

Heterogene Katalyse

Aktive Zentren an Oxidoberflächen: Die ZnO-katalysierte Methanolsynthese aus CO und H₂**

Melanie Kurtz, Jennifer Strunk, Olaf Hinrichsen,*
Martin Muhler, Karin Fink,* Bernd Meyer und
Christof Wöll

Chemische Prozesse an Metalloxidoberflächen finden seit langer Zeit großes Interesse, vor allem auch wegen ihrer Bedeutung in der heterogenen Katalyse. „Perfekte“ Oxidoberflächen zeigen oft nur geringe oder gar keine Aktivität; daher wird allgemein vermutet, dass die hohe Reaktivität von Oxidpulvern aus dem Vorhandensein weniger aktiver Zentren resultiert.^[1] Die meisten für derartige aktive Zentren vorgeschlagenen Modelle gehen von Sauerstoff-Fehlstellen aus. Bezuglich der Rolle der aktiven Zentren und der speziellen Bedeutung von Sauerstoff-Fehlstellen hat sich ein gewisser Konsens eingestellt, es gibt bislang jedoch nur sehr wenige Fallstudien, in denen für eine konkrete Reaktion die geometrische Struktur eines aktiven Zentrums angegeben,

[*] Dr. M. Kurtz, Dipl.-Chem. J. Strunk, Prof. Dr.-Ing. O. Hinrichsen,
Prof. Dr. M. Muhler

Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14115
E-mail: o.hinrichsen@techem.ruhr-uni-bochum.de

Dr. K. Fink, Dr. B. Meyer
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14045
E-mail: karin.fink@ruhr-uni-bochum.de

Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsberichts 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der Heterogenen Katalyse“.

durch theoretische Berechnungen untermauert und mit kinetischen Daten, die unter anwendungsnahen Bedingungen in einem Reaktor gewonnen wurden, bestätigt wird.

Wir haben eine derartige Studie für die Methanolsynthese an ZnO-Pulvern durchgeführt. Kürzlich wurden in einer theoretischen Arbeit^[2] ein aktives Zentrum und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, allerdings ohne einen Vergleich mit kinetischen Daten. Dabei wurde angenommen, dass ein Cu-freies Modell für das aktive Zentrum ausreicht, um die Bildung von Methanol aus einem CO₂/H₂-Gemisch an einem industriell eingesetzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator zu beschreiben. In unserer umfassenden Analyse finden wir – für ein ähnliches aktives Zentrum – einen energetisch günstigeren Reaktionspfad, bei dem nicht, wie bisher angenommen, Kohlendioxid die Kohlenstoffquelle darstellt, sondern das thermodynamisch bevorzugte Kohlenmonoxid. Die Tatsache, dass bei den zurzeit industriell eingesetzten Pulverkatalysatoren für die Methanolsynthese – Cu-Partikeln auf ZnO-Trägern – ein anderer Reaktionsmechanismus mit Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle vorliegt, hat lange Zeit Anlass zu Kontroversen gegeben und konnte erst durch Experimente mit isotopenmarkierten Reaktanten endgültig geklärt werden.^[3–7]

Die Analyse von chemischen Prozessen an derartigen aktiven Zentren wird dadurch erschwert, dass eine systematische Analyse präziser Daten mit etablierten Methoden der Oberflächenphysik und -chemie wegen der typischerweise relativ geringen Dichte an aktiven Zentren unmöglich oder zumindest sehr problematisch ist. So ist etwa die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie von CO an solchen Defekten nicht möglich, und erst seit kurzer Zeit sind für Bindungsenergien auf perfekten ZnO-Oberflächen zuverlässige Informationen bekannt.^[8–11] In der vorliegenden Arbeit kombinieren wir daher präzise quantenchemische Ab-initio-Rechnungen – die vorher durch Rechnungen an perfekten Systemen über einen Vergleich mit experimentellen Daten validiert wurden^[12] – mit detaillierten Messungen unter stationären und anwendungsnahen Reaktionsbedingungen. Auf der Basis dieser Messungen und der quantenchemischen Ergebnisse wird ein Mechanismus postuliert, in dem ein in ungewöhnlicher Adsorptionsgeometrie gebundenes CO-Molekül in eine Formyl-Spezies umgewandelt wird.

