktorkomponenten wurde probiert, hat sich allerdings wegen der mechanisch nicht stabilen Beschichtung als nicht machbar herausgestellt. Dies wurde leider ebenfalls von weiteren Projektpartnern festgestellt.

AP 16: Katalysator und kinetische Untersuchungen

Neben eines Referenzkatalysators für den Niederdruckbereich – Ruthenium auf Carbon – um die Anlagen zu validieren, wurde ebenfalls ein Referenzkatalysator von der BASF zur Verfügung gestellt – geträgertes Nickel. Dieser war im Hochtemperatur/Hochdruck-Bereich stabil. Nach den Tests der Reaktormodule zeigte sich, dass für kinetische Messungen und vergleichende Studien die indirekte Ofenheizung die geeignete Form der Beheizung war. Die bei der induktiven Beheizung verwendeten monolithischen Körper wurden als geeignete Katalysatorträger identifiziert (ähnlich Abgaskatalysatoren).
Nach der Untersuchung geeigneter Katalysatoren konnte eine Ni-basierte Rezeptur als aussichtsreichster Kandidat für den Betrieb des Technikums gefunden werden. Andere Katalysatoren zeigten zwar auch eine gute Reaktivität (z.B. einige Nitride), allerdings auch eine Deaktivierung unter den harschen Bedingungen bei der Hochdruck-Route.

AP 17: Labortests

Für dieses Projekt wurden zwei Versuchsstände gebaut oder umgerüstet. Da die Zuwendungsbescheid erst verspätet ankam und die Lieferzeiten auf Grund der Pandemie sehr lang waren, wurde eine vorhandene Anlage für zumindest Mitteldruck-Bedingungen umgerüstet (20 bar und 650 °C). Damit konnte sehr zügig gestartet werden. Die eigentliche Anlage wurde mit schneller Analytik ausgestattet. Sie gestattete eine segmentierte Beheizung des Reaktormodules bis zu Temperaturen von 750 °C. Eine stabile Hochdruck-Gasversorgung mit der Möglichkeit zu Co-Dosierexperimenten wurde implementiert. Ergebnisse beider Anlagen wurden für die Bestimmung der Reaktionskinetik verwendet.

AP 18: Technikum

Die BASF SE errichtete nach erfolgreichen Tests von Katalysator und Beheizungskonzept eine Hochdruck-Anlage im Technikumsmaßstab. Dazu gehört auch die Aufarbeitung des Produktgasstromes durch Druckwechseladsorption. Die geleistete Arbeit der TU Berlin bestand wesentlich im Wissens- und Erfahrungstransfer.

Zusammenarbeit innerhalb des Verbundes
Die beiden validierten Aufbauten wurden für die Vermessung von Katalysatoren bei hohen Drücken den Partnern zur Verfügung gestellt. Getestet wurden Materialien der Arbeitsgruppe Lerch, aus Mühlheim und erfolgsreiche Katalysatoren der BASF. Die bestimmten Kinetiken ausgewählter Katalysatoren wurden für die Planung der Technikumsanlage der BASF-Partner verwendet.

IV. Wesentliche Ergebnisse

a) Im Arbeitskreis Lerch wurden Nitrid-basierte Katalysatoren hergestellt und chemisch sowie strukturell charakterisiert. Dabei fanden primär Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen (*ex situ* und *in situ* unter Katalysebedingungen) inkl. Rietveld-Verfeinerungen zur quantitativen Phasenanalyse und Strukturverfeinerung sowie elektronenmikroskopische und Heißgasextraktionsmethoden Anwendung. Im Folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse anhand der oben verwendeten Gruppierung dargestellt. Aus den dort erläuterten Gründen werden die Arbeitspakete 1 und 6 hier nicht behandelt. Zu Beginn wird in Abbildung 1 und Tabelle 1 eine Darstellung der synthetisierten und katalytisch getesteten Materialien gegeben, auf die sich sämtliche folgende Ausführungen beziehen.

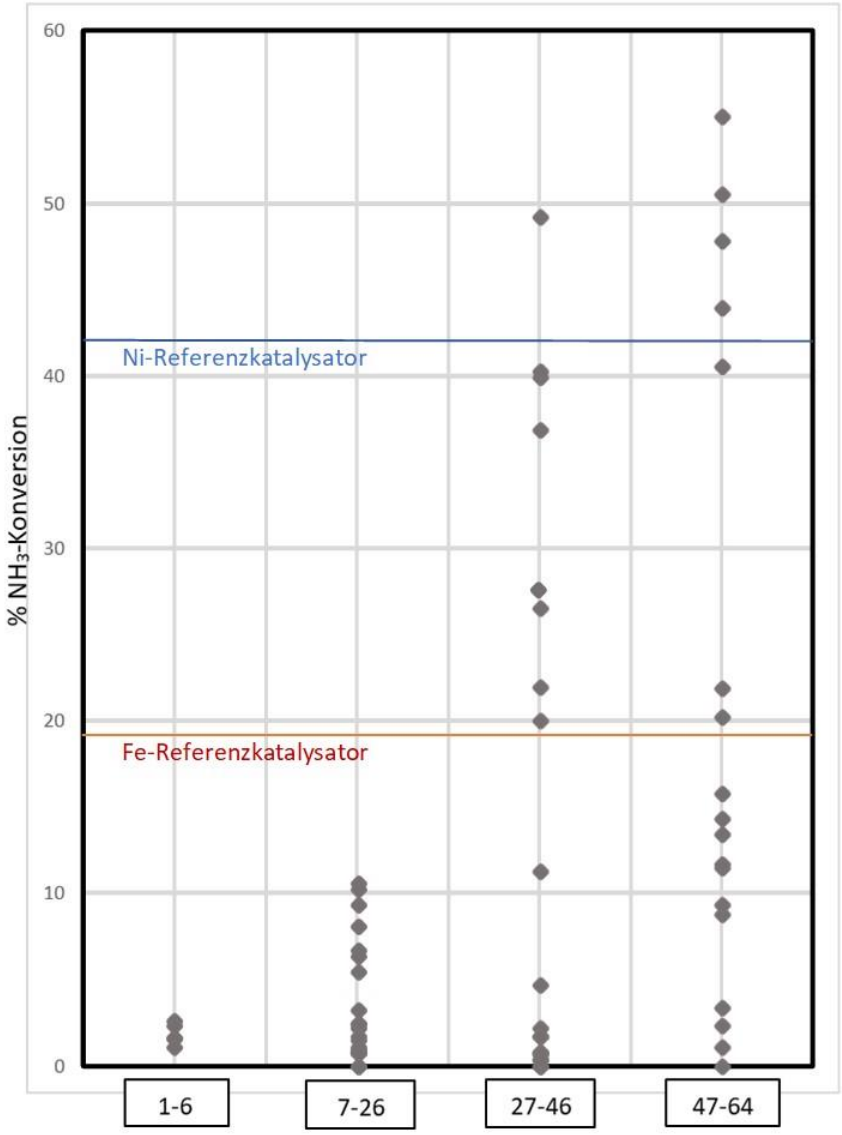

Abbildung 2: Ammoniakkonversion (%) bei 500 °C der in diesem Teilprojekt dargestellten und katalytisch getesteten Materialien. Proben 1-6: Binäre Übergangsmetallnitride, Proben 7-26: Multinäre Übergangsmetallnitride und -oxidnitride, Proben 27-46: Multinäre Lithiumübergangsmetallnitride und -oxidnitride, Proben 47-64: Komposite. Die genaue Nummerierung ist in Tabelle 1 (nächste Seite) erläutert. Die vom Projektpartner Clariant zur Verfügung gestellten industriellen Referenzkatalysatoren sind als farbige Linien eingezeichnet.

Tabelle 1: In diesem Teilprojekt entstandene und katalytisch getestete Materialien. Links: Summenformel, Mitte: Ammoniakkonversion bei 500 °C in %, rechts: Probennummer in Abbildung 1.

