

„Brot aus Luft“ – Zum Mechanismus des Haber-Bosch-Verfahrens

Gerhard Ertl

In einer vielbeachteten Rede im Jahre 1898 vor der British Association for the Advancement of Science drückte deren Präsident, Sir William Crookes, eine zu damaliger Zeit ins allgemeine Bewußtsein rückende Besorgnis aus, für die er auch gleichzeitig einen möglichen Lösungsweg aufzeigte [1]: „... alle zivilisierten Nationen stehen vor der tödlichen Gefahr, nicht genügend zu essen zu haben Die Fixierung des Stickstoffs aus der Luft wird eine der großen Entdeckungen sein, die auf den Einfallsreichtum der Chemiker warten.“

Die natürlichen Vorkommen von reaktionsfähigen stickstoffhaltigen Substanzen (insbesondere der Guano vor der Küste Chiles) konnten aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung nicht mehr dauerhaft den ständig weiter ansteigenden Bedarf an Stickstoffdünger befriedigen. Die Notwendigkeit der Umwandlung des Stickstoffs der Luft in eine reaktionsfähige Verbindung – die sog. Stickstoff-Fixierung – mittels eines industriellen Verfahrens wurde so immer dringender. Unsere Luft besteht zwar zu 80% aus Stickstoff-Molekülen, N_2 , doch sind dabei die beiden Atome mit der stärksten bekannten chemischen Bindung aneinandergelagert, so daß sie kaum zu einer anderen chemischen Reaktion zu bewegen sind. In der Natur kann dies durch bestimmte Bakterien bewirkt werden (wobei über den Reaktionsmechanismus noch längst keine volle Klarheit besteht), aber im Labor widersetzt sich dieses Molekül einer Umwandlung.

Für ein technisches Verfahren bot sich in erster Linie die Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak an, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, und es hatte auch nicht an zahllosen vergeblichen Versuchen gefehlt, diese Reaktion im Experiment zu realisieren. Dieses Problem wurde erst 1909 von Fritz Haber, damals Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe, gelöst, nachdem er in seinem 1905 erschienenen Buch „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ noch recht skeptisch geäußert hatte [2]: *„Die eigentümliche Stickstoffträchtigkeit wird einer technischen Ammoniakdarstellung aus den Elementen immer wirtschaftliche Schwierigkeiten bereiten ...“*

Der Begriff „Trägheit“ bezeichnet in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit besonders gering ist. Nun kann letztere zwar generell durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Im vorliegenden Fall hat dies aber auch eine Steigerung der Geschwindigkeit für die Rückreaktion, $2NH_3 \rightarrow H_2 + 3H_2$, zur Folge. Sobald beide Reaktionsgeschwindigkeiten gleich groß sind, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor, das von einer (von Druck und Tempe-

ratur abhängigen) Konzentration für Ammoniak, NH_3 , gekennzeichnet ist, die nicht überschritten werden kann. Unglücklicherweise nimmt im vorliegenden Fall mit steigender Temperatur diese Gleichgewichtskonzentration ständig ab, wodurch die Ausbeute bei $1000^\circ C$ und Atmosphärendruck nur etwa 0.01% beträgt. Allerdings wird die Situation durch Erhöhung des Drucks wieder verbessert, befriedigende Ausbeuten sind daher theoretisch bei möglichst tiefen Temperaturen und hohen Drucken zu erwarten.

Eine andere Möglichkeit zur Steigerung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit besteht in der Verwendung eines geeigneten Katalysators. Hierbei wird durch die Bildung bestimmter Zwischenverbindungen zwischen den an der Reaktion beteiligten Stoffen und dem Katalysator ein alternativer Reaktionsweg eröffnet, der insgesamt mit höherer Geschwindigkeit durchlaufen werden kann. Bei der biologischen Stickstoff-Fixierung spielt ein kompliziertes Makromolekül, das Enzym Nitrogenase, diese Rolle. Beim technischen Verfahren liegt der Katalysator als fester Stoff vor, dessen Oberfläche die notwendigen Zwischenverbindungen ausbilden kann: Ein Phänomen, das man als Chemisorption bezeichnet und das für die sog. 'heterogene' Katalyse verantwortlich ist.

