

Über die Realstruktur von “Ammoniak-eisen” und ihre Stabilität während des Haber-Bosch-Verfahrens

Timur Kandemir, Manfred E. Schuster, Anatoliy Senyshyn, Malte Behrens,* and Robert Schlögl*

Dem Ammonlabor der BASF in Ludwigshafen aus Anlass von 100 Jahren Haber-Bosch-Verfahren gewidmet

Die Ammoniaksynthese ist der größte Prozess der modernen chemischen Industrie. Basierend auf den grundlegenden Arbeiten von Fritz Haber^[1] und der technischen Umsetzung von Carl Bosch wurde sie erstmals vor 100 Jahren bei der BASF durchgeführt. Haber kombinierte einen Eduktgaskreislauf mit der Anwendung hoher Drücke und effektiver Katalysatoren wie z.B. Osmium, um ausreichende Stickstoffumsätze nach der Reaktionsgleichung $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ zu erreichen. Dieser Erfolg ermöglichte die großtechnische Produktion von künstlichen Düngemitteln und noch heute werden ca. 80 % der 136 Mt^[2] (2011) hergestellten Ammoniaks für diesen Zweck verwendet.

Der eigentliche Ammoniaksyntheseschritt hat sich im Laufe der Zeit nur wenig verändert.^[3] Er wird bei typischen Temperaturen von 500 °C und Drücken um 200 bar durchgeführt, wodurch im Abgas Ammoniakkonzentrationen von bis zu 18 Vol.% erreicht werden können. Ein Schlüsselschritt zum modernen Haber-Bosch-Verfahren war die Entwicklung einer einzigartigen Katalysatorsynthese durch Alwin Mittasch bei der BASF im frühen 20. Jahrhundert.^[4] Um hochaktive Eisenkatalysatoren zu erhalten wurde Magnetit (Fe₃O₄) durch Zusammenschmelzen mit unreduzierbaren Oxiden promotiert (K₂O, Al₂O₃, später auch CaO). Die abgekühlte Schmelze wird mechanisch pulverisiert und vorsichtig im Synthesegas reduziert, um schließlich den aktiven α -Fe-Katalysator zu erhalten.^[5] Diese besondere Synthese führt zu bestimmten wichtigen Eigenschaften der resultierenden α -Fe-Phase, welche oft als “Ammoniak-Eisen” bezeichnet wird und heute noch industriell verwendet wird.

Die Ammoniaksynthese hat immer als Fallstudie für das Verständnis von heterogener Katalyse und für die wissenschaftliche

Reife dieses Forschungsgebiets gedient, dem ein schon ausgereiftes technologisches Verfahren gegenüber stand. Als Ergebnis der enormen Anstrengungen in den Oberflächenwissenschaften, der physikalischen, theoretischen und technischen Chemie liegt heute ein umfassendes und konsistentes Bild des Reaktionsmechanismus⁷, sowie der Rolle des Eisenkatalysators und seiner Promotoren vor. Wichtige Beiträge zum modernen Verständnis der Ammoniaksynthese wurden z.B. von den Gruppen von Gerhard Ertl^[6], Michel Boudart^[7], Gabor Somorjai^[8], Haldor Topsøe^[9] und Jens K. Nørskov^[10] erarbeitet, um nur einige zu nennen. Allerdings kann man auch nach 100 Jahren Anwendung und Forschung noch eine Lücke zwischen vielen der grundlegenden Experimente, auf denen unser aktuelles Verständnis der Ammoniaksynthese basiert, und dem industriellen Verfahren erkennen. Die Verwendung von hoch-definierten Modellmaterialien mit sauberen Oberflächen bei geringen Drücken führt zu den so genannten Material- und Drucklücken der heterogenen Katalyse, die eine Extrapolation der erhaltenen Ergebnisse auf die industriell verwendeten Bedingungen erschweren. Die Frage nach einer dynamischen Veränderung des Katalysators ist noch nicht abschließend beantwortet und erfordert die Anwendung von *In situ*-Experimenten unter echten Reaktionsbedingungen.