Nr.	Zusammensetzung	NH_3-Konversion 500°C [%]	Nr.	Zusammensetzung	NH_3-Konversion 500°C [%]
1	TiN	1,1	**33**	Li_2ZrN_2	0,8
2	CrN	1,6	**34**	$Li_{53.33}Ti_{10.67}N_{32}$	1,7
3	VN	1,6	**35**	Li_7VN_4	1,7
4	Fe_2N	2,4	**36**	$LiMoN_2$	2,2
5	MoN	2,6	**37**	$Li_{14}Nb_2ON_8$	4,7
6	WN	3,8	**38**	$Li_{2.833}Cu_{0.167}N_4$	11,3
7	$ZrTaN_3$	0	**39**	$Li_{16}Mn_2ON_8$	20,0
8	Ba_2VHfO_5N	0	**40**	$Li_{14}Ta_2ON_8$	22,0
9	Co_6W_6N	0,7	**41**	$Co_{0.53}Li_{1.99}N$	26,5
10	$LaWN_3$	0,7	**42**	$Li_{14}Cr_2N_8O$	27,6
11	$V_{0.25}Ti_{0.75}N$	0,8	**43**	Li_7MnN_4	36,9
12	$Cr_{0.75}V_{0.25}N$	0,9	**44**	$Fe_{0.63}Li_{2.37}N$	39,9
13	$V_{0.5}Ti_{0.5}N$	1,1	**45**	Li_7FeN_4	40,3
14	$Cr_{0.25}V_{0.75}N$	1,5	**46**	$Li_5Ni_3N_3$	49,2
15	$Cr_{0.5}V_{0.5}N$	1,7	**47**	$TiN:LiNH_2$	0
16	$V_{0.75}Ti_{0.25}N$	2,2	**48**	$VN:LiNH_2$	1,1
17	$Fe_3Co_3W_{5.5}N$	2,4	**49**	$MoN:Fe_2N$	2,3
18	$Fe_4Co_2W_{5.5}N$	2,5	**50**	$LiNH_2:MoN$	3,4
19	$Fe_2Co_4W_{5.5}N$	3,2	**51**	$LiNH_2:Fe_3Mo_3N$	8,8
20	Ni_2Mo_3N	5,4	**52**	$0.25LiNH_2:1CrN$	9,3
21	$Co_{0.5}Fe_{2.5}Mo_3N$	6,4	**53**	$4LiNH_2:1CrN$	11,5
22	$Co_{1.5}Fe_{1.5}Mo_3N$	6,7	**54**	$2LiNH_2:1CrN$	11,7
23	$CoFe_2Mo_3N$	8,1	**55**	$Fe_2N:LiNH_2$	13,4
24	Co_2FeMo_3N	9,4	**56**	$CrN:LiNH_2$	14,4
25	Co_3Mo_3N	10,2	**57**	$LiNH_2:Li_{14}Cr_2N_8O$	15,8
26	Fe_3Mo_3N	10,6	**58**	$0.5LiNH_2:1CrN$	20,2
27	$LiWN_2$	0	**59**	$Li_{14}Cr_2N_8O:Li_{15}Cr_2N_9$	21,9
28	$Li_{16}Nb_2ON_8$	0	**60**	$Li_{1.35}Ni_{0.79}N:Ni$	40,5
29	Li_6WN_4	0,3	**61**	$LiNH_2:Li_7MnN_4$	43,9
30	$Li_{0.2}Nb_{0.71}O_{0.22}N_{0.78}$	0,4	**62**	$Li_5Ni3N_3:Ni$	47,8
31	Li_6MoN_4	0,7	**63**	$LiNH_2:Li_5Ni_3N_3$	50,5
32	$Li_{16}Ta_2ON_8$	0,7	**64**	$Li_5Ni_3N_3:Ni_4N$	55,0

AP8/12 – Tätigkeit 2 – TUB: Nitridbasierte Materialien mit durchstimmbarer elektronischer Struktur: Binäre Nitride (Proben 1-6): Die ermittelten Konversionswerte für die Ammoniakzersetzung der in Tabelle 1 aufgeführten binären Übergangsmetallnitride liegen unter 5 % und sind damit als gering einzustufen. Diese Materialien sind somit nur als Referenzverbindungen und als Teile von Kompositen von Interesse.

Multinäre Nitride und Oxidnitride von Übergangsmetallen (Proben 7-26): Diese Gruppe lässt sich in drei Bereiche aufteilen, die nun nacheinander besprochen werden sollen:
1) Feste Lösungen von je zwei binären Nitriden (Proben 11-16). Verschiedene Zusammensetzungen in den quasibinären Systemen TiN-VN und CrN-VN wurden dargestellt und charakterisiert. Es ergab sich keine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu den binären Randphasen.
2) Ionisch-kovalente Nitride und Oxidnitride von Übergangsmetallen (Proben 7,8,10): Im Gegensatz zu den eben besprochenen Phasen, die bezüglich ihrer Bindung im Bereich der Halbleiter bzw. Metalle anzusiedeln sind, sind diese drei Verbindungen ionisch-kovalent. Alle drei zeigen praktisch keine katalytische Aktivität. Diese Phasen sind unter Katalysebedingungen stabil, was auf eine schlechte Eignung von ionisch-kovalenten Verbindungen für die Ammoniakzersetzung hinweist.
3) Ternäre metallische Nitride und deren feste Lösungen (Proben 9 und 17-26). Als erfolgversprechendste Materialklasse aus dieser Gruppe haben sich komplexe Phasen von metallischem Charakter mit niedrigem Stickstoffgehalt erwiesen. Intensiv untersucht wurden Phasen vom sogenannten η-Carbid-Typ (siehe Abbildung 3) und Verbindungen mit verwandter Kristallstruktur. Wolfram-basierte Phasen mit einem Metall/Stickstoff-Verhältnis von 12:1(Probe 9) oder geringfügig niedriger (Proben 17-19) ergaben nur eine geringe Konversion (< 5 %). Vergleichbares gilt für Ni_2Mo_3N (Probe 20), das auf einen Wert von 5,4 % kommt. Am interessantesten waren die isotypen Verbindungen Fe_3Mo_3N und Co_3Mo_3N (25,26) mit einem Metall/Stickstoffverhältnis von 6:1, die als ternäre Phasen mehr als 10 % Konversion zeigten. Feste Lösungen (Proben 21-24) ergaben geringere Aktivitäten, was beim augenblicklichen Stand der Erkenntnis nicht zu erklären ist. Es hat sich gezeigt, dass ein Teil dieser Phasen unter Katalysebedingungen instabil ist und zu binären Phasen zerfällt (trotzdem keine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Konversion), während andere stabil bleiben (Ni_2Mo_3N). Am Beispiel von Fe_3Mo_3N soll nun exemplarisch die Charakterisierung aufgezeigt werden: Abbildung 2 zeigt eine Röntgenpulverbeugungsaufnahme mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, Abbildung 3 die sich daraus ergebende Kristallstruktur. Wie aus Abbildung 4 zu entnehmen ist, reagiert Fe_3Mo_3N unter Katalysebedingungen mit Ammoniak und bildet binäre Eisen- bzw. Molybdännitride. Beispielhaft sind in Abbildung 5 die Ergebnisse der katalytischen Messungen an den oben beschriebenen festen Lösungen und der industriellen Referenz gezeigt.
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass obwohl die hier vorgestellten Phasen nicht die Aktivität des Referenzkatalysators erreichen, die Molybdän-basierten η-Carbid-Verbindungen von Interesse für weitere Forschungen sind. Es ist zu beachten, dass diese Phasen nicht durch Promotoren etc. optimiert wurden und somit noch deutliches Potential nach oben besteht. Eine Betrachtung des Einflusses der elektronischen Struktur ergibt, dass komplexe Übergangsmetallreiche und metallartige Nitride das größte Potential für die katalytische Ammoniakzersetzung besitzen.

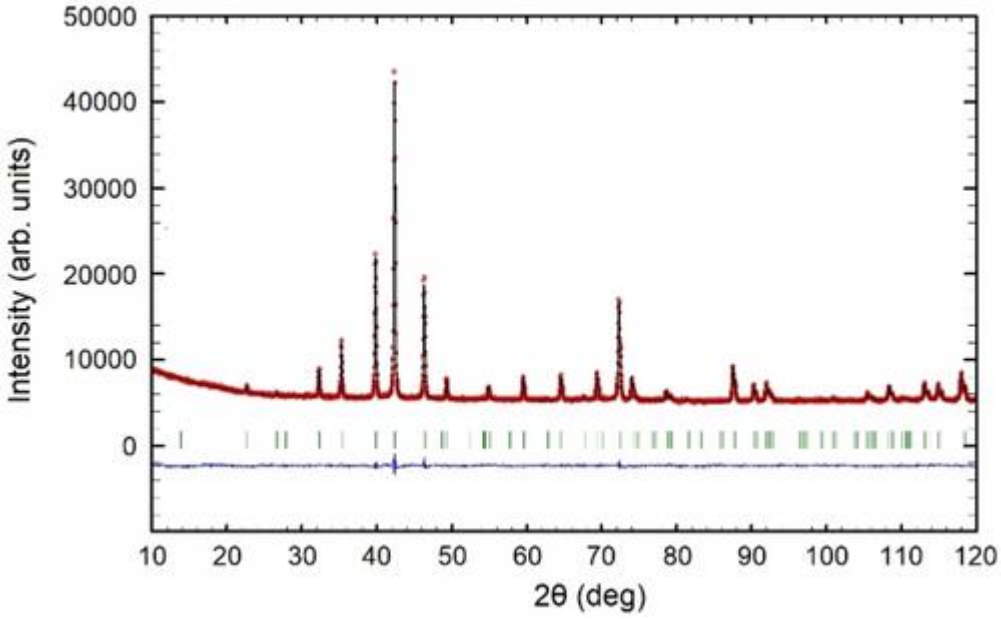

Abbildung 3: *Röntgenpulverbeugungsaufnahme von Fe_3Mo_3N mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.*

