

# Über die Realstruktur von „Ammoniakeisen“ und ihre Stabilität während des Haber-Bosch-Verfahrens\*\*

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

Dem Ammonolabor der BASF zum 100-jährigen Jubiläum des Haber-Bosch-Verfahrens gewidmet

Die Ammoniaksynthese ist einer der bedeutendsten Prozesse der modernen chemischen Industrie. Auf Basis der grundlegenden Arbeiten von Fritz Haber<sup>[1]</sup> und der technischen Umsetzung von Carl Bosch wurde sie erstmals vor 100 Jahren bei der BASF durchgeführt. Haber kombinierte einen Reaktantengaskreislauf mit der Anwendung von hohem Druck und effektiver Katalysatoren wie Osmium, um einen ausreichenden Stickstoffumsatz nach der Reaktionsgleichung  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  zu erreichen. Dieser Erfolg ermöglichte die großtechnische Produktion von künstlichen Düngemitteln, und noch heute werden ca. 80 % des herstellten Ammoniaks für diesen Zweck verwendet (136 Mt in 2011).<sup>[2]</sup>

Der eigentliche Ammoniaksyntheseschritt hat sich im Laufe der Zeit nur wenig verändert.<sup>[3]</sup> Er wird typischerweise bei 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.<sup>[4]</sup> Um hochaktive Eisenkatalysatoren zu erhalten, wird Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) durch Zusammenschmelzen mit nicht reduzierbaren Oxiden promotiert ( $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ , später auch  $CaO$ ). Die abgekühlte Schmelze wird mechanisch granuliert und vorsichtig im Synthesegas reduziert, um schließlich den aktiven  $\alpha$ -Fe-Katalysator zu erhalten.<sup>[5]</sup> Diese besondere Synthese führt zu bestimmten wichtigen Eigenschaften der resultierenden  $\alpha$ -Fe-Phase, die oft als „Ammoniakeisen“ bezeichnet wird und noch heute industriell verwendet wird.

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

schaftliche Reife dieses Forschungsgebiets fungiert, dem ein schon ausgereiftes technisches Verfahren gegenüberstand. Als Ergebnis der enormen Forschungsanstrengungen in den Oberflächenwissenschaften, der physikalischen, theoretischen und technischen Chemie liegt heute ein umfassendes und konsistentes Bild des Reaktionsmechanismus sowie der Rolle des Eisenkatalysators und seiner Promotoren vor. Wichtige Beiträge zum modernen Verständnis der Ammoniaksynthese wurden z. B. von den Gruppen von Ertl,<sup>[6]</sup> Bouard,<sup>[7]</sup> Somorjai,<sup>[8]</sup> Topsøe<sup>[9]</sup> und Nørskov<sup>[10]</sup> erarbeitet. 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, in welcher Weise sich der Katalysator dynamisch verändert, ist noch nicht abschließend beantwortet und erfordert die Anwendung von In-situ-Experimenten unter realen Reaktionsbedingungen.

Aus Untersuchungen zur Härtung von Stahl<sup>[11]</sup> sowie zur katalytischen Zersetzung von Ammoniak<sup>[12]</sup> ist bekannt, dass Eisen leicht von Ammoniak nitridiert werden kann. Die dissoziative Adsorption von Distickstoff auf der Eisenoberfläche ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ammoniaksynthese<sup>[6a]</sup> und ermöglicht die Diffusion von Stickstoffatomen in das Volumen.<sup>[8]</sup> Ertl et al. schlugen die In-situ-Bildung eines Oberflächennitrits der ungefähren Zusammensetzung  $Fe_2N$  und von metastabilem  $\gamma$ - $Fe_4N$  vor,<sup>[6a]</sup> während Herzog et al. bei einer Beugungsuntersuchung eines industriellen Katalysators (allerdings bei Normaldruck) Subnitride der Art  $Fe_{10-20}N$  beobachten konnten.<sup>[13]</sup> Die Partialdrücke von Ammoniak und Wasserstoff bestimmen dabei das thermodynamische Nitridierungspotenzial des Gasstroms und die gebildeten Festkörperphasen.<sup>[11a]</sup> Während der Haber-Bosch-Synthese ist  $p_{NH_3}$  wegen des hohen Gesamtdrucks und der relativ hohen Produktkonzentration hoch. Nach dem „Lehrer-Diagramm“<sup>[11a]</sup> sollte unter diesen Bedingungen die Bildung von metastabilem  $\gamma'$ - (fcc-Fe-Untergitter, ca. 20 At.-% N) oder  $\epsilon$ -FeN (hcp, 15–33 At.-% N) erwartet werden (siehe Hintergrundinformationen). Die Unterscheidung dieser Volumen-Eisennitride von  $\alpha$ -Fe (bcc, < 0.4 At.-% N) mit Beugungsmethoden ist einfach, da unterschiedliche Kristallstrukturen vorliegen.<sup>[11c]</sup> Trotzdem wurde bisher noch keine (reversible) Bildung dieser Fe-N-