Aus Untersuchungen zur Härtung von Stahl^[11] sowie zur katalytischen Zersetzung von Ammoniak^[12] ist bekannt, dass Eisen leicht von Ammoniak nitridiert werden kann. Die dissoziative Adsorption von Di-Stickstoff auf der Eisenoberfläche ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ammoniaksynthese^[6a] und ermöglicht die Diffusion von Stickstoffatomen in das Volumen.^[13] Ertl et al. schlugen die *In situ*-Bildung eines Oberflächennitrids der ungefähren Zusammensetzung Fe₂N und von metastabilem γ -Fe₄N vor,^[6a] während Herzog et al. in einer Beugungsuntersuchung eines industriellen Katalysators (allerdings bei Normaldruck) Subnitride der Art Fe₁₀₋₂₀N beobachten konnten.^[14] Die Partialdrücke von Ammoniak und Wasserstoff bestimmen das thermodynamische Nitridierungspotenzial des Gasstroms und die gebildeten Festkörperphasen.^[11a] Während der Haber-Bosch-Synthese ist p_{NH_3} aufgrund des hohen Gesamtdrucks und der relative hohen Produktkonzentration hoch. Nach dem “Lehrer-Diagramm”^[11a] sollte unter diesen Bedingungen die Bildung von metastabilem γ' - (fcc Fe-Untergitter, ca. 20 at.% N) oder ϵ -FeN (hcp, 15–33 at.% N) erwartet werden (vergl. Hintergrundinformationen). Die Unterscheidung dieser Volumen-Eisennitride von α -Fe (bcc, < 0.4 at.% N) mittels Beugungsmethoden ist einfach, da unterschiedliche Kristallstrukturen vorliegen.^[11e] Trotzdem wurde die (reversible) Bildung dieser Fe-N-Phasen während der Ammoniaksynthese bisher noch nicht direkt beobachtet. Dies mag allerdings auf das Fehlen einer geeigneten experimentellen Methode liegen, die unter den genannten schwierigen Bedingungen arbeitet. Folglich wurde die (*In situ*)-Nitridierung von Ammoniaksynthesekatalysatoren lebhaft in der Literatur diskutiert.^[14-15]

[*] Timur Kandemir, Dr. Manfred.E. Schuster, Dr. Malte Behrens, Prof. Dr. Robert Schlögl
Department of Inorganic Chemistry
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany
Fax: (+)49-(0)30-8413-4401
E-mail: behrens@fhi-berlin.mpg.de,
acsek@fhi-berlin.mpg.de

Dr. Anatoliy Senyshyn
Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II),
Technische Universität München
Lichtenbergstrasse 1, D-85747 Garching, Germany

[**] Wir danken F. Girgsdies für Hilfe bei der Phasenanalytik sowie M. Hölzl und S. Pfanzelt für die Unterstützung am Strahlrohr. Friedrich K. Seitz und Frank Rosowski (BASF SE) sei für die Bereitstellung des Katalysators und fruchtbare Diskussionen gedankt, FRM II (Garching, D) für die Überlassung von Strahlzeit.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

Hier berichten wir von *In situ*-Neutronenbeugung an einem arbeitenden industriellen Katalysator, um die dynamische Volumen-Nitridierung bei Reaktionsbedingungen zu untersuchen, die dem Haber-Bosch-Verfahren sehr nahe kommen. Wir konnten kürzlich zeigen, dass diese Methodik und die verwendeten Apparate für die direkte *In situ*-Beobachtungen der strukturellen Volumeneigenschaften von arbeitenden Katalysatoren grundsätzlich gut geeignet ist.^[16] Die Ammoniaksynthese wurde über einem industriellen BASF-Katalysator in einem Festbett-Rohrreaktor aus seiner Nickellegierung bei 425 °C und 75 bar durchgeführt. Diese Obergrenzen waren durch die Belastbarkeit des Materials und die Sicherheitsbestimmungen vorgegeben. Deutrieretes Synthesegas ($N_2:D_2 = 1:3$) wurde durch mit geringer Raumzeitgeschwindigkeit durch das Katalysatorbett geführt, um thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz von 14.7 Vol.% NH_3 zu erreichen (gemessen: 12.6 Vol.% ND_3). Das Experiment wurde am SPODI-Strahlrohr^[17] des Forschungsreaktors FRM-II durchgeführt. Die Wände des Rohrreaktors und das Katalysatorbett wurden während der Ammoniaksynthese von den Neutronenstrahlen durchdrungen und hochaufgelöste Beugungsdaten aufgenommen. Nach dem Phasendiagramm sollten die Bedingungen ausreichen, um Eisennitride zu bilden. Für reines Eisen findet bei 425 °C und 75 bar der Übergang von der α - zur γ -Phase bei ca. 0.9 Vol.% NH_3 und die ϵ -Phase wird bei 7.6 Vol.% NH_3 erwartet. Mildere Bedingungen wurden ebenfalls angewendet, um das System auf reversible Veränderungen zu prüfen.