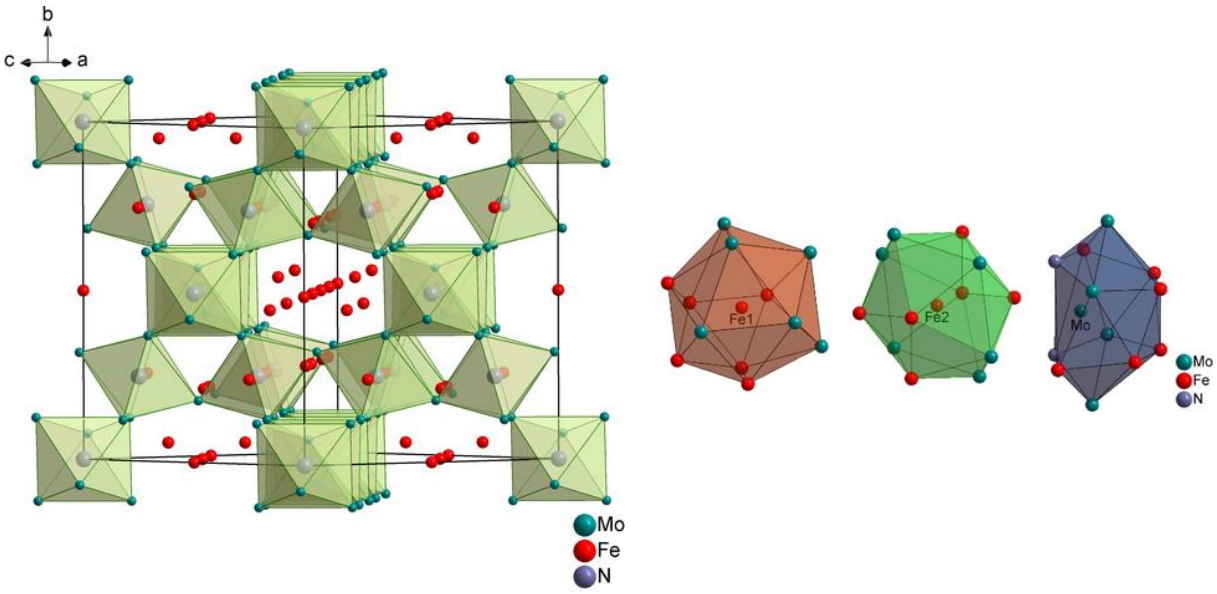

Abbildung 4: *Kristallstruktur von Fe_3Mo_3N mit Koordinationspolyedern.*

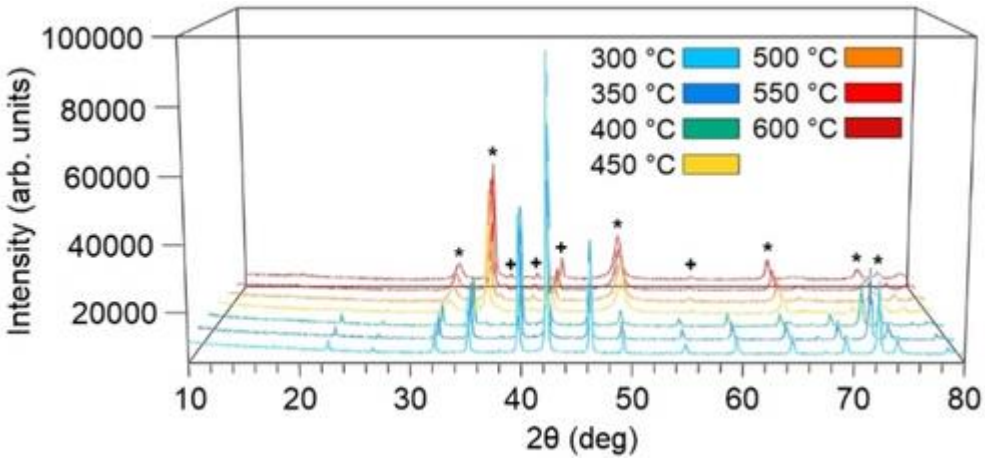

Abbildung 5: *In situ-Röntgenpulverbeugungsaufnahme von Fe_3Mo_3N unter Katalysebedingungen. Ab etwa 450 °C ist eine Reaktion mit dem umgebenden Ammoniakgas zu binären Nitriden von Eisen und Molybdän zu beobachten (Markierungen).*

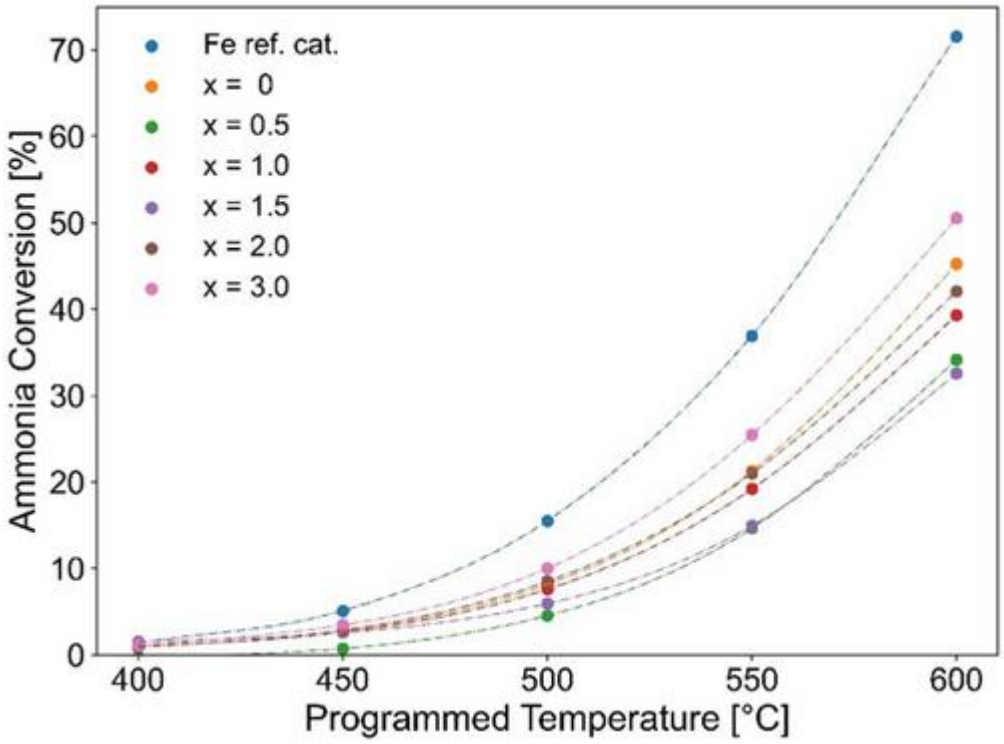

Abbildung 6: *Konversion für feste Lösungen $Fe_{3-x}Co_xMo_3N$ im Vergleich mit einem Referenzkatalysator des Projektpartners Clariant. Die Messungen wurden vom MPI CEC durchgeführt.*

AP8/12 – Tätigkeit 3 – TUB: Der Einfluss der Stickstoffmobilität:
Multinäre Oxidnitride von Zirconium, die für ihre gute Stickstoffionenleitfähigkeit im Volumen bekannt sind, wurden mit und ohne signifikante elektronische Teilleitfähigkeit hergestellt und charakterisiert. Alle getesteten Proben zeigten keine messbare katalytische Aktivität und wurden deshalb auch nicht in Tabelle 1 aufgenommen. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Stickstoffmobilität im Volumen der Katalysatorkristallite keine wichtige Rolle für die Aktivität spielt. Dies steht im Gegensatz zu der Bedeutung der Mobilität in oberflächennahen Bereichen (siehe unten).

AP8/12 – Tätigkeit 4 – TUB: Der Einfluss von Lithium:
Ternäre Lithiumübergangsmetallnitride und -oxidnitride (Proben 27-46) wurden dargestellt und charakterisiert. Es zeigte sich, dass die katalytischen Aktivitäten einen großen Bereich von praktisch inaktiv bis zu sehr hohen Werten oberhalb der Referenzkatalysatoren annehmen. Der simple Versuch, die gemessenen Aktivitäten mit einem einfachen Modell mit Hilfe der Wertigkeiten der Übergangsmetalle zu verstehen (eine tiefgehende Analyse verlangt natürlich die Anwendung quantenchemischer Methoden, was aber den Rahmen des Projektes gesprengt hätte), ergibt das Folgende: Verbindungen wie $Li_{16}Nb_2ON_8$, Li_6WN_4, Li_6MoN_4 oder Li_7VN_4 mit den Übergangsmetallen in der formal höchsten Oxidationsstufe (d^0-Konfiguration) zeigen praktisch keine katalytische Aktivität. Li_7MnN_4 und Li_7FeN_4, die beide Konversionen um die 40 % aufweisen, und damit im Bereich des besten Industriekatalysators liegen, haben formal eine d^2- bzw. d^3-Konfiguration. Die beste einphasige Verbindung, $Li_5Ni_3N_3$, ergab einen Wert von knapp 50 % und liegt damit weit über den Referenzkatalysatoren. Hier ergibt eine simple Analyse eine mittlere Oxidationsstufe von 0,75, was schon in Richtung Metall weist. Es ist auch hier zu beachten, dass all die eben vorgestellten Materialien in keiner Weise durch Promotoren, Strukturierung etc. optimiert wurden. Wie bei den in Tätigkeit 2 vorgestellten Übergangsmetallnitriden zeigt sich auch bei den Li-haltigen Phasen ein klares Bild: Ionisch-kovalente Verbindungen mit d^0-Konfiguration des Übergangsmetalls sind katalytisch praktisch inaktiv, während mit zunehmendem metallischem Charakter der Bindungen die Aktivität ansteigt. Der Einfluss von Lithium ist bis heute nicht wirklich verstanden, vermutlich spielen dynamische Prozesse an der Oberfläche eine wichtige Rolle.

AP8/12 – Tätigkeit 5 – TUB: Komposite:
Es wurden verschiedene Arten von Kompositen durch mechanochemische oder direkte Syntheseverfahren hergestellt (Proben 47-64). Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen:
1) Komposite aus simplen binären Nitriden mit Lithiumamid zur Erlangung eines Verständnisses des Einflusses von Lithium. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Zugabe von $LiNH_2$ zu einer Erhöhung der Konversion um mehr als zu einem Faktor 10 führen kann, wie es bei CrN beobachtet wurde: 1,6 % auf 20,2 % bei 33,3 % Lithiumamid. Die Untersuchung des Einflusses des Anteils von Lithiumamid ergab ein klares Maximum bei 33 %. Bei anderen Nitriden wie TiN oder VN konnte nach Zugabe von $LiNH_2$ keine Verbesserung beobachtet werden. Dies Verhalten ist einerseits interessant, da sich hier eine einfache und möglicherweise generelle Strategie zur Steigerung der katalytischen Aktivität anbietet, andererseits vollkommen unverstanden.
2) Komposite aus den in Tätigkeit 4 beschrieben Lithiumübergangsmetallnitriden mit hoher Aktivität und Lithiumamid. Hier zeigte sich, dass Komposite solche Art nur geringfügige bessere Konversionen als die einphasigen Proben haben. Beispielsweise kommt es bei der besten Verbindung aus Tätigkeit 4, $Li_5Ni_3N_3$, zu einer Erhöhung von 1,3 %. Diese Route erscheint somit nicht wirklich zielführend, wenn der Aufwand bei der Präparation beachtet wird.