Die in Lit. [13] dargestellte Kinetik- und Charakterisierungsstudie an verschiedenen ZnO-Pulverproben ergab, dass die Methanolbildung an ZnO strukturempfindlich ist: Polare Oberflächen zeichnen sich dabei durch hohe Umsatzgeschwindigkeiten aus. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich der Messungen, die mit einem Cu-freien binären ZnO/Al₂O₃-Katalysator und mit einem ternären Cu-Katalysator unter anwendungsnahen Reaktionsbedingungen erhalten wurden. Letzterer wird großtechnisch in der Tieftemperatur-Methanolsynthese eingesetzt und ist bei identischen Reaktionsbedingungen deutlich aktiver als der hochtemperaturstabile binäre ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Unter Verwendung eines CO/H₂-Gemisches wird eine Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) von ähnlichen Größenordnungen bereits bei etwa 100 K niedrigeren Temperaturen erreicht. Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn ein anderes Synthesegas eingesetzt wird: Ein CO₂-haltiges Gasgemisch führt zu einem drastischen

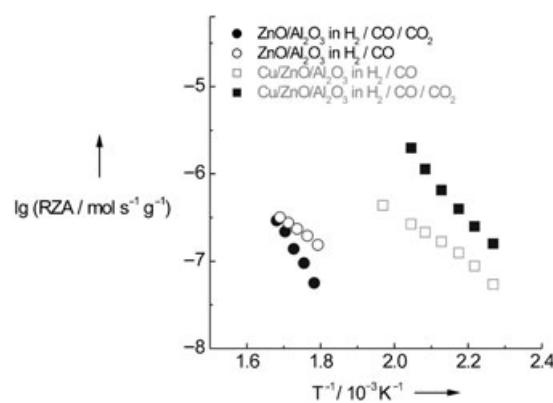


Abbildung 1. Vergleich der Aktivität von binären und ternären Katalysatoren.

Aktivitätsanstieg beim ternären System, beim binären System hingegen zu einem Rückgang der RZA.

Die inhibierende Wirkung von CO₂ wurde durch folgende Messreihe bewiesen: Der ZnO/Al₂O₃-Katalysator wurde bis zum Erreichen eines stationären Wertes mit einem Gasgemisch der Zusammensetzung 72 % H₂, 10 % CO und 18 % N₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 NmL min⁻¹ durchströmt. Nachdem ein zeitlich konstanter CH₃OH-Gehalt vorlag, wurde dem Synthesegas bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom 1 % CO₂ beigemischt. Die Anteile an CO und H₂ blieben dabei konstant, nur der N₂-Anteil wurde geändert. Nach erneutem Erreichen eines stationären CH₃OH-Gehalts wurde der CO₂-Anteil auf 2, 3, 4, 6 und 8 % erhöht. Die experimentell ermittelte Aktivitätskurve belegt, dass bereits eine geringe CO₂-Einspeisung von 1 % zu einem drastischen Einbruch der CH₃OH-Ausbeute führt (Abbildung 2). Eine weitere Zugabe von CO₂ drängt die CH₃OH-Ausbeute zunehmend zurück, dieser Effekt ist jedoch nur schwach ausgeprägt. Das CO₂ scheint daher als Katalysatorgift auf den ZnO/Al₂O₃-Katalysator zu wirken. Da die katalytische Aktivität vom CO/CO₂-Verhältnis abhängt, ist die Frage nach dem aktiven Zentrum für die Katalyse unter anwendungsnahen Bedingungen von entscheidender Bedeutung.

Bereits Spuren von CO₂ im Synthesegas verringern die CH₃OH-Bildung an ZnO/Al₂O₃ deutlich. Diese Beobachtung

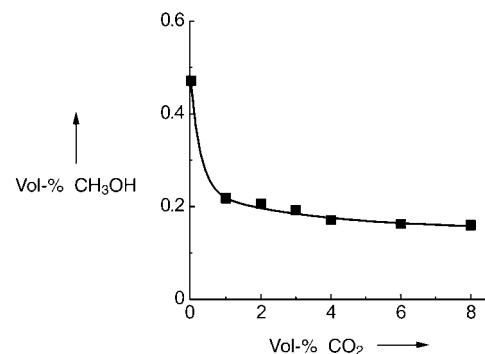


Abbildung 2. Die Aktivität des cogefällten ZnO/Al₂O₃-Katalysators bei verschiedenen CO₂-Volumenanteilen im Synthesegas.
V̇ = 100 NmL min⁻¹, T = 583 K, P = 4.1 MPa, w_{Kat.} = 1.00 g.