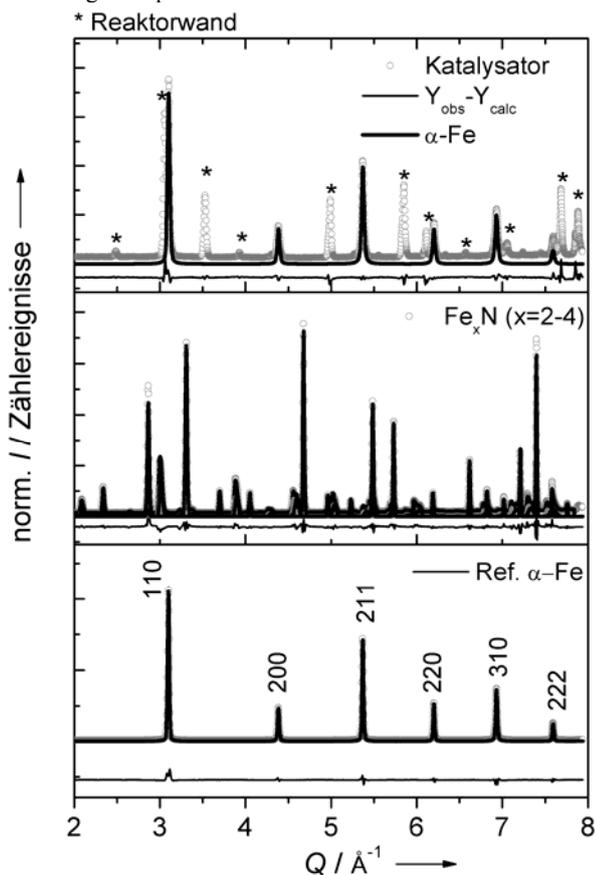


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramme mit Rietveld-Verfeinerungen von kommerziellem Eisenpulver (unten) und Eisennitrid (Mitte, $Fe_{2-4}N$) und dem industriellen Ammoniaksynthesekatalysator nach der Reaktion bei Zimmertemperatur (oben). Die Rietveld-Verfeinerung ergab eine Mischung aus α -Fe (schwarzer Profilbeitrag) und den Reflexen der Reaktorwände (mit Sternchen markiert).

In Abbildung 1 ist das Neutronenbeugungsdiagramm des industriellen Katalysators nach der Reaktion mit den beiden Referenzdiffraktogrammen von kommerziellem α -Fe und Eisennitrid ($Fe_{2-4}N$) verglichen. Letzteres wurde aus Eisen durch Nitridierung mit Ammoniak und Abschrecken hergestellt. Mittels Rietveld-Verfeinerung wurden im Pulverdiagramm dieser Referenzprobe γ - Fe_4N_{1-y} (63 wt.%), ϵ - $Fe_3N_{1.245}$ (24 wt.%) und ϵ - Fe_3N_1 (13 wt.%) identifiziert. Wie der Vergleich zeigt und die Rietveld-Verfeinerungen bestätigen, können alle Reflexe der Eisenphase des post-Reaktionskatalysators durch α -Fe erklärt werden können, und dass ein Phasenübergang zu einer stabilen Eisennitridphase ausgeschlossen werden kann.