[\*] T. Kandemir, Dr. M. E. Schuster, Dr. M. Behrens, Prof. Dr. R. Schlögl  
Abteilung Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: behrens@fhi-berlin.mpg.de  
acsek@fhi-berlin.mpg.de

Dr. A. Senyshyn  
Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 1, 85747 Garching (Deutschland)

[\*\*] Wir danken F. Girgsdies für Hilfe bei der Phasenanalytik sowie M. Hözl 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) für die Überlassung von Strahlzeit.

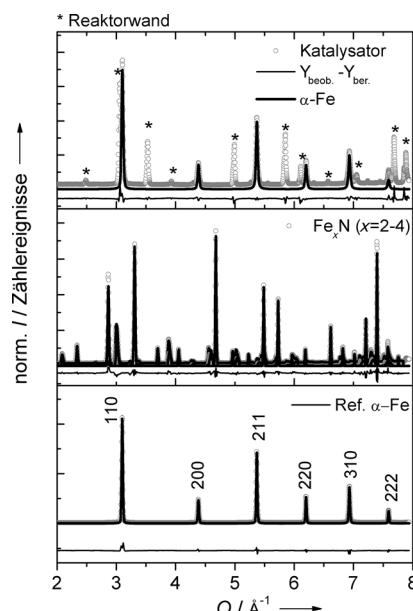
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305812> zu finden.

Phasen während der Ammoniaksynthese direkt beobachtet. Dies mag allerdings am Fehlen einer geeigneten experimentellen Methode liegen, die unter den genannten, schwierigen Bedingungen funktioniert. Folglich wurde die (In-situ-)Nitridierung von Ammoniaksynthekatalysatoren lebhaft in der Literatur diskutiert.<sup>[13–15]</sup>

Hier berichten wir von In-situ-Neutronenbeugung an einem arbeitenden industriellen Katalysator zur Untersuchung der dynamischen Volumen-Nitridierung bei Reaktionsbedingungen, die denen des Haber-Bosch-Verfahrens 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 sind.<sup>[16]</sup> Die Ammoniaksynthese wurde über einem industriellen BASF-Katalysator in einem Festbett-Rohrreaktor aus einer Nickellegierung bei 425 °C und 75 bar durchgeführt. Diese Obergrenzen waren durch die Belastbarkeit des Materials und die Sicherheitsbestimmungen vorgegeben. Deuteriertes Synthesegas ( $N_2/D_2 = 1:3$ ) wurde mit geringer Raumzeitgeschwindigkeit durch das Katalysatortbett geführt, um thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz von 14.7 Vol.-% NH<sub>3</sub> zu erreichen (gemessen: 12.6 Vol.-% ND<sub>3</sub>). Das Experiment wurde am SPODI-Strahlrohr<sup>[17]</sup> des Forschungsreaktors FRM-II durchgeführt. Die Wände des Rohrreaktors und das Katalysatortbett wurden während der Ammoniaksynthese von den Neutronenstählen durchdrungen, und es konnten hochaufgelöste Beugungsdaten aufgenommen werden. Laut Phasendiagramm sollten diese Bedingungen ausreichen, um Eisennitride zu bilden. Für reines Eisen findet bei 425 °C und 75 bar der Übergang von der  $\alpha$ - zur  $\gamma$ -Phase bei ca. 0.9 Vol.-% NH<sub>3</sub> statt, und die  $\varepsilon$ -Phase wird bei 7.6 Vol.-% NH<sub>3</sub> erwartet. Es wurde auch unter milder Bedingungen gearbeitet, um das System auf reversible Veränderungen zu prüfen.