Mit einer geeignet konzipierten Apparatur gelang es nun Fritz Haber, bei einem Druck von 185 Atmosphären und bei Temperaturen zwischen 600 und $900^\circ C$ unter Verwendung eines Osmium-Katalysators stündlich 80g Ammoniak zu produzieren. Die Umsetzung in einen industriellen Prozeß ermöglichte dann Carl Bosch von der BASF, worauf der Name Haber-Bosch-Verfahren zurückzuführen ist. In seinem Nachruf auf Fritz Haber würdigte 1934 Max Planck dessen Leistung u.a. wie folgt: *„Haber wird in die Geschichte eingehen als der geniale Erfinder des Verfahrens, Stickstoff mit Wasserstoff zu verbinden, ... als der Mann, der Brot aus Luft gewann.“*

Abb. 1 zeigt eine moderne Ammoniakfabrik. Die dominierenden Teile dieser Anlage dienen der



Abb. 1
Ansicht einer modernen Ammoniak-Fabrik (Quelle: BASF AG)

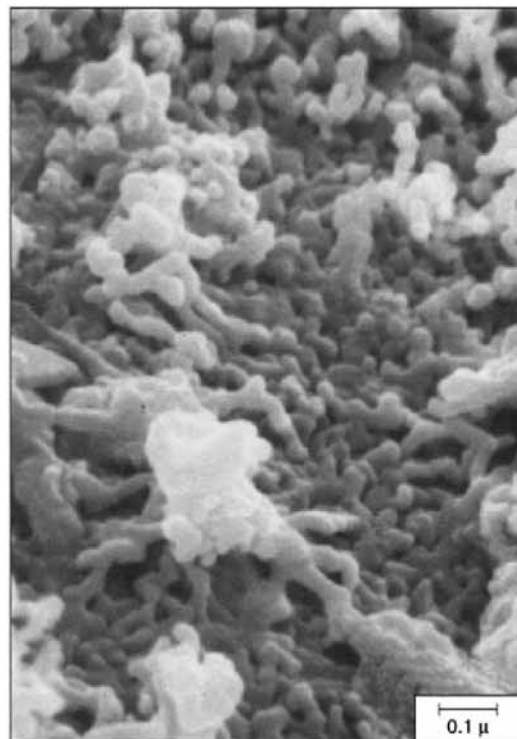
Gaserzeugung (insbesondere von Wasserstoff aus Erdgas durch Dampfreformierung) und -reinigung. Temperaturen um 450°C und Drücke von 100 Atmosphären oder mehr stellen dabei die typischen Betriebsbedingungen dar. Im Jahre 1995 wurden nach diesem Verfahren weltweit über 140 Millionen Tonnen Ammoniak produziert. Davon wird der größte Teil zu Düngemitteln weiterverarbeitet, dementsprechend entwickelte sich die Ammoniakproduktion über viele Jahre parallel zum Wachstum der Weltbevölkerung.

Bevor aber die industrielle Produktion im Jahre 1913 einsetzen konnte, mußte noch ein weiteres Problem gelöst werden: Das kostbare Edelmetall Osmium weist nur ein sehr geringes Vorkommen auf, dessen großtechnischer Einsatz schloß sich somit aus. Auf der Suche nach einem leicht verfügbaren Katalysator untersuchte nun Alwin Mittasch bei der BASF tausende verschiedener Substanzen. Dabei zeichnete sich eine Probe von schwedischem Magnetit durch besonders hohe Aktivität aus, in der neben der Hauptkomponente Eisen geringe Gehalte von Natrium-, Calcium- und Aluminiumoxiden vorlagen.

Erstaunlicherweise verwenden auch heute noch praktisch alle Anlagen zur Ammoniak-Synthese Katalysatoren, die im Wesentlichen identisch mit dem von Mittasch gefundenen sind. Die praktische Katalyseforschung trägt auch stets noch ausgeprägt empirische Züge: Verbesserungen werden häufig durch Versuch und Irrtum gefunden, wodurch mitunter der Eindruck entsteht, sie gleiche einer 'schwarzen Kunst'. Auf der anderen Seite

verstehen man aber gerade bei der Ammoniaksynthese dank des Einsatzes moderner oberflächenphysikalischer Methoden Aufbau und Wirkungsweise des Katalysators recht genau [3,4].