Um das System hinsichtlich einer reversible Bildung von metastabilen Fe-N-Phasen während der Ammoniaksynthese zu untersuchen, wie sie thermodynamisch erwartet wird, sind in Abbildung 2 folgende Beugungsdiagramme verglichen: der aktivierte Katalysator vor der Reaktion, der Katalysator unter Reaktionsbedingungen zu Beginn der Reaktion (425 °C, 75 bar, Standzeit $t = 0$ Std.), der arbeitende Katalysator in 12.6 Vol.% selbstgenerierten Ammoniak ($t = 88$ Std.), sowie der Katalysator nach der Reaktion. Neben den Reflexen von Eisen wurde ein geringer Beitrag einer zusätzlichen Magnetitphase beobachtet (vergl. Hintergrundinformationen). Dies ist eine Folge der kinetischen Hemmung einer vollständigen Reduktion. Einkristallinen Magnetitdomänen wurde die Rolle von Abstandshaltern zwischen den metallischen Eisenplättchen zugeschrieben, die ein Versintern des Katalysators verhindern.^[18] Allerdings verschwindet diese Phase nach $t = 26$ Std. aufgrund des hohen Reduktionspotenzials des Synthesegases unter Hochdruckbedingungen und der Katalysator liegt in einem „stark reduzierten“^[19] Zustand vor. Der Gitterparameter von α -Fe bleibt während der Ammoniaksynthese bei 425 °C konstant bei 288.43 pm. Nach dem Abkühlen liegt er bei 286.79 pm und damit wieder nahe bei dem für die Eisenreferenz erhaltenen Wert von 286.78 pm.

Abbildung 2 stellt klar, dass es trotz des hohen p_{NH_3} (bzw. p_{ND_3}) keinen Einbau von Stickstoffatomen in das Volumen des Katalysators gegeben hat, die zu einer *in situ*-Umwandlung in metastabile Volumen-Nitride führt. Ganz wie der post-Reaktionskatalysator (Abb. 1) lässt sich der arbeitende Katalysator in erster Näherung durch eine einzige α -Fe-Phase beschreiben. Aufgrund der Abwesenheit der charakteristischen Reflexe, wie sie im Pulverdiffraktogramm des $Fe_{2-4}N$ -Referenzmaterials beobachtet wurden, kann man also die Schlussfolgerung ziehen, dass der virtuelle Stickstoffdruck während des Experiments zu keiner Zeit für eine Nitridierung ausreichte. Solche nitridierten Phasen wurden kürzlich strukturell beschrieben^[11] und z.B. während der katalytischen Ammoniakzersetzung über Eisenkatalysatoren beobachtet.

Im Vergleich zur α -Fe-Referenz weisen die Reflexprofile des Katalysators eine starke Verbreiterung auf, was auf Unterschiede in der Mikrostruktur zwischen beiden Materialien hinweist (Abb. 3a). Auch das Intensitätsverhältnis der Diffraktogramme weicht aufgrund einer anisotropen Verbreiterung der 200- und 310-Reflexe im Katalysator voneinander ab, wofür endotaktische Einschlüssen im α -Fe-Gitter verantwortlich sein könnten (vergl. Hintergrundinformationen).^[9, 19-20] Diese Befunde deuten auf besondere Mikrostruktur- und Textureffekte hin, die sich während der Reduktion des Katalysatorvorläufers evtl. aufgrund der Anwesenheit der Promotoren ausbilden. Frühere Studien haben gezeigt, dass der aktivierte Ammoniaksynthesekatalysator eine stark hierarchische Mikrostruktur^[21] mit plättchenförmigen Kristalliten an der Oberfläche größerer Aggregate aufweist.^[19] Daher kann die

Abweichung in den Reflexintensitäten und -profilen von der Referenz^[22] allgemein als "strukturelle Anisotropie" des Katalysators beschrieben werden, die von Defekten, Verspannungen und kleinen Domänengrößen hervorgerufen wird.^[23] Es erscheint wahrscheinlich, dass die unerwartete Stabilität der α -Fe-Phase im Katalysator mit diesen mikrostrukturellen Effekten zusammenhängt.