In Abbildung 1 ist das Neutronenbeugungsdiagramm des industriellen Katalysators nach der Reaktion mit den beiden Referenzdiffraktogrammen von kommerziellem  $\alpha$ -Fe und Eisennitrid (Fe<sub>2–4</sub>N) verglichen. Das Eisennitrid wurde aus Eisen durch Nitridierung mit Ammoniak und Abschrecken hergestellt. Durch Rietveld-Verfeinerung wurden im Pulverdiagramm dieser Referenzprobe  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1–y</sub> (63 Gew.-%),  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1,245</sub> (24 Gew.-%) und  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1</sub> (13 Gew.-%) identifiziert. Wie der Vergleich zeigt und die Rietveld-Verfeinerungen bestätigen, können alle Reflexe der Eisenphase des Post-Reaktionskatalysators durch  $\alpha$ -Fe erklärt werden, und ein Phasenübergang zu einer stabilen Eisennitridphase kann ausgeschlossen werden.

Für die Untersuchung des Systems hinsichtlich einer reversiblen Bildung von metastabilen Fe-N-Phasen während der Ammoniaksynthese, wie es 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  $t = 0$  h), der arbeitende Katalysator in 12.6 Vol.-% selbstgeneriertem Ammoniak ( $t = 88$  h) sowie der Katalysator nach der Reaktion. Zusätzlich zu den Reflexen von Eisen wurde ein geringer Beitrag einer Magnetitphase beobachtet (siehe Hintergrundinformatio-

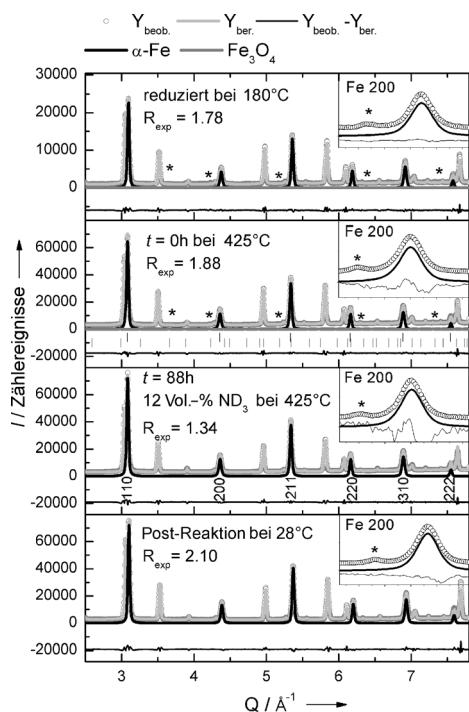


**Abbildung 1.** Neutronenbeugungsdiagramme mit Rietveld-Verfeinerungen von kommerziellem Eisenpulver (unten) und Eisennitrid (Mitte, Fe<sub>2–4</sub>N) sowie dem industriellen Ammoniaksynthekatalysator nach der Reaktion bei Raumtemperatur (oben). Die Rietveld-Verfeinerung ergab eine Mischung aus  $\alpha$ -Fe (schwarzer Profilbeitrag) und den Reflexen der Reaktorwände (mit Sternchen markiert). Ref. = Referenzprobe, Y = Intensität.

nen). 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.<sup>[18]</sup> Allerdings verschwindet diese Phase nach  $t = 26$  h wegen des hohen Reduktionspotenzials des Synthesegases unter Hochdruckbedingungen, und der Katalysator liegt in einem „stark reduzierten“<sup>[19]</sup> Zustand vor. Der Gitterparameter von  $\alpha$ -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  $p_{NH_3}$  (oder  $p_{ND_3}$ ) 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 (Abbildung 1) lässt sich der arbeitende Katalysator in erster Näherung durch eine einzige  $\alpha$ -Fe-Phase beschreiben. Wegen des Fehlens der charakteristischen Reflexe, wie sie im Pulverdiffraktogramm des Fe<sub>2–4</sub>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<sup>[11f]</sup> und z.B. während der katalytischen Ammoniakzersetzung über Eisenkatalysatoren beobachtet.