Abb. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Mittasch-Katalysators. Unter Re-



BASF S6-10 catalyst

Abb. 2
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des von Mittasch entwickelten promotierten Eisen-Katalysators für die Ammoniak-Synthese [6]

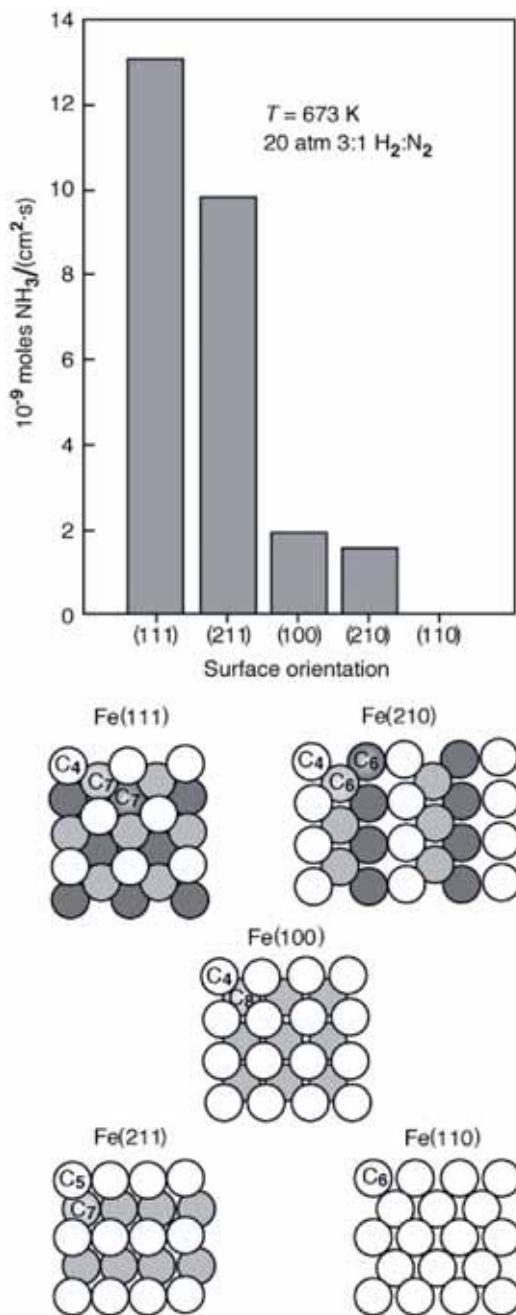


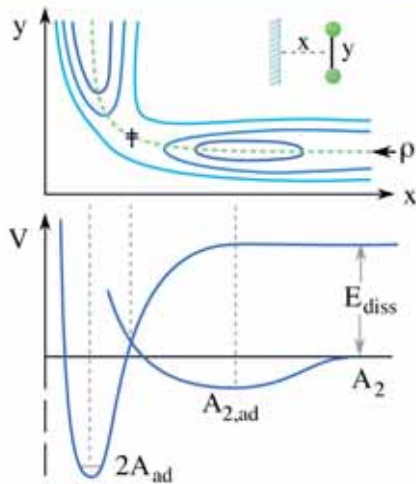
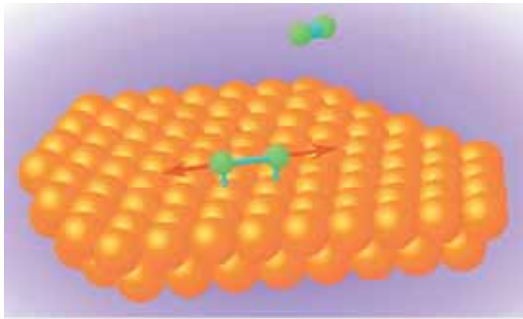
Abb. 3
Strukturen und Reaktivität für die katalytische Ammoniak-Synthese von verschiedenen Eisen-Einkristalloberflächen [7]

aktionsbedingungen wird der Magnetit (Fe_3O_4) zu metallischem Eisen reduziert, das nunmehr in etwa 10 Nanometern großen Partikeln vorliegt (1 Nanometer = 1 Millionstel Millimeter). Da sich die entscheidenden Teilschritte in der Chemisorptionsphase, d.h. an der Oberfläche des Katalysators, abspielen, sollte dessen spezifische Oberfläche (d.h. Quadratmeter pro Gramm) möglichst groß sein, was im vorliegenden Fall durch die Ausbildung der feinteiligen Struktur erreicht wird. Die Zusätze von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Calciumoxid (CaO) bilden im Wesentlichen eine Art Fachwerk zwischen den Eisenpartikeln und verhindern damit deren Zusammensintern bei den hohen Betriebstemperaturen. Man bezeichnet daher diese Zusätze als 'strukturelle Promotoren'.