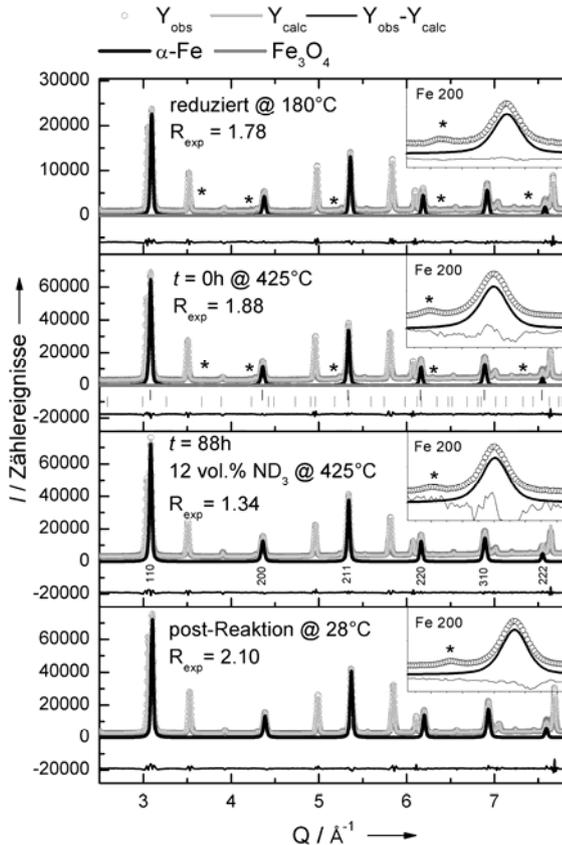
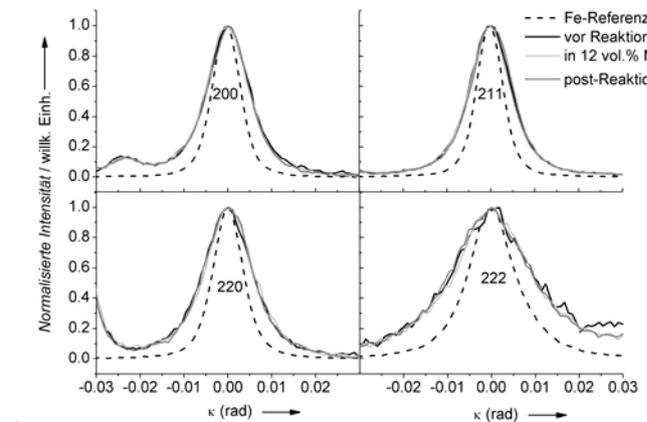


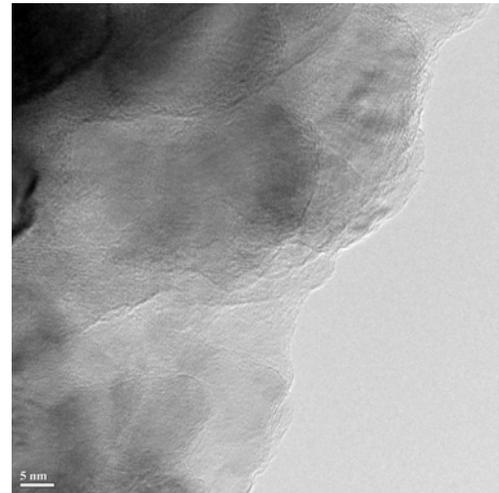
Abb. 2. Neutronenpulverdiffraktogramme des Ammoniaksynthesekatalysators unter verschiedenen Bedingungen. Die schwarze Linie entspricht dem angepassten Beitrag von α -Fe zum Beugungsbild. a) reduzierter Zustand vor der Reaktion in 4.4 bar D_2 bei 180 °C (das Profil der Magnetit-Nebenphase ist in dunkelgrau gezeigt und die Reflexe zusätzlich mit Sternchen gekennzeichnet); b) Zustand zu Beginn der Reaktion ($t = 0$ Std.) bei 425 °C und 75 bar in Synthesegas; c) *In situ*-Zustand bei 425 °C und 75 bar Synthesegas, welches bei $t = 88$ Std. zu 12 Vol.% ND_3 umgesetzt wird; d) Post-Reaktionszustand in 75 bar Ar bei Zimmertemperatur. Die Einschübe zeigen Vergrößerungen der 200-Reflexe von α -Fe, wobei das Sternchen den Beitrag der Ni-Reaktorwand markiert.

Während der Unterschied zwischen Katalysator und Referenz offensichtlich ist, wurden aufgrund der Reaktionsbedingungen und deren Veränderung während des Experiments kaum Änderungen in den Reflexprofilen registriert (Abb. 2, 3a). Diese Beobachtung bestätigt die Stabilität nicht nur des Eisenvolumens gegen Nitridierung, sondern auch der besonderen Mikrostruktur des Katalysators. Nach der Aktivierung konnten weder deutliche Anzeichen für ein thermisches Ausheilen von Defekten, noch für irgendeine andere reversible oder irreversible Veränderung detektiert werden. Nur eine kleine Verschmälerung der Profile weist auf ein geringes Wachstum der scheinbaren α -Fe-Domänengrößen mit der Standzeit von 26 nm \pm 5 nm ($t = 0$ Std.), was gut mit früheren Berichten übereinstimmt,^[20b, 24] auf 32 nm \pm 7 nm ($t = 88$ Std.) hin. Die strukturelle Stabilität der Eisenphase im Katalysator und ihrer Gitterfehler deutet an, dass die relevanten Eigenschaften