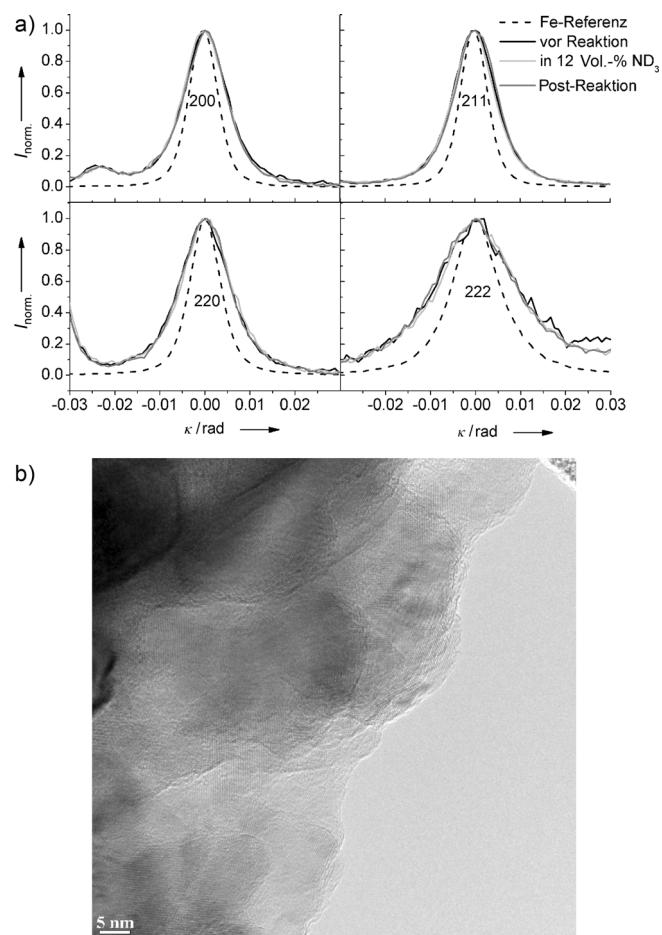
Gegenüber den Reflexprofilen der  $\alpha$ -Fe-Referenz sind diejenigen des Katalysators stark verbreitert, was auf Unterschiede in der Mikrostruktur zwischen beiden Materialien schließen lässt (Abbildung 3a). Auch das Intensitätsverhält-



**Abbildung 2.** Neutronenpulverdiffraktogramme des Ammoniaksynthesekatalysators unter verschiedenen Bedingungen. Die schwarze Linie entspricht dem angepassten Beitrag von  $\alpha$ -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 sind zusätzlich mit Sternchen gekennzeichnet); b) Zustand zu Beginn der Reaktion ( $t=0$  h) bei 425°C und 75 bar in Synthesegas; c) In-situ-Zustand bei 425°C und 75 bar Synthesegas, das bei  $t=88$  h zu 12 Vol.-%  $ND_3$  umgesetzt wird; d) Post-Reaktionszustand in 75 bar Ar bei Raumtemperatur. Die Einschübe zeigen Vergrößerungen der 200-Reflexe von  $\alpha$ -Fe, wobei das Sternchen den Beitrag der Ni-Reaktorwand markiert.

nis der Diffraktogramme weicht wegen einer anisotropen Verbreiterung der 200- und 310-Reflexe im Katalysator voneinander ab, wofür endotaktische Einschlüsse im  $\alpha$ -Fe-Gitter verantwortlich sein könnten (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[9,19,20]</sup> Diese Befunde ließen auf besondere Mikrostruktur- und Textureffekte schließen, die sich während der Reduktion der Katalysatorvorstufe eventuell wegen der Gegenwart der Promotoren bilden. Frühere Studien haben gezeigt, dass der aktivierte Ammoniaksynthesekatalysator eine stark hierarchische Mikrostruktur<sup>[21]</sup> mit plättchenförmigen Kristalliten an der Oberfläche größerer Aggregate aufweist.<sup>[19]</sup> Daher kann die Abweichung in den Reflexintensitäten und -profilen von der Referenz<sup>[22]</sup> allgemein als „strukturelle Anisotropie“ des Katalysators beschrieben werden, die von Defekten, Verspannungen und kleinen Domänengrößen hervorgerufen wird.<sup>[23]</sup> Wahrscheinlich hängt die unerwartete Stabilität der  $\alpha$ -Fe-Phase im Katalysator mit diesen mikrostrukturellen Effekten zusammen.