Eine ganz andere Rolle spielt der Zusatz von Kalium: Dieses Element liegt in einer Gesamt-Konzentration von weniger als 0.5% vor, wird aber stark an der Oberfläche der Eisenpartikel angereichert und bedeckt diese (zusammen mit Sauerstoffatomen) etwa zur Hälfte. Dieser sog. 'elektronische Promoter' modifiziert lokal die elektronischen Eigenschaften der Eisen-Oberfläche in einer Weise, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Gesamtreaktion (s.u.) erhöht wird. (Ganz allgemein tragen häufig relativ geringe Konzentrationen von Zusatzstoffen erheblich zur Steigerung oder Verringerung der katalytischen Aktivität bei und sind damit ursächlich für die Komplexität dieses Phänomens verantwortlich.)

Die entscheidenden Elementarschritte spielen sich bei der Wechselwirkung zwischen den Atomen der reagierenden Moleküle und denen der Katalysator-Oberfläche ab. Wie ein Blick auf Abb. 2 zeigt, ist die Oberfläche des 'realen' Ammoniak-Katalysators recht inhomogen. Um dennoch detaillierte Vorstellungen auf atomarer Skala zu gewinnen, untersucht man Modellsysteme, in denen bestimmte Parameter gezielt verändert werden können. Das bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, Oberflächen möglichst genau definierter Zusammensetzung und Struktur zu verwenden, also von Fremdatomen freie Einkristall-Oberflächen mit einheitlicher Atomkonfiguration. Verschiedene dieser Strukturen von Eisen-Oberflächen sind in Abb. 3 wiedergegeben zusammen mit ihrer gemessenen (relativen) katalytischen Aktivität, die offensichtlich stark von der Oberflächenstruktur beeinflusst wird.

Eine chemische Umwandlung ist in der Regel mit der Bildung neuer atomarer Verknüpfungen und der Auflösung bestehender Bindungen verbunden. Hierfür muß meist eine Energiebarriere – die sog. Aktivierungsenergie E^* – überwunden werden, deren Höhe die Wahrscheinlichkeit und damit die Geschwindigkeit für diesen Prozeß bestimmt. Für ein zweiatomiges Molekül, das bei der Wechselwirkung mit einer Festkörperoberfläche dissoziiert, wird dies schematisch durch Abb. 4 illustriert: Nähert sich ein Molekül A_2 der Oberfläche, dann wird es eine relativ schwache Bindung ($\text{A}_{2,\text{ad}}$) eingehen. Zur Spaltung des freien Moleküls wäre die Dissoziationsenergie E_{diss} aufzubringen. Nähert man nun die beiden freien Atome der Oberfläche, so werden diese aufgrund ihrer unbesättigten Valenzen relativ starke Bindungen (A_{ad}) eingehen. Der Kreuzungspunkt beider Potentialenergiekurven markiert die Aktivierungsenergie für den Gesamtprozeß $\text{A}_2 \rightarrow 2\text{A}_{\text{ad}}$ und E_{ad} den damit verbundenen Energiegewinn. Letzterer ist darauf zurückzuführen, daß zwei neue Bindungen (von 2A_{ad} an die Oberfläche) ausgebildet werden und dafür nur eine existierende (in A_2) aufgegeben werden muß. Das Resultat einer derartigen Reaktion ist in Abb. 5 wiedergegeben. Eine Pt(111)-Oberfläche



war bei -100°C einer kleinen Menge von Sauerstoff-Molekülen O_2 ausgesetzt worden. Die Abbildung mit dem Raster-Tunnelmikroskop zeigt auf einem Hintergrund periodisch angeordneter Pt-Atome jeweils Paare von neuen Strukturen, die den dissoziativ chemisorbierten O-Atomen zugeordnet werden. Der dunkle Ring um die hellen O-Atome reflektiert die Tatsache, daß durch die Chemisorptionsbindung die lokale Umgebung etwas an Elektronendichte verarmt. Solche Ladungsverschiebungen sind charakteristisch für jede chemische Bindung zwischen ungleichen Partnern. Im vorliegenden Fall führt eine Erhöhung der Temperatur dazu, daß sich die chemisorbierten Atome auf der Oberfläche bewegen und bei Wechselwirkung mit einem geeigneten anderen Teilchen gegebenenfalls reagieren. Auf diese Weise können auf einer Platinoberfläche chemisorbierte Sauerstoff- und Wasserstoffatome z.B. zur Bildung von Wasser führen (brutto $\text{O}_{ad} + 2\text{H}_{ad} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), wie dies bereits 1823 im sog. Döbereiner'schen Feuerzeug realisiert wurde. Zurück zur katalytischen Ammoniaksynthese: Abb. 6 zeigt die Sequenz der Elementarschritte zusammen mit dem damit verbundenen Energie-Diagramm. Eine Spaltung der freien Ausgangsmoleküle (N_2 , H_2) würde einen enormen Energiebetrag erfordern, so daß dieser Prozeß nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit erfolgt. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche bietet einen alternativen Reaktionsweg an: Durch dissoziati-