3) Komposite aus vielversprechenden Verbindungen aus den Tätigkeiten 2 und 4 untereinander und mit anderen einfachen Phasen. Es zeigte sich ein geringer positiver Effekt. Besonders bemerkenswert erscheint der Anstieg der Konversion von $Li_5Ni_3N_3$, wenn ein Komposit mit Ni_4N vorliegt: 49,2 % auf 55,0 %. Dies war der beste Katalysator, der in diesem Teilprojekt hergestellt werden konnte. Er liegt mit seinem Wert ca. 13 % über dem besten industriellen Referenzkatalysator, obwohl noch keinerlei Optimierungsstrategien angewendet wurden – und zeigt damit das Potential der hier untersuchten Materialklassen.

b) Am BasCat wurden vor allem die aussichtsreichsten Katalysatorkandidaten unter Hochdruck Bedingungen auf Aktivität und Stabilität getestet. Dabei bedurfte es ebenfalls eines immer gleichen Testablaufs, um die Katalysatoren bewerten zu können – Abbildung 7. Die Katalysatoren wurden mit immer höheren Temperaturen belastet, wenn sie im vorhergehenden Schritt ihre Stabilität bewiesen hatten. Auch wurden nach jeder Temperaturerhöhung eine Referenzmessung durchgeführt. Auch dort können Formierungseffekte beobachtet werden. Zur Bestimmung einer Kinetik wurden direkt verschiedene Flussgeschwindigkeiten bei einer Temperatur vermessen.

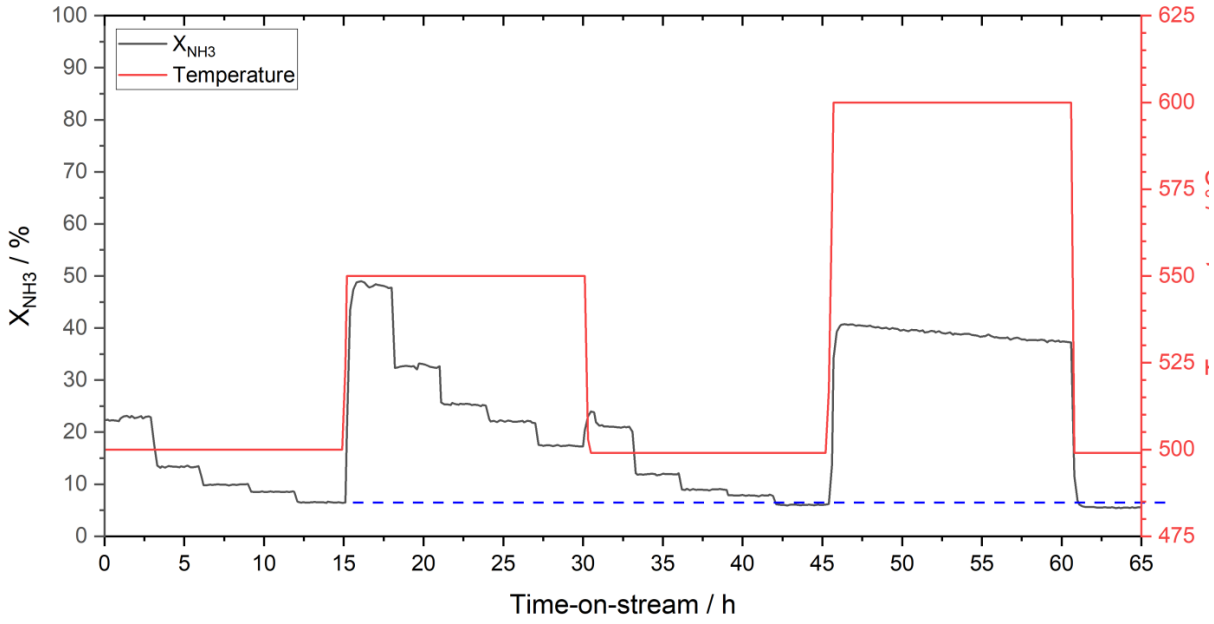

Abbildung 7: *Beispiel einer Messung mit wiederkehrenden Referenzbedingungen (500 °C) und Stabilitätsmessungen bei höheren Temperaturen*

Als Zielzahl für die Versuche wurden 98.5% Umsatz bei einer minimalen GHSV von 10.000 h^{-1} und einem Druck von 50 bar angesetzt.
Im weiteren Verlauf werden die Arbeitspakete entsprechend ihrer Chronologie angeordnet, um den Verlauf der Arbeiten darstellen zu können

AP 15: Materialien und Sicherheit – Reaktorbau

Wie bereits erwähnt muss ein Stahlkontakt bei höheren Temperaturen unbedingt vermieden werden. Einerseits kann durch die Nitridbildung das Material ermüden und die Reaktorintegrität nicht mehr gewährleistet werden und andererseits kann Stahl einen erheblichen Beitrag zur Aktivität beitragen. Als Beispiel sei hier die Blindaktivitäten mit verschiedenen Reaktormaterialien gezeigt – Abbildung 8.

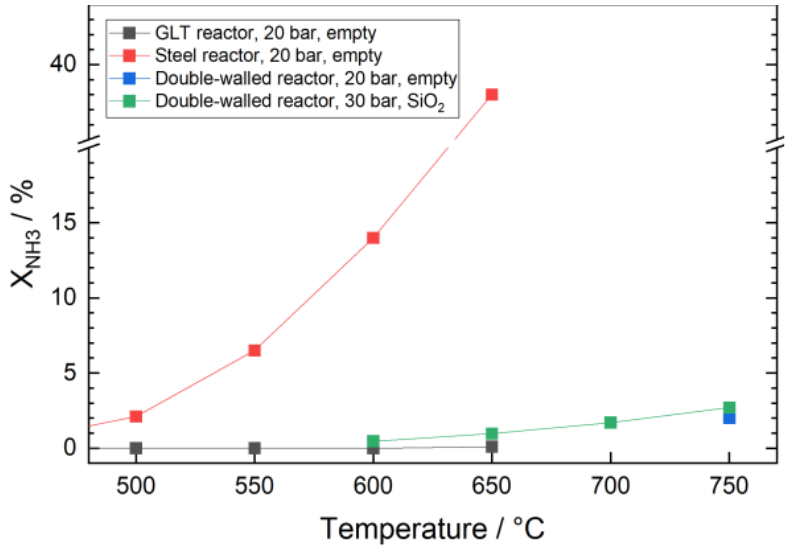

Abbildung 8: Aktivitäten abhängig vom Reaktormaterial. Der Kontakt mit Edelstahl führt bereits bei Temperaturen von 650 °C zu fast 40 % Umsatz.

Erkennbar ist der bei 650 °C sehr hohe Umsatz im Stahlreaktor von fast 40 %. In den beiden verwendeten Anlagen konnte der Blindumsatz durch zwei Reaktor Geometrien / Materialien deutlich gesenkt werden. In der Reaktionszone wurde der Kontakt auf Quarz-, oder Borosilikatglas beschränkt. Für den einfachen Aufbau wurden Glas-lined-tubings (GLT) verwendet. Diese sind innen mit einen Schicht Borosilikatglas versehen und sehr inert. Der Umsatz ist fast nicht messbar. Allerdings sind diese nur bis zu einem Druck von 20 bar bei maximal 650 °C verwendbar. Für den Hochdruckbereich wurde ein Doppelwandreaktor mit innerer Quarzhülle entworfen (Siehe AP 17). Dieser zeigt bei 750 °C einen Umsatz von weniger als 3 %. Der direkte Ammoniak-Stahl-Kontakt findet bei maximal 450 °C statt. Unterhalb dieser Temperatur gibt es keine Versprödung des Stahls, und die Aktivität ist ausreichend gering.
Mit diesen sicherheitsrelevanten Überlegungen wurde die Reaktorplanung gestartet.

AP 17: Labortests

Da die Planung und der Bau der Testanlage in die Coronazeit fallen, wurde ein bestehender Versuchsstand für Mitteldruckbedingungen umgerüstet. Abbildung 9 zeigt links ein vereinfachtes Flussdiagramm, und rechts: die Anlage.