des "Ammoniak-Eisens" sich schon während der Katalysatoraktivierung und nicht erst bei einem höheren p_{NH_3} (bzw. p_{ND_3}) während der eigentlichen Ammoniaksynthese gebildet haben.



a



b

Abb. 3. a) Normalisierte Reflexprofile des 200 (oben links), 211 (oben rechts), 220 (unten links) und 222 (unten rechts) von α -Fe. Die thermische Ausdehnung (Referenz Eisen, gestrichelt, und post-Reaktionskatalysator, dunkelgrau: 28 °C; vor Reaktion, schwarz: 180 °C; während Reaktion, hellgrau: 425 °C) wurde durch Normalisierung der Maxima auf der x-Achse kompensiert. b) Repräsentatives HRTEM-Bild des post-Reaktionskatalysators.

Es muss betont werden, dass die oben vorgestellte Interpretation der Ergebnisse dieser Studie gut mit dem allgemein akzeptierten Bild der katalytischen Ammoniaksynthese übereinstimmen und umgekehrt als eine Bestätigung dieser Sicht für relevante industrielle Bedingungen verstanden werden können. Nicht-nitriertes α -Fe ist eindeutig die Hauptvolumenphase des arbeitenden Katalysators, was eine mögliche Stickstofflösung auf einen geringen Materialanteil nahe der Oberfläche der größeren Aggregate ($d \sim 100$ nm^[22]) limitiert. Es ergibt sich eine Situation, die als Fe-N-Oberflächenphase mit 0.8-0.96 Monolagen^[6d,25] beschrieben werden kann, welche mit Pulverbeugung nicht detektierbar ist, und auf einem Kern von unveränderten α -Fe sitzt, der die Pulverdiffraktogramme dominiert. Dieses Bild stimmt mit der Modellvorstellung überein, dass α -Fe ein "Skelett" für eine katalytisch aktive Oberflächenphase bildet.^[14, 18-19, 26] Ein repräsentatives Hochauflösungs-TEM-Bild der oberflächennahen Regionen des post-Reaktionskatalysators in Abb. 3b zeigt die anisotrope Plättchenform der kristallinen α -Fe-Domänen mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern am Rand der größeren Aggregate.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit dieser Arbeit eine experimentelle Validierung des anhand von Modellkatalysatoren und theoretischen Berechnungen erarbeiteten Verständnis' der Ammoniaksynthesereaktion für industrielle Hochdruckbedingungen gelungen ist. Es konnten in selbst-generierten 12.6 Vol.% Ammoniak bei 75 bar und 425 °C, also bei Bedingungen, die dem Haber-Bosch-Verfahren nahekommen, keinerlei dynamische Phasenübergänge eines industriellen Katalysators beobachtet werden, die auf Nitridierung zurückzuführen wären. Diese Stabilität der α -Fe-Phase konnte aufgrund des Verhaltens von reinem Eisen bei entsprechenden Partialdrücke nicht erwartet werden. Im Vergleich zu einer Referenzprobe zeigte der industrielle Katalysator eine defektive Mikrostruktur, die aus der Synthese und Aktivierung herrührt. Auch diese Abweichungen von der Idealstruktur waren während des Experiments stabil und zeigten während einer Standzeit von 88 Stunden kaum Tendenzen zur Ausheilung oder Versinterung. Die Unterdrückung der Nitridierung ist deshalb wahrscheinlich nicht auf die Abwesenheit einer „Drucklücke“ zurückzuführen, sondern eher auf das Aufheben des Druckeffekts durch einen Materialeffekt. Während ersterer thermodynamisch zur Nitridierung führen sollte, stabilisiert letzterer kinetisch die α -Fe-Phase – wahrscheinlich ein Ergebnis der Promotoren und der speziellen Mittasch'schen Katalysatorsynthese. Die komplizierte Realstruktur dieses Katalysators nach der Aktivierung und ihre Stabilität erscheint daher als eine Voraussetzung für hohe katalytische Aktivität und Stabilität und sollte bei der Suche nach alternativen Katalysatorsynthesen als Leitmotiv dienen.