Während der Unterschied zwischen Katalysator und Referenz offensichtlich ist, wurden wegen der Reaktionsbedingungen und ihrer Veränderung während des Experiments kaum Änderungen in den Reflexprofilen registriert (Abbildungen 2 und 3a). Diese Beobachtung bestätigt die Stabilität



**Abbildung 3.** a) Normierte Profile der 200- (oben links), 211- (oben rechts), 220- (unten links) und 222-Reflexe von  $\alpha$ -Fe. Die thermische Ausdehnung [Referenzeisen (gestrichelt) und Post-Reaktionskatalysator (dunkelgrau): 28°C; vor Reaktion (schwarz): 180°C; während Reaktion (hellgrau): 425°C] wurde durch Normierung der Maxima auf der x-Achse kompensiert. b) Repräsentatives HR-TEM-Bild des Post-Reaktionskatalysators.

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 solche für irgendeine andere reversible oder irreversible Veränderung detektiert werden. Nur eine kleine Verschmälerung der Profile weist auf ein geringes Wachstum der scheinbaren  $\alpha$ -Fe-Domänengrößen mit der Standzeit von  $(26 \pm 5)$  nm ( $t=0$  h) – was gut mit früheren Berichten übereinstimmt<sup>[20b,24]</sup> – auf  $(32 \pm 7)$  nm ( $t=88$  h) hin. Die strukturelle Stabilität der Eisenphase im Katalysator und ihrer Gitterfehler deutet an, dass die relevanten Eigenschaften des „Ammoniakessens“ sich schon während der Katalysatoraktivierung und nicht erst bei höherem  $p_{NH_3}$  (oder  $p_{ND_3}$ ) während der eigentlichen Ammoniaksynthese gebildet haben.

Die oben vorgestellte Interpretation der Ergebnisse dieser Studie stimmt gut mit dem allgemein akzeptierten Bild der katalytischen Ammoniaksynthese überein und kann als eine Bestätigung dieser Sicht für relevante industrielle Bedingungen verstanden werden. Nicht-nitridiertes  $\alpha$ -Fe ist

eindeutig die Hauptvolumenphase des arbeitenden Katalysators, was eine mögliche Stickstofflösung auf einen geringen Materialanteil nahe der Oberfläche der größeren Aggregate ( $d \approx 100 \text{ nm}$ )<sup>[22]</sup> limitiert. Es ergibt sich eine Situation, die als Fe-N-Oberflächenphase mit 0.8–0.96 Monolagen<sup>[6d,25]</sup> beschrieben werden kann, die mit Pulverbiegung nicht detektierbar ist und sich auf einem Kern von unverändertem  $\alpha$ -Fe befindet, der die Pulverdiffraktogramme dominiert. Dieses Bild stimmt mit der Modellvorstellung überein, dass  $\alpha$ -Fe ein Gerüst für eine katalytisch aktive Oberflächenphase bildet.<sup>[13,18,19,26]</sup> Ein repräsentatives Hochauflösungs-TEM-Bild der oberflächennahen Regionen des Post-Reaktionskatalysators in Abbildung 3b zeigt die anisotrope Plättchenform der kristallinen  $\alpha$ -Fe-Domänen mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern am Rand der größeren Aggregate.