ve Chemisorption der Reaktanden N_2 und H_2 wird zunächst sogar Energie gewonnen; die nachfolgenden Rekombinationsschritte bis zum Produkt NH_3 laufen dann „energetisch bergauf“. Für die Gesamtreaktion ist die dissoziative Chemisorption des N_2 -Moleküls der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Die hierfür zu überwindende Aktivierungsbarriere E^* (s. Abb. 4) ist für die Fe(111)-Oberfläche am niedrigsten und daher weist diese Kristallfläche auch die höchste Aktivität auf (s. Abb. 3). Die Gegenwart von Kaliumatomen modifiziert die lokale elektronische Struktur in einer Weise, daß dort die Aktivierungsenergie E^* für die N_2 -Dissoziation erniedrigt und damit die Reaktivität erhöht wird: dies ist die Rolle des 'elektronischen' Promoters.

Worin besteht das Geheimnis des Mittasch-Katalysators? Wesentlich ist einmal die Fähigkeit, das N_2 -Molekül mit genügender Wahrscheinlichkeit zu spalten, zum andern aber, die gebildeten N-Atome nicht zu fest an die Oberfläche zu binden, damit diese noch weiterreagieren können. Beide Kriterien werden von (promotiertem) Eisen, aber auch von den chemisch verwandten Elementen Osmium und Ruthenium am besten erfüllt. Daher ist es auch nicht übermäßig verwunderlich, daß inzwischen Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium entwickelt werden, die den Eisen-Katalysator in ihrer Effizienz sogar noch übertreffen und in Zukunft wohl in zunehmendem Maße in industriellen Anlagen eingesetzt werden dürften.

Abb. 4
Zum Mechanismus der dissoziativen Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls auf einer Metall-Oberfläche

Abb. 5
Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Pt(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung nach dissoziativer Chemisorption von Sauerstoff-Molekülen [8]

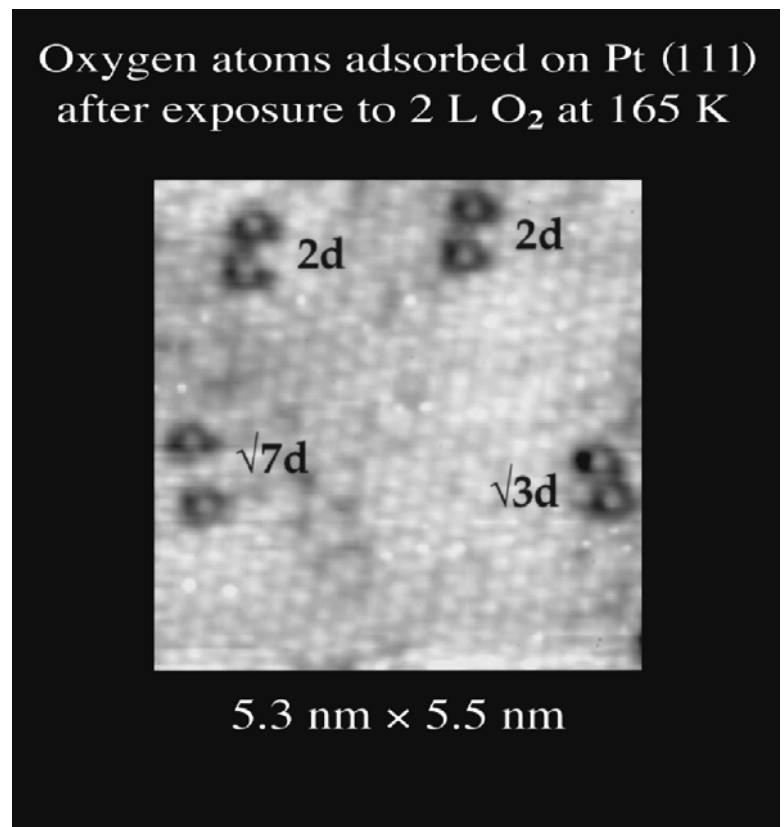
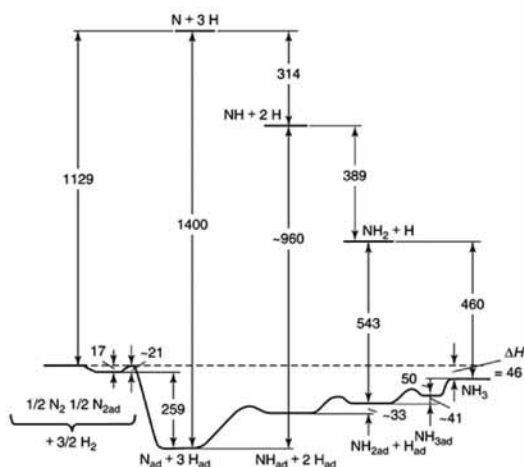