legt nahe, dass das aktive Zentrum des $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators eine Sauerstoff-Fehlstelle sein könnte. In diesem Fall erhöht sich die Zahl der aktiven Zentren des Katalysators in stark reduzierender Atmosphäre (kein CO_2 , hoher Anteil an CO). Ergänzende Messungen belegten die Bildung geringer Mengen an CO_2 , wenn der Katalysator einem stark CO -haltigen Gasgemisch ausgesetzt wurde. Dieser Befund kann mit dem direkten Sauerstoffausbau aus dem ZnO -Festkörper durch CO unter Bildung von CO_2 erklärt werden. Umgekehrt würde CO_2 im Synthesegas eine Oxidation der Fehlstellen bewirken, womit die Katalysatoraktivität gesenkt würde.

Diese mechanistischen Vorstellungen wurden durch quantenchemische Ab-initio-Rechnungen zur geometrischen Struktur und energetischen Lage der Zwischenstufen für die Reaktion von CO mit 2H_2 am ZnO -Katalysator gestützt. Bei dem verwendeten „Embedded-Cluster“-Ansatz wurde die Umgebung des aktiven Zentrums durch einen explizit quantenchemisch berechneten Cluster dargestellt, der in ein ausgedehntes Punktladungsfeld eingebettet wurde.

Als Ausgangspunkt der Rechnungen diente wie in der Arbeit von French et al.^[2] die polare O-terminierte $\text{ZnO}(000\bar{1})$ -Oberfläche. Für die Modellierung des aktiven Zentrums musste zuerst geklärt werden, mit welcher atomaren Struktur und chemischen Zusammensetzung die $(000\bar{1})$ -Oberfläche unter katalytischen Bedingungen vorliegt. Lange Zeit wurde angenommen, dass die $(000\bar{1})$ -Oberfläche nicht rekonstruiert und in einer idealen „Truncated-Bulk“-Struktur vorliegt. Aufgrund des polaren Aufbaus der $(000\bar{1})$ -Oberfläche hätte dies zur Konsequenz, dass teilbesetzte Oberflächenbänder auftreten müssen und keine Oberflächenbandlücke vorhanden ist.^[14,15] In den vergangenen Jahren wurde jedoch durch experimentelle und theoretische Arbeiten^[11,12,16] nachgewiesen, dass die $(000\bar{1})$ -Oberfläche durch Bildung von O-Leerstellen und durch Adsorption von Wasserstoff stabilisiert werden kann. Die treibende Kraft hierfür ist das Bestreben, teilbesetzte Oberflächenbänder zu vermeiden. Unter der Annahme, dass sich die $\text{ZnO}(000\bar{1})$ -Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit H_2 und O_2 in der Gasphase befindet, hat Meyer^[16] mithilfe von DFT-„Slab“-Rechnungen (in denen die Oberfläche als translationsinvariant betrachtet wird) ein Oberflächen-Phasendiagramm erstellt. Diese Rechnungen ergaben bei typischen Drücken und Temperaturen der Methanolsynthese als stabilste Struktur eine zu 50% mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche, bei der alle Oberflächenbänder gerade aufgefüllt sind.

Ausgehend von der in Lit. [16] optimierten Struktur der hydroxylierten $\text{ZnO}(000\bar{1})$ -Oberfläche wurde ein Punktladungsfeld als Einbettung für den Ab-initio-berechneten Cluster generiert. Das aktive Zentrum mit der O-Fehlstelle wurde durch Entfernen einer H_2O -Einheit von der Oberfläche erhalten, um besetzte Oberflächenzustände zu vermeiden (Abbildung 3). Zunächst wurden die Adsorptionsgeometrien für verschiedene Adsorbate an der Oberfläche bestimmt.^[17] Neben allen Atomen der Adsorbate wurden auch die Positionen der drei direkt zum Defekt benachbarten Zn-Atome und der sechs zum Defekt benachbarten O-Atome in der Oberfläche, einschließlich der daran gebundenen H-Atome, relaxiert. Für die optimierten Strukturen wurden die Adsorptionsenergien mithilfe des Bochumer Programm pakets^[18–20]