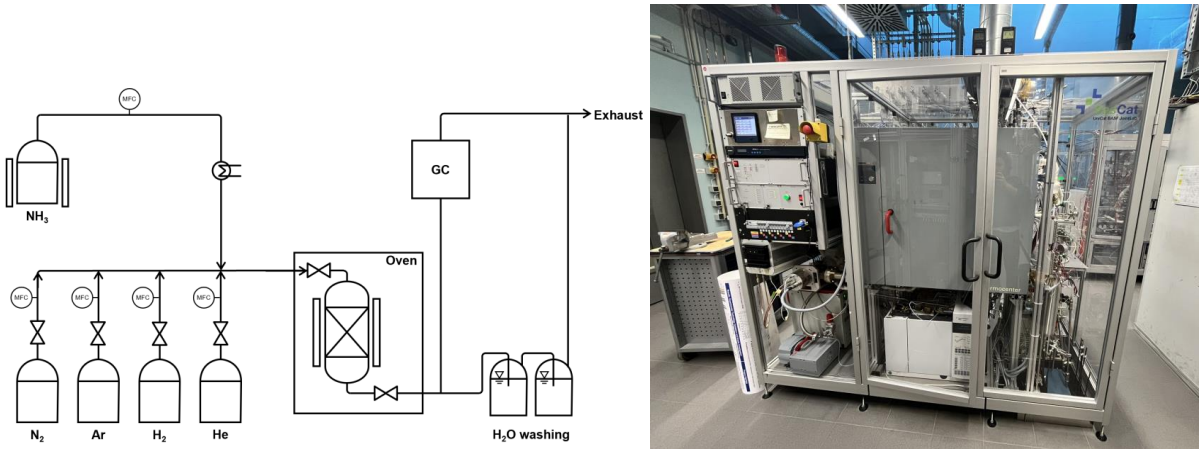

Abbildung 9: Vereinfachtes Fließbild und Bild der GLT-Anlage

Die Analytik kann neben der gaschromatographischen Detektion auch mit einem schnellen Massenspektrometer betrieben werden. Der Vorteil dieser Anlage war die Verwendung recht geringen Katalysatormengen im 100 mg Bereich. Damit konnten auch Laborproben ohne Upscaling vermessen werden.
Die zweite Hochdruck-Anlage wurde währenddessen konstruiert und gebaut. Sie beinhaltet ebenfalls Dosier-, Reaktor- und Analysator Sektionen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Konstruktion des Reaktormodul gelegt. Dieses musste den bereits diskutierten Bedingungen genügen. Ein Bild des Setups und des flexiblen Innenraumes für die Reaktormodulaufnahme sind gezeigt in Abbildung 10.

Abbildung 10: Zeichnung des Versuchsaufbaus (links) und Bild (Mitte), sowie der Bauraum für die Reaktormodule (rechts). Hier mit (a) Thermoelementen, (b) Einlass, (c) Flansch-Kühlung, (d) Helium Einlass und (e) Quench-Luft-Einlass

In diesem Aufbau können verschiedene Reaktormodule eingebaut werden. Das am häufigsten verwendete ist in Abbildung 11 dargestellt. Es kann bei bis zu 750 °C bei 50 bar betrieben werden. Dabei berühren die Reaktanden nur Quarz in der heißen Reaktionszone. Zusätzlich zum tube-in-tube

Konzept wurden der Eingang und Ausgang noch aktiv über Druckluft gekühlt. Geplant und gebaut wurde es bei der BASF, angepasst durch BASF und BasCat.

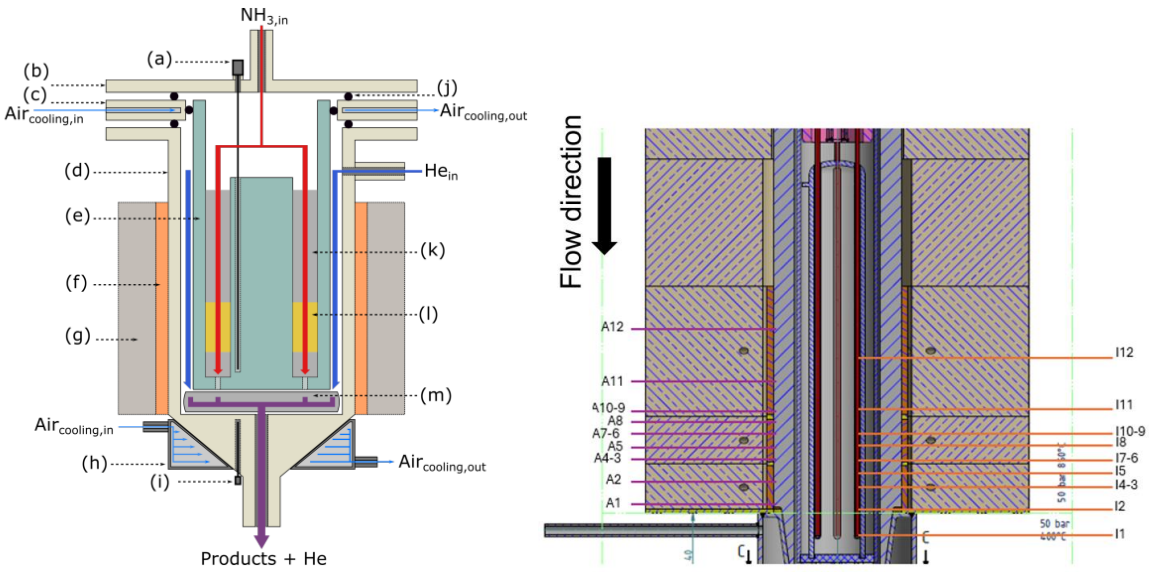

Abbildung 11: Skizze des Reaktormoduls (links) mit: (a) Thermoelemente für innere Profilmessung, (b) Top Flansch, (c) mittlerer Flansch, (d) Edelstahl-Reaktor, (e)Quarz-Inlay, (f) Heizelement, (g) Isolation), (h) Kühlblock, (i) Thermoelemente für äußere Profilmessung, (j) FFKM Dichtring, (k) Vor- und Nachschüttung, (l) Katalysatorbett, (m) Inlay-Halter und Positionen der inneren und äußeren Thermoelemente (rechts)

Für die eventuelle Verdünnung des Katalysatorbettes, sowie als Vor- und Nachschüttung eignete sich nur Quarz mit Umsätzen <0.1% bei 650 °C. Steatit wies bereits einen Umsatz von ca. 2% bei 650 °C auf, Siliziumcarbid 6%.
Dieser Reaktor ermöglichte die stabile Einstellung vieler Reaktionstemperaturen (Abbildung 12, links), Temperaturprofilmessungen und Prozessführung ohne deutlichen Coldspot (Abbildung 12, rechts).

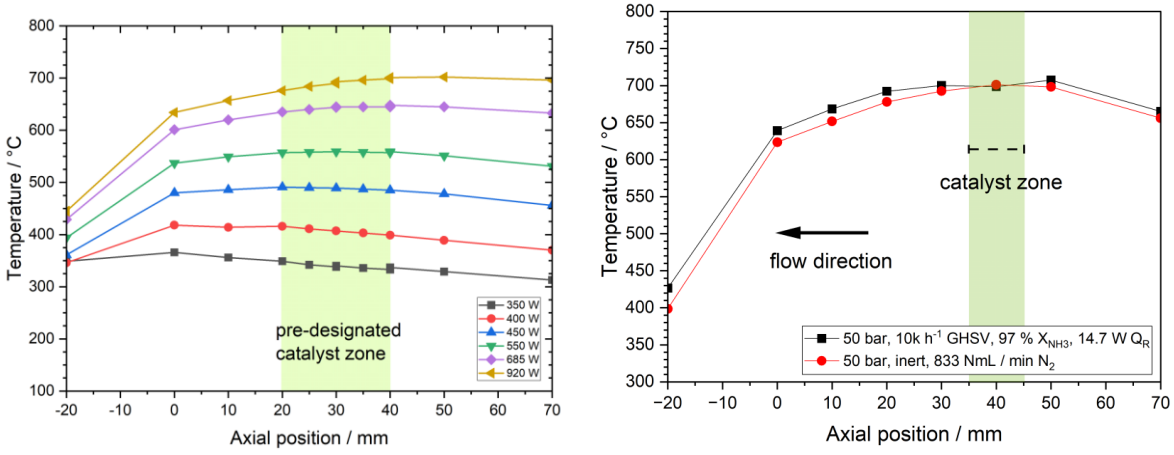

Abbildung 12: Temperaturprofile verschiedener Reaktionstemperaturen (rechts) und der Einfluss der endothermen Reaktion auf das Temperaturprofil (rechts)

AP 14: Energiezufuhr

Für die direkte Einbringung der Reaktionswärme wurden zwei weitere Module produziert. Am BasCat wurde die resistive Beheizung des Katalysatorbettes in einem Keramikreaktor untersucht. Die Funktionsfähigkeit verschiedener Bettstrukturen ist in Abbildung 13 gezeigt: Einmal ein leitfähiger, monolithischer Träger und andererseits eine Schüttung aus Katalysator und Kohlenstoff als leitfähige Komponente.

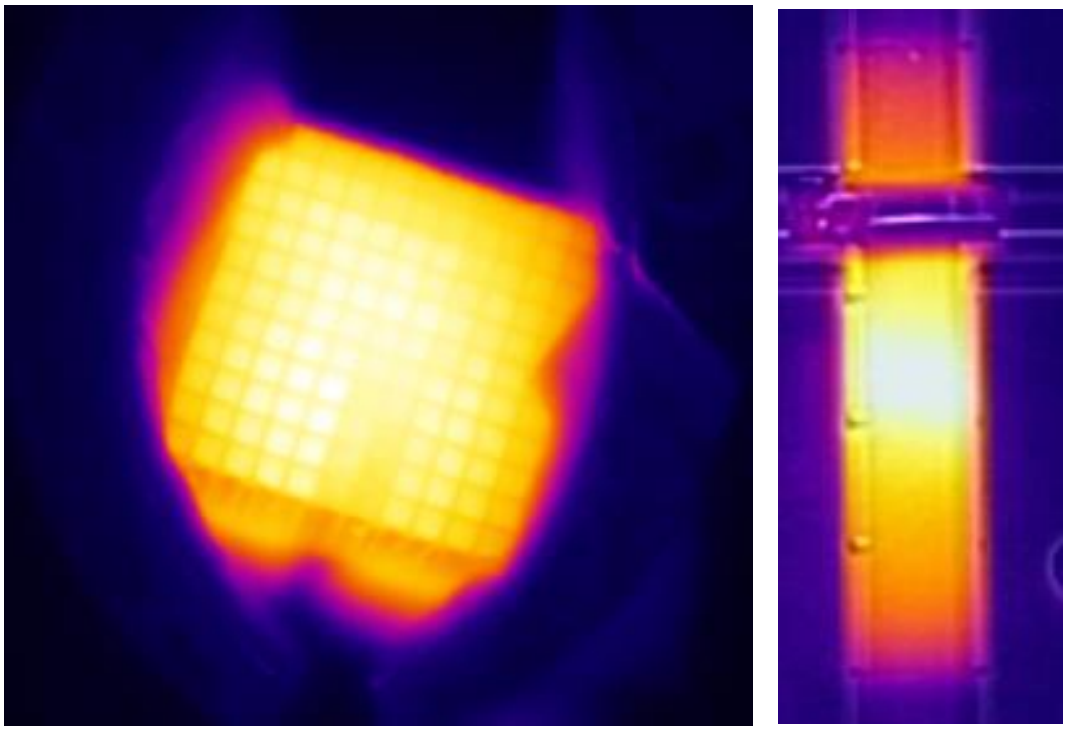

Abbildung 13: Ein direkt elektrisch beheizter Monolith (links) und eine Extrudatschüttung (rechts). Beides betrachtet mit einer Wärmebildkamera.