Abb. 6
Elementarschritte
und Energiediagramm (Energiewerte in kJ/mol) für die katalytische Ammoniak-Synthese [4]



Bezüglich der Wirkungsweise des eingangs erwähnten Enzyms Nitrogenase bestand lange Zeit die Meinung, daß hierbei ein ganz anderer Mechanismus, nämlich einer ohne Dissoziation des N_2 -Moleküls als Primärschritt, die Reaktion zu NH_3 bestimmt. Allerdings macht eine kürzlich erfolgreich durchgeführte Strukturanalyse des aktiven Zentrums dieses Enzyms es sehr wahrscheinlich, daß auch hier ein N-Atom von Eisenatomen als nächsten Nachbarn umgeben ist [5]. Dies suggeriert, daß hierbei doch kein fundamentaler Unterschied zwischen heterogener Katalyse und Biokatalyse besteht.

Diese vereinfachte Darstellung versuchte in erster Linie, die Prinzipien zu verdeutlichen, die ei-

nem für das Überleben der Weltbevölkerung entscheidenden industriellen Verfahren zugrunde liegen. Die detaillierte Situation ist wesentlich komplexer, demonstriert aber auch den Erkenntnisfortschritt, der kontinuierlich durch das Zusammenspiel von Grundlagen- und angewandter Forschung gewonnen wird.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Gerhard Ertl
Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6
14194 Berlin

Literatur

- [1] W. Crookes. Report of the 68th Meeting of the British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898. J. Murray, London (1898), p. 3 – 38, s.auch: S. A. Topham, in „Catalysis. Science and Technology“ (Hrsg. J. R. Anderson and M. Boudart), Springer-Verlag, Vol. 7 (1985), p. 2
- [2] F. Haber, „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, R. Oldenbourg (1905), p. 189
- [3] J. R. Jennings (Hrsg.), „Catalytic ammonia synthesis: Fundamentals and Practice“. Plenum Press, New York 1991
- [4] G. Ertl, „Ammonia Synthesis-Heterogeneous“, in Encyclopedia of Catalysis, John Wiley (2002)
- [5] O. Einsle et al., Science **297** (2002) 1696
- [6] G. Ertl, D. Prigge, R. Schlögl, M. Weiss, J. Catalysis **79** (1983) 259
- [7] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, J. Catal. **74** (1982) 129
- [8] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 123

Wilhelm Ostwald Lebenslinien – Eine Selbstbiographie

Nach der Ausgabe von 1926/27 überarbeitet
und kommentiert von Karl Hansel

2003. Ca. 650 Seiten. (Abhandlungen der
Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu
Leipzig. Mathematisch-naturwissenschaftliche
Klasse, Band 61).

Format 21 x 29,7 cm. Kartoniert.

ISBN 3-7776-1276-6

€ 104,-- [D] / sFr 166,40



150 Jahre
S. Hirzel Verlag

Birkenwaldstraße 44 • 70191 Stuttgart
Telefon 0711 2582 0 • Fax 0711 2582 290
E-Mail: service@hirzel.de • Internet: www.hirzel.de

Am 2. September 2003 jährt sich zum 150. Mal der Geburtstag des Nobelpreisträgers und Begründers der physikalischen Chemie Wilhelm Ostwald. Ostwalds wissenschaftliches Werk hat die Entwicklung der Elektrochemie anfangs des 20. Jahrhunderts wesentlich beeinflusst und befördert. Erinnerung sei hier an das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz und das Ostwald-Lilliesche Modell der Fortpflanzung der Nervenregung. Von Ostwald stammen mehrere Lehrbücher zur Elektrochemie und zu ihrer Geschichte. Er war 30 Jahre lang Mitglied der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, die sich der Erinnerung an ihr prominentes Mitglied besonders verpflichtet fühlt. In ihren Schriften hat er mehrere seiner wegweisenden Arbeiten zuerst publiziert.