Experimentelles

Der BASF S6-10-Katalysator wurde vorsichtig reduziert, getrocknet, über einen Handschuhkasten in die Durchflusszelle für das Neutronenbeugungsexperiment überführt und luftdicht versiegelt. Das Experiment wurde am Hochauflösungsdiffraktometer SPOD^[17] am Forschungsreaktor Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) der Technischen Universität München in Garching (D) mit thermischen Neutronen durchgeführt. Es wurde eine modifizierte Version der an anderer Stelle^[16a] vorgestellten Reaktorzelle verwendet. Am Strahlrohr wurde der vorreduzierte Katalysator durch langsames Aufheizen auf 180 °C (1 Kpm) in einem D₂-Strom (9.6 L/Std.) bei 4.4 bar aktiviert. Das weitere Aufheizen auf 425 °C (0.5 Kpm) fand unter 75 bar Synthesegas (D₂/N₂/Ar, 72:23:6) statt. Die Reaktion hat sich nach eines Standzeit von 88 Std. langsam einer stabilen Produktkonzentration von 12.6 Vol.% ND₃ angenähert, was nahe dem erwarteten thermodynamischen Gleichgewicht liegt. Für jeden untersuchten Zustand des Katalysators (vor, während und nach Reaktion) wurden drei Diffraktogramme (jedes über 30 min) aufgenommen und die ND₃-Ausbeute bestimmt. Hierfür wurde der Abgasstrom durch Wasser geleitet und die entstehende Ammoniaklösung titriert. Die Analyse der Beugungsdaten wurde mittels Rietveld-Verfeinerung und Linienprofilanalyse durchgeführt. Weitere Details zu Experimenten und Auswertung sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: Haber-Bosch-Verfahren · Ammoniaksynthese · *In situ*-Neutronenbeugung · Eisennitridierung · Katalysatormikrostruktur