Die Monolithen eignen sich dabei sehr gut als elektrisch leitfähiger Katalysatorträger. Da die gegebene, starre Struktur und die Notwendigkeit deutlich größerer Dimensionen für den Technikumsmaßstab gegeben waren, wurden weitere Untersuchungen inkl. der induktiven Beheizung bei unseren Partnern BASF / ICVT Stuttgart durchgeführt.
Im Rahmen von Stabilitätsuntersuchungen hat sich gezeigt, dass Kohlenstoff zwar gut als leitfähige Komponente verwendet werden kann, aber unter Reaktionsbedingungen teilweise methanisiert [12]. Dadurch ändert sich der Widerstand der Schüttung und eine stabile Beheizung ist nicht gegeben. Es wurden weitere Materialien als leitfähige Komponente untersucht, die alle eine zu hohe Blindaktivität für kinetische Untersuchungen aufwiesen (SiC und Stahl). Generell bietet dieser Ansatz aber eine sehr interessante Grundlage für weitere Forschungen.

AP 16: Katalysator und kinetische Untersuchungen

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Katalysatortestungen und kinetischer Untersuchungen dargestellt. In Tabelle 2 ist eine Auswahl der untersuchten Katalysatoren gegeben.

Tabelle 2: *Eine Auswahl untersuchter Katalysatoren*

Active species	Support	Promoter	Bulk density ($g\,mL^{-1}$)
Ni	Al_2O_3	-	0.943
Ni	MgO	-	0.300
Ni	MgO	K	0.228
Ni	MgO	Cs	0.281
Ni	MgO	Al	0.361
Fe_3Mo_3N	-	–	0.596
Co_3Mo_3N	-	Cs	0.970
Ru (5 wt – %)	C	-	0.262
Ru (1 wt – %)	C	-	0.364
Ru	Al_2O_3	-	0.738
Ru	MgO	-	0.515

Von allen getesteten Katalysatoren konnte nur das Nickel auf Aluminiumoxid System (BASF) den geforderten Wert von 98.5% Umsatz bei einer GHSV von 10000 h^{-1} erreichen. Das Eisen-Molybdän-Nitrid (Lerch-Gruppe) erreicht aber ebenfalls eine gute Produktivität – Abbildung 14, links. Übertroffen wird es vom Kobalt-Molybdän-Nitrid, welches allerdings keine so gute Stabilität aufweist. Bei Temperaturen von >500 °C bricht die Aktivität des Co_3Mo_3N (hte GmbH) ein, bei 500 °C und 10-20 bar zeig es sehr gute Umsätze – Abbildung 14, rechts.
Die Ni auf MgO Katalysatoren stammten vom MPI CEC, Ru auf C ist ein käufliches Produkt, Ru auf Al_2O_3 und MgO kommen vom Fritz-Haber-Institut.

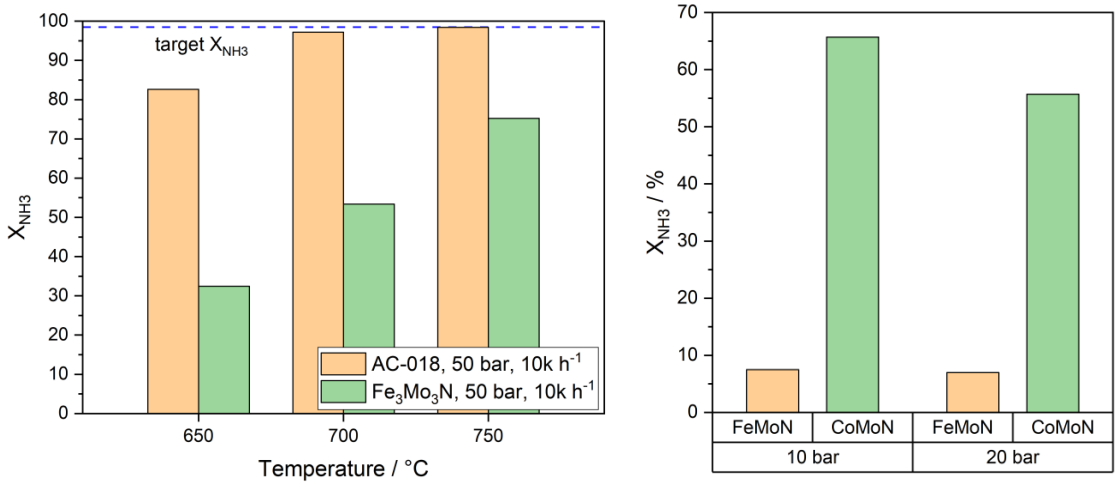

Abbildung 14: Vergleich eines Nickel Katalysators, AC018, und eines Eisen-Kobald-Nitrids unter der geforderten GHSV (links) und Vergleich der beiden Nitrid-Katalysatoren bei 500 °C und geringeren Drücken (rechts)

Da die beiden Katalysatoren Nickel auf Aluminiumoxid (AC018) und Fe_3Mo_3N ausreichend stabil für Messungen bei Drücken zwischen 1 bar und 50 bar, und für Temperaturen bis 750 °C waren, wurden

für beide die Kinetiken der Reaktion bestimmt. Der Ruthenium Katalysator wurde bis 20 bar und 650 °C vermessen. Der geeignete Formalismus für die Kinetik ist ein Temkin-Pyzhev - [a], die bestimmten Parameter sind in Tabelle 3 dargestellt.

$$r_{\mathrm{NH_3},m} = k_{m,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot c_{\mathrm{NH_3}}^{m} \cdot c_{\mathrm{H_2}}^{n} \cdot \left(1-\beta^2\right) \qquad [a]$$

Tabelle 3: *Kinetische Parameter beider Katalysatoren*

Catalyst	$k_{m,0}$ [$\mathbf{mol_{NH_3}\, g_{cat}^{-1}\, s^{-1}\, (mol\, m^{-3})^{-(m+n)}}$]	E_a [$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$]	m [–]	n [–]	$-m/n$ [–]
Ni / Al_2O_3	2.00×10^{10}	170.1	0.76	-1.22	0.62
Fe_3Mo_3N	7.56×10^{4}	91.2	0.89	-1.55	0.57
Ru / MgO	7.73×10^{12}	186.1	0.91	-1.37	0.66

Besonders herauszuheben ist die Tatsache, dass für eine Voraussage der Umsätze bei Drücken bis 50 bar nur die Vermessung bei Drücken bis 15 bar notwendig sind – Abbildung 15. Die Abweichung der Extrapolationsdaten, sehr deutlich, wenn nur 1 bar Messungen verwendet werden, ist bei Verwendung aller aufgenommenen 1bar, 10bar und 15 bar Daten deutlich verbessert. Zumindest im Fall des Nickel Katalysators sind nur Mitteldruckmessungen für eine Hochdruckkinetik nötig. Gemessene Umsätze des Katalysators über 80 % wurden nicht berücksichtigt, da viele der Daten dann in der Nähe, oder am Gleichgewicht liegen.