Mit dieser Arbeit ist eine experimentelle Validierung des anhand von Modellkatalysatoren und Rechnungen erarbeiteten Verständnisses der Ammoniaksynthesereaktion für industrielle Hochdruckbedingungen gelungen. Es konnten in selbstgenerierten 12.6 Vol.-% Ammoniak bei 75 bar und 425 °C – also bei Bedingungen, die denen des Haber-Bosch-Verfahrens nahekommen – keinerlei dynamische Phasenübergänge eines industriellen Katalysators beobachtet werden, die auf Nitridierung zurückzuführen wären. Diese Stabilität der  $\alpha$ -Fe-Phase war wegen des Verhaltens von reinem Eisen bei entsprechenden Partialdrücken nicht zu erwarten. Beim Vergleich mit einer Referenzprobe zeigte der industrielle Katalysator eine defekte 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 h kaum Tendenzen zur Ausheilung oder Versinterung. Die Unterdrückung der Nitridierung ist deshalb wahrscheinlich nicht auf das Fehlen einer „Drucklücke“ zurückzuführen, sondern eher auf das Aufheben des Druckeffekts durch einen Materialeffekt. Während der Druckeffekt thermodynamisch zur Nitridierung führen sollte, stabilisiert der Materialeffekt kinetisch die  $\alpha$ -Fe-Phase – wahrscheinlich ein Ergebnis der Promotoren und der speziellen Mittasch'schen Katalysatorsynthese. Die komplizierte Realstruktur dieses Katalysators nach der Aktivierung sowie ihre Stabilität scheinen daher Voraussetzungen für hohe katalytische Aktivität und Stabilität zu sein und sollten bei der Suche nach alternativen Katalysatorsynthesen als Leitmotiv dienen.

### Experimentelles

Der S6-10-Katalysator (BASF) wurde vorsichtig reduziert, getrocknet, über einen Handschuhkasten in die Durchflusszelle für das Neutronenbeugungsexperiment überführt und luftdicht versiegelt. Das Experiment wurde am Hochauflösungsdiffraktometer SPODI<sup>[17]</sup> am Forschungsreaktor Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) der Technischen Universität München in Garching mit thermischen Neutronen durchgeführt. Es wurde eine modifizierte Version der an anderer Stelle<sup>[16a]</sup> vorgestellten Reaktorzelle verwendet. Am Strahlrohr wurde der vorreduzierte Katalysator durch langsames Aufheizen auf 180 °C (1 K min<sup>-1</sup>) in einem D<sub>2</sub>-Strom (9.6 L h<sup>-1</sup>) bei 4.4 bar aktiviert. Das weitere Aufheizen auf 425 °C (0.5 K min<sup>-1</sup>) fand unter 75 bar Synthesegas (D<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar 72:23:6) statt. Die Reaktion näherte sich im Laufe einer Standzeit von 88 h langsam einer stabilen Produktkon-

zentration von 12.6 Vol.-% ND<sub>3</sub> an, 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 ND<sub>3</sub>-Ausbeute wurde bestimmt. Hierfür wurde der Abgasstrom durch Wasser geleitet und die entstehende Ammoniaklösung titriert. Die Analyse der Beugungsdaten wurde mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung und Linienprofilanalyse durchgeführt. Weitere Details zu Experimenten und Auswertung sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 4. Juli 2013,  
veränderte Fassung am 19. August 2013  
Online veröffentlicht am 9. Oktober 2013

**Stichwörter:** Eisennitridierung · Haber-Bosch-Verfahren · Heterogene Katalyse · Katalysatormikrostruktur · Neutronenbeugung

- [1] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1913**, *19*, 53.
- [2] L. E. Apodaca, U.S. Geological Survey, **2011**.
- [3] M. Appl in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 139.
- [4] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **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**, *34*, 30; b) G. Ertl, *Catal. Rev.* **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; b) M. Boudart, A. Delbouille, 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. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 1055; d) M. A. J. Somers, B. J. Kooi, L. Maluszinski, E. J. Mittemeijer, A. A. V. D. Horst, A. M. V. D. Kraan, N. M. V. D. Pers, *Acta Mater.* **1997**, *45*, 2013; e) P. Schaaf, *Progr. Mater. Sci.* **2002**, *47*, 1; f) M. Widenmeyer, R. Niewa, T. C. Hansen, H. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1628.
- [12] R. Pelka, I. Moszynska, W. Arabczyk, *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 72.
- [13] B. Herzog, D. Herein, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **1996**, *141*, 71.
- [14] a) J. Block, G. Schulz-Ekloff, *J. Catal.* **1973**, *30*, 327; b) J. A. Dumesic, H. Topsøe, M. Boudart, *J. Catal.* **1975**, *37*, 513.
- [15] 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. N. d'Alnoncourt, R. Schlögl, M. Behrens, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, *673*, 51; b) T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunke, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5166.
- [17] M. Hölzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. 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, Weinheim, 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*, Springer, New York, 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. 23* **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, *Philos. Mag. A* **2000**, *80*, 373.