- [1] F. Haber, R. Le Rossignol, Z. f. Elektroch. 1913, 19, 53.
- [2] L. E. Apodaca, U.S. Geological Survey, 2011.
- [3] M. Appl, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, pp. 139.
- [4] A. Mittasch, Adv. Catal. D 1950, 2, 81.
- [5] A. Baranski, A. Kotarba, J. M. Lagan, A. Pattek-Janczyk, E. Pyrczak, A. Reizer, Appl. Catal. A 1994, 112, 13
- [6] a)G. Ertl, M. Huber, N. Thiele, Z. Naturforsch. A 1979, 34a, 30; b)G. Ertl, Catalysis Reviews 1980, 21, 201; c)G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A 1983, 1, 1247; d)F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Catal. 1977, 49, 18; e)G. Ertl, N. Thiele, Appl. Surf. Sci. 1979, 3, 99
- [7] a)M. Boudart, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1981, 23 (1&2), 1; b)M. Boudart, A. Delboulle, J. A. Dumesic, S. Khammouma, H. Topsøe, J. Catal. 1975, 37, 486
- [8] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, J. Catal. 1982, 74, 129
- [9] H. Topsøe, J. A. Dumesic, M. Boudart, J. Catal. 1973, 28, 477
- [10] a)K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, Science 2005, 307, 555; b)P. Stoltze, J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2502.
- [11] a)E. Lehrer, Z. Elektrochem. 1930, 36, 460; b)B. Kooi, M. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Metall. Mater. Trans. A 1996, 27, 1063; c)B. Kooi, M. J. Somers, E. Mittemeijer, Metall. Mater. Trans. A 1996, 27, 1055; d)M. A. J. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A. A. V. D. Horst, A. M. V. D. Kraan, N. M. V. D. Pers, Acta Materialia 1997, 45, 2013; e)P. Schaaf, Progr. Mater. Sci. 2002, 47, 1; f)M. Widenmeyer, R. Niewa, T. C. Hansen, H. Kohlmann, Z. Anorg. All. Chem. 2012, 638, 1628.
- [12] R. Pelka, I. Moszynska, W. Arabczyk, Catal. Lett. 2009, 128, 72.
- [13] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, J. Catal. 1982, 74, 129.
- [14] B. Herzog, D. Herein, R. Schlögl, Appl. Catal. A 1996, 141, 71.
- [15] a)J. Block, G. Schulz-Ekloff, J. Catal. 1973, 30, 327; b)J. A. Dumesic, H. Topsøe, M. Boudart, J. Catal. 1975, 37, 513; c)C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8404.
- [16] a)T. Kandemir, D. Wallacher, T. Hansen, K.-D. Liss, R. Naumann d'Alnoncourt, R. Schlögl, M. Behrens, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 2012, 673, 51; b)T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, Angew. Chem. Int. Edit. 2013, 52, 5166-5170.
- [17] M. Hölzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 2012, 667, 32.
- [18] W. Mahdi, J. Schütze, G. Weinberg, R. Schoonmaker, R. Schlögl, G. Ertl, Catal. Lett. 1991, 11, 19.
- [19] R. Schlögl, Ammonia Synthesis, Vol. 5, Wiley-VCH, 2008.
- [20] a)R. Hosemann, A. Preisinger, W. Vogel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966, 70, 796; b)J. R. Jennings, Catalytic Ammonia Synthesis - Fundamentals and Practice, Plenum Press, 1991.
- [21] a)A. Nielsen, Catal. Rev. 1981, 23, 17; b)W. S. Borghard, M. Boudart, J. Catal. 1983, 80, 194; c)G. Weinberg, B. Beran, M. Muhler, R. Schlögl, A. Dent, T. Rayment, Appl. Catal. A 1997, 163, 83
- [22] T. Kandemir, F. Girgsdies, I. Kasatkin, E. Kunkes, K.-D. Liss, V. K. Peterson, R. Schlögl, M. Behrens, J. Phys. Conf. Ser. 2012, 340, 012053.
- [23] a)M. Leoni, T. Confente, P. Scardi, Z. Kristallogr. Suppl. 2006, 2006, 249; b)I. Lucks, P. Lamparter, E. J. Mittemeijer, J. Appl. Crystallogr. 2004, 37, 300; c)R. K. Khatirkar, B. S. Murty, Mater. Chem. Phys. 2010, 123, 247.
- [24] H. Ludwiczek, A. Preisinger, A. Fischer, R. Hosemann, A. Schönfeld, W. Vogel, J. Catal. 1978, 51, 326.
- [25] I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, J. Catal. 1997, 168, 217.
- [26] B. Holme, J. Tafto, Phil. Mag. A. 2000, 80, 373.
- [27] a)Z. Nishiyama, K. Shimizu, A. Kamada, Trans. J. I. M 1965, 6, 40; b)A. Machova, G. E. Beltz, M. Chang, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 1999, 7, 949; c)L. Lysak, A. Ustinov, Fiz. Met. Metalloved. 1977, 44, 1050.

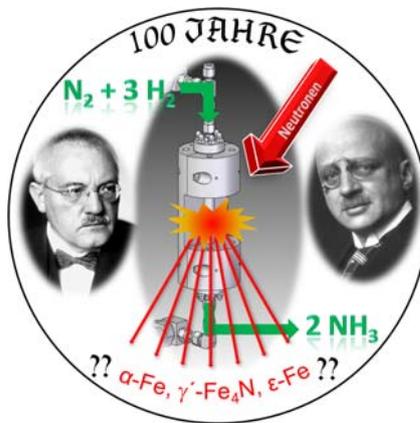
Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

Ammoniaksynthese

Timur Kandemir, Manfred E. Schuster,
Anatoliy Senyshyn, Malte Behrens,* and
Robert Schlögl* _____ **Page –
Page**

Über die Realstruktur von
"Ammoniakeisen" und ihre Stabilität
während des Haber-Bosch-Verfahrens



Mit *In situ*-Neutronenbeugung kann die Kristallstruktur eines industriellen Ammoniaksynthesekatalysators unter Reaktionsbedingungen untersucht werden, die dem industriellen Haber-Bosch-Verfahren nahekommen. Trotz der ausreichenden thermodynamischen Triebkraft zur Nitridierung von Eisen, konnte für den Katalysator bei einer selbstgenerierten NH_3 -Konzentration von 12.6 Vol.% bei 425 °C und 75 bar nach einer Standzeit von 88 Stunden kein Hinweis auf Volumeneinbau von Stickstoff beobachtet werden.