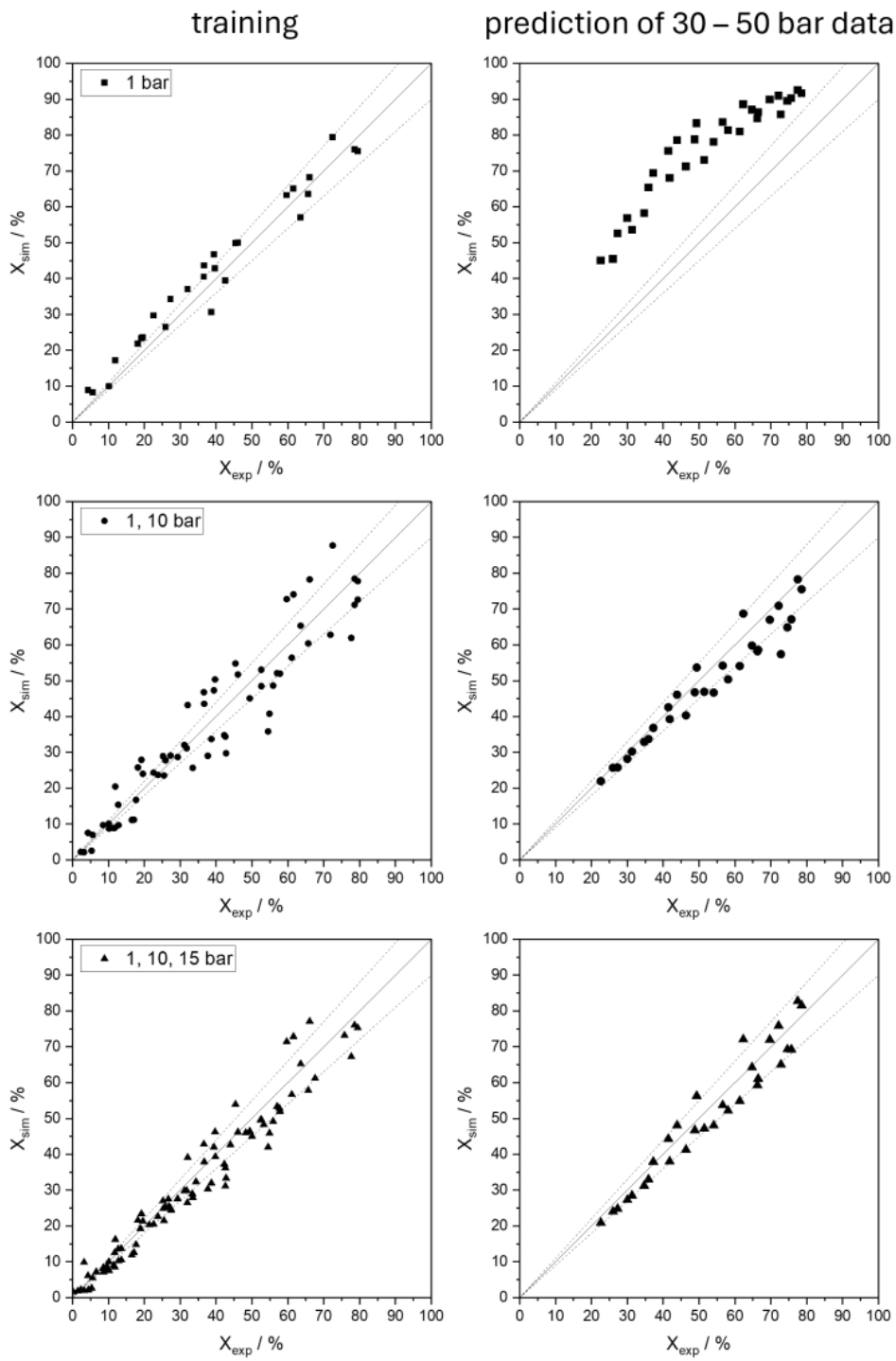

Abbildung 15: Vergleich berechneter und gemessener Umsätze. Dabei sind links die Vergleiche der zum Training verwendeten Datensätze zu sehen, rechts die nie für das Training verwendeten Hochdruckpunkte mit dem jeweiligen Modell erstellt aus entweder 1 bar, 1 + 10 bar und 1 + 10 + 15 bar

AP 18: Technikum

Nachdem ein Ni Katalysator als verwendbar bestimmt wurde, die Kinetik bekannt ist und sich die monolithischen Wabenkörper als Träger als geeignet erwiesen, wurde vom Partner BASF ein Reaktor im Technikumsmaßstab gebaut. Alle bisherigen Ergebnisse wurden für die Auslegung geteilt.

V. Verwendung der Zuwendung

V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Allgemeine Daten zum Projekt
Beginn Laufzeit: 01.04.2021
Bescheid darüber vom: 27.08.2021
Beginn der Arbeiten: 01.09.2021
Laufzeitverlängerung beantragt: Verlängerung Projekt bis 30.09.2025

Für eine genaue Auflistung aller Positionen bitte den Verwendungsnachweis ansehen.

1	2	3	4
Position Gesamtfinan-zierungsplan	**Entstandene Ausgaben** insgesamt bis einschl. 2025	**Anerkannte Ausgaben** insgesamt bis einschl. 2025	**Gesamtfinanzierungsplan**
0812	843.100,63		799.721,00
0817	73.291,70		72.981,00
0820	0,00		0,00
0822	0,00		0,00
0831	0,00		0,00
0834	0,00		0,00
0835	0,00		0,00
0843	178.441,47		167.580,00
0846	11.805,34		47.000,00
0850	322.849,27		342.115,00
Summe:	1.429.488,41		1.429.397,00

V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

a) Zum grundlegenden Verständnis der Bedingungen für einen guten Katalysator zur Ammoniakzersetzung (Einfluss der elektronischen Struktur, von Lithium, von der Stickstoffmobilität etc.) waren die durchgeführten Arbeiten notwendig und im Umfang für einen ersten Schritt auf diesem grundlegenden Gebiet angemessen. Mit den nun gewonnenen und oben beschriebenen Erkenntnissen lässt sich die Richtung, in die sich die zukünftige und rational basierte Entwicklung von Nitrid-basierten Katalysatoren entwickeln sollte, in etwa absehen.
Dieses Vorhaben grenzte sich deutlich von unseren anderweitig geförderten Projekten ab, die alle im Bereich Solarzellen oder Fotokatalyse lagen. Für die oben beschriebenen Arbeiten standen neben der vorhandenen Grundausstattung keine Mittel zur Verfügung. Dies galt insbesondere für die Einstellung der qualifizierten Mitarbeiter für die Durchführung der experimentellen Arbeiten. Die Bearbeitung der beschriebenen Fragestellungen in angemessener Zeit und im dargestellten Umfang erforderte die

beiden im Projekt angestellten Postdoktoranden sowie die angeschafften Geräte und Chemikalien. Es hat sich ergeben, dass für die Bearbeitung aller Tätigkeiten diese Kapazität nicht ausreichend war (verspäteter Projektbeginn, Verzögerung bei der Anschaffung Synthesesysteme), sodass zusätzlich eine Doktorandin aus Mitteln der Universität am Projekt mitwirkte. Diese betreute dann noch eine ergänzende Bachelorarbeit. Ein Teil der experimentellen Arbeiten (Tätigkeit 3) wurde vom Projektleiter selbst durchgeführt. Alle Arbeiten wurden von der Infrastruktur des Instituts unterstützt (Werkstätten, Technische Mitarbeiter etc.).

b) Für eine Versorgung des europäischen Raumes mit grünem Wasserstoff für die stoffliche Nutzung ist die Verwendung von Ammoniak als Transportmedium eine sinnvolle Möglichkeit. Dabei bedarf die Verwendung des Wasserstoffs in der Industrie sind höhere Drücke, die sich deutlich energieeffizienter durch die Verdichtung eines Flüssigen Mediums und die folgende Reformierung erreichen lassen als durch die Komprimierung des Wasserstoffs. Aus den durchgeführten Arbeiten konnte einerseits ein verwendbarer Katalysator und dessen Kinetik bestimmt werden. Andererseits wurden ebenfalls Beiträge bezüglich der effizienten Energieeinbringung in die Reaktoren aufgezeigt. Folgende Arbeiten können von der Extrapolationsmöglichkeit der kinetischen Daten bei mittleren Drücken profitieren, da Hochdruckdaten für eine Reaktorauslegung nicht nötig sind.
Die Teilnahme am AmmoRef-Projekt konnte durch Erfahrung im Bereich der Bestimmung von Kinetiken und der elektrischen Beheizung von Mischungen aus leitfähigem Material und Katalysator profitieren. Auch im Reaktorbau waren viele Erfahrungen vorhanden, allerding waren all diese Projekte nicht öffentlich finanziert. Die öffentlich finanzierten Projekte sind angesiedelt im Bereich von Plastikrecycling, Umsetzung von Biomasse und Elektrochemie. Für die durchgeführten Arbeiten standen erfahrene Kollegen sowie die Einrichtungen der TU (besonders Werkstätten) bereit, aber keine Mittel. Der Bau des katalytischen Setups war notwendig, da Reaktoren bei solch hohen Temperaturen, aggressiven Medien und mit örtlicher Temperaturauflösung nicht zur Verfügung standen. Dies gilt ebenfalls für die Einstellung eines PhD-Studenten als hauptsächlicher Betreuer der Arbeit und zeitweise eines Laboranten zur Unterstützung beim Anlagenbau und Versuchsdurchführung. Weiter Hilfe ergab sich durch die Durchführung einiger Abschlussarbeiten (Bachelor, Master, Forschungspraktikum).

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

a) Bei diesem Teilprojekt handelte es sich um ein Vorhaben im nicht-wirtschaftlichen Bereich der TU Berlin, so dass keine wirtschaftliche Verwertung geplant war. Die wissenschaftliche Konkurrenzfähigkeit konnte durch die Entwicklung von neuen Syntheseverfahren für Probenmengen in einer für die Katalyseforschung relevanten Größenordnung deutlich gesteigert werden. Die erhaltenen Ergebnisse stellen die Weichen für eine zukünftige Forschung an Nitrid-basierten Katalysatoren. Die wichtigsten Techniken werden im Rahmen eines Synthesehandbuchs anderen Nutzern zur Verfügung gestellt. Die beiden im Projekt angestellten Postdoktoranden werden ihr erarbeitetes Wissen weiterhin verwenden und auch weitergeben können. Einer hat bereits eine längerfristige Stelle in der Nitridforschung angetreten und strebt eine Professur an. Der Student, der die Bachelorarbeit im Rahmen dieses Projektes angefertigt hat, möchte weiter auf diesem Gebiet arbeiten und strebt dazu eine entsprechende Promotion an. Aus den erhaltenen Ergebnissen ergeben sich zwanglos Themen für 1-2 grundlagenorientierte Verbund-Forschungsprojekte, die die hier gewonnenen Erkenntnisse in Zusammenarbeit mit theoretisch und messtechnisch orientierten Gruppen fortführen können.

b) Wie bereits in Teil a) erwähnt, werden alle wichtigen Informationen der Testung in einem Handbuch zur Verfügung gestellt. Die gesammelten Erfahrungen, und vor allem der Reaktoraufbau stehen nun für weitere Projekte zur Verfügung. Die wirtschaftliche Verwendung einiger Ergebnisse im Rahmen von Patenten wird derzeit noch geprüft, allerding wird derzeit davon ausgegangen, dass die Ergebnisse frei der Allgemeinheit über Publikationen zur Verfügung gestellt werden. Der beteiligte Doktorand wird demnächst verteidigen und stellt seine Erfahrung und die Anlagen bereits jetzt neuen Forschungen zur Verfügung.

VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit

a) Auf dem Gebiet der grundlagenorientierten Forschung an Nitrid-basierten Katalysatoren für die Ammoniakzersetzung (Einfluss der elektronischen Struktur, der Stickstoffmobilität im Volumen, der Zugabe von Lithium) hat es aus unserer Sicht im Projektumfeld von AmmoRef keine wirklichen Fortschritte gegeben.

b) Fortschritte auf dem Gebiet des Ammoniak-Reforming bei hohen Drücken sind eher rar, allerdings ist die immer genauere, automatisierte und schnellere Erstellung von Kinetiken derzeit sehr stark untersucht.

VIII. Erfolgte Veröffentlichungen

Tabelle 4: Erfolgte Veröffentlichungen.

Datum	Art der Veröffentlichung	Titel	Autoren
13.03.2023	Artikel	Mechanochemical synthesis and structural evaluation of a metastable polymorph of Ti_3Sn	Heppke, E. M., Koldemir, A., Pöttgen, R., Bredow, T., Lerch, M.
11.09.2023	Artikel	Fe_3Mo_3N: Crystal structure, High-Temperature Behavior, and Catalytic Activity for Ammonia Decomposition	Hund, S., Gómez-Cápiro, O., Dembélé, K., Berendts, S., Lunkenbein, T., Ruland, H., Heppke, E. M., Lerch, M.
05.04.2024	Artikel	Ni_2Mo_3N: Crystal structure, thermal properties, and catalytic activity for ammonia decomposition	Hund, S., Gómez-Cápiro, O., Ruland, H., Heppke, E. M., Lerch, M.
27.09.2024	Artikel	Revisiting Ordered Antifluorite-Type $Li_{14}Cr_2N_8O$: Synthesis, Crystal Structure, Theoretical Perspectives, and Catalytic Activity for Ammonia Decomposition	Hojamberdiev, M., Heppke, E. M., Bredow, T., Gómez-Cápiro, O., Yubuta, K., Teshima, K., Ahamad, T. M., Lorent, C., Baldauf, J. A., Ruland, H., Pöttgen, R., Lerch, M.
08.05.2024	Artikel	Li_2ZrN_2: Crystal Structure, Electronic Properties, Oxidative Stability, Thermal Behavior, and Catalytic Activity in Ammonia Decomposition	Hojamberdiev, M., Heppke, E. M., Bredow, T., Gómez-Cápiro, O., Yubuta, K., Teshima, K., Ahamad, T. M., Lorent, C., Berendts, S., Ruland, H., Lerch, M.
06.09.2024	Artikel	Iron Nitride Formation and Decomposition during Ammonia Decomposition over a Wustite-Based Bulk Iron Catalyst	Purcel, M., Berendts, S., Bonati, L., Perego, S., Müller, A., Lerch, M., Parrinello, M., Muhler, M.
12.05.2025	Artikel	Synthesis, Characterization, and Catalytic Testing of η-Carbide-Type Phases in the System Fe–Co–Mo–N	Hund, S., Jancke, M. C., Ristig, S., Duarte-Correa, L., Lunkenbein, T., Ruland, H., Heppke, E. M., Lerch, M.

2023	Bachelorarbeit	Synthese und Charakterisierung von Co-Fe-Mo-Nitriden als Katalysatoren für die Ammoniakspaltung	Jancke, M. C.
2025	Doktorarbeit	Synthesis, crystal structure and catalytic properties of ternary and quaternary (oxide) nitrides	Hund, S.
submitted	Artikel	Co_6W_6N: mechanochemical synthesis, crystal structure, and catalytic activity for ammonia decomposition	Heppke, E. M., Camayang, J. C. A., Kang, L., Kayser, Y., Folke, J., Hund, S., Ruland, H., DeBeer, S., Lerch, M.
to be submitted soon	Artikel	Effect of lithium amide additives on the catalytical activity of binary and ternary transition metal nitrides in the decomposition of ammonia	Heppke, E. M., Goméz-Cápiro, O., Hund, S., Ruland, H., Lerch, M.
to be submitted soon	Artikel	Crystal Structure, Computational Insights, and Catalytic Activity for Ammonia Decomposition of Antifluorite-Type Li_7MnN_4	Hojamberdiev, M., Larralde, A. L., Heppke, E. M., Bredow, T., Gómez-Cápiro, O., Camayang, J. C. A., Yubuta, K., Teshima, K., Ahamad, T. A., Lorent, C., Ruland, H., DeBeer, S., Lerch, M.
to be submitted soon	Artikel	Theory Meets Experiment in Ammonia Decomposition: Structural Evolution of $Li_{14}Cr_2N_8O$ under Reaction Conditions	Francesco Mambretti, F., Raucci, U., Gómez-Cápiro, O., Hojamberdiev, M., Berendts, S., Ruland, H., Lerch, M., Parrinello, M.
to be prepared soon	Artikel	Synthesis, Crystal Structure, and Catalytic Activity for Ammonia Decomposition of $Li_5Ni_3N_3$	Mirabbos Hojamberdiev, M., Larralde, A. L., Heppke, E. M., Bredow, T., Gómez-Cápiro, O., Yubuta, K., Teshima, K., Ruland, H., Lerch, M.
in preparation	Artikel (Output Article AmmoRef project)	tbd	Alle Projektteilnehmer

09/2024	Bachelorarbeit	Kinetic Study on Ammonia Reforming at Elevated Pressures: Partial Pressure Variations	Seifeldin Afifi
30.06.2025	Bachelorarbeit	Numerische Modellierung von Transportphänomena in Rohrreaktoren für die Hochdruckzersetzung von Ammoniak	Richard Schöppe
Submitted	Artikel	Enabling High-Pressure Ammonia Reforming: Design of a Double-Walled Catalytic Fixed-Bed Reactor	Ceyhun Ege Köseoglu, Michael Geske, Grigorios Kolios[b], Gerold Podbielski, Daniel Kleschew, Jan Pottbacker, Frank Rosowski
In preparation	Doktorarbeit	Investigation of Ammonia Reforming at Elevated Pressures	Ege Köseoglu

Literaturverzeichnis

[1] Boisen, A.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Christensen, C. H. Why the Optimal Ammonia Synthesis Catalyst Is Not the Optimal Ammonia Decomposition Catalyst. *J. Catal.* **2005**, *230* (2), 309–312.
[2] 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.
[3] Schüth, F.; Palkovits, R.; Schlögl, R.; Su, D. S., Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition. *Energy & Environmental Science* **2012,** *5*, 6278-6289.
[4] S. Podila, S.F. Zaman, H. Driss, Y.A. Alhamed, A.A. Al-Zahrani, L.A. Petrov, Hydrogen production by ammonia decomposition using high surface area Mo_2N and Co_3Mo_3N catalysts. Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 1496-1506.
[5] D.V. Leybo, A.N. Baiguzhina, D.S. Muratov, D.I. Arkhipov, E.A. Kolesnikov, V.V. Levina, N.I. Kosova, D.V. Kuznetsov, Effects of composition and production route on structure and catalytic activity for ammonia decomposition reaction of ternary Ni–Mo nitride catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 3854-3860.
[6] J. Guo, P. Wang, G. Wu, A. Wu, D. Hu, Z. Xiong, J. Wang, P. Yu, F. Chang, Z. Chen, P. Chen, Lithium imide synergy with 3d transition-metal nitrides leading to unprecedented catalytic activities for ammonia decomposition. Angewandte Chemie International Edition, 54 (2015) 2950- 2954.
[7] V. Tagliazucca, M. Leoni, C. Weidenthaler, Crystal structure and microstructural changes of molybdenum nitrides traced during catalytic reaction by in situ x-ray diffraction studies. Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) 6182-6188.
[8] A. Di Carlo, L. Vecchione, Z. Del Prete: Ammonia decomposition over commercial Ru/Al2O3 catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2) (2014), 808–814. issn: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.110
[9] E. Rizzuto, P. Palange, Z. Del Prete: Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (22) (2014), 11403–11410. issn: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.161
[10] G. Li, M. Kanezashi, H. R. Lee, M. Maeda, T. Yoshioka, T. Tsuru: Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for COx-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (17) (2012), 12105–12113. issn: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhy dene.2012.05.132
[11] S. Sayas, N. Morlanés, S. P. Katikaneni, A. Harale, B. Solami, J. Gascon: High pressure ammonia decomposition on Ru-K/CaO catalysts. *Catalysis Science and Technology* 10 (15) (2020), 5027–5035. issn: 20444761. doi: 10.1039/d0cy00686f
[12] K. Kapusta, M. Wiatowski, H. R. Thomas, R. Zagorscka, S. Sadasivam, S. Masum, T. Kempka, C. Otto, W. Basa, M. Szyja, K. Stanczyk, Experimental simulations of methane-oriented underground coal gasification using hydrogen – The effect of coal rank and gasification pressure on the hydrogasification process, International Journal of Hydrogen Energy, 48 (2023), 921-932, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.012