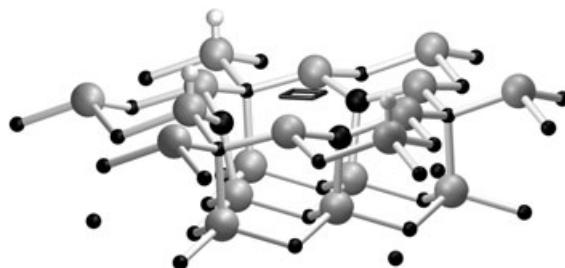


Abbildung 3. Der Ab-initio-berechnete Cluster besteht aus den 3 direkt der Fehlstelle (Quadrat) benachbarten Zn-Atomen der ersten Zn-Koordinationsphäre (schwarz, groß), den 9 O-Atomen der ersten O-Koordinationsphäre (6 aus der ersten und 3 aus der zweiten Lage, grau), 3 weiteren O-Atomen aus der dritten Lage, die mit 4.567 Å einen sehr kleinen Abstand zur Fehlstelle aufweisen, 6 weiteren O-Atomen aus der ersten Lage (grau), allen an Cluster-Sauerstoffatome gebundenen H-Atomen (weiß) und allen Zn-Atomen, die O-Atomen im Cluster direkt benachbart sind (schwarz, klein).

unter Berücksichtigung der dynamischen Korrelation durch MCCEPA (multiconfiguration coupled electron pair approximation),^[20] einer genäherten „Coupled-Cluster“-Methode, berechnet. Am Adsorbatmolekül und in der ersten Zn- und O-Koordinationsphäre des aktiven Zentrums wurden TZVPP-Basisätze verwendet und für die Bindungsenergien der Basisatz-Superpositionsfehler nach Boys und Bernadi^[21] korrigiert. Beim Vergleich der Energien der Zwischenstufen müssen die Nullpunktsschwingungen explizit berücksichtigt werden, da sich die Nullpunktssenergien während der Reaktion sehr stark ändern (für die Gasphasenreaktion $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ um 64.7 kJ mol^{-1} ; experimentelle Daten siehe Lit. [22]).^[23]

Abbildung 4 zeigt die Strukturen und Energien der wichtigsten Zwischenstufen für den vorgeschlagenen Mechanismus der CH_3OH -Synthese aus CO und H_2 . Die Bindungsenergien der jeweiligen optimierten Strukturen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Kombination der Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen und kinetischen Messungen führt zu folgendem Modell: An ZnO -Katalysatoren wird CH_3OH bevorzugt aus CO gebildet, das senkrecht zur Oberfläche – mit dem C- oder dem O-Atom – am aktiven Zentrum adsorbiert. Das C-Atom bindet mit 17.1 kJ mol^{-1} im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungen genau so stark wie das O-Atom; es sollten also beide Konfigurationen vorliegen. Im Folgenden wird dennoch nur mit dem O-Atom adsorbiertes CO berücksichtigt, da diese Konfiguration die günstigere Ausgangssituation für die folgenden Hydrier schritte darstellt. Die berechnete Bindungsenergie von CO am aktiven Zentrum ist deutlich geringer als die von French et al.^[2] angegebene Energie von 69.0 kJ mol^{-1} für CO_2 ; im Synthesegas enthaltenes CO_2 sollte daher die aktiven Zentren blockieren.

Als nächster Schritt ist die Bildung der Formyl-Spezies wahrscheinlich.^[24–27] Es ist bekannt, dass H_2 an den O-Fehlstellen der polaren Oberfläche dissoziativ adsorbiert.^[28] Daher nehmen wir an, dass Formyl durch Übertragung von H^- auf über das O-Atom adsorbiertes CO gebildet wird und gleichzeitig ein benachbartes O-Atom protoniert wird. Die entstehende Formyl-Spezies hat ungefähr die gleiche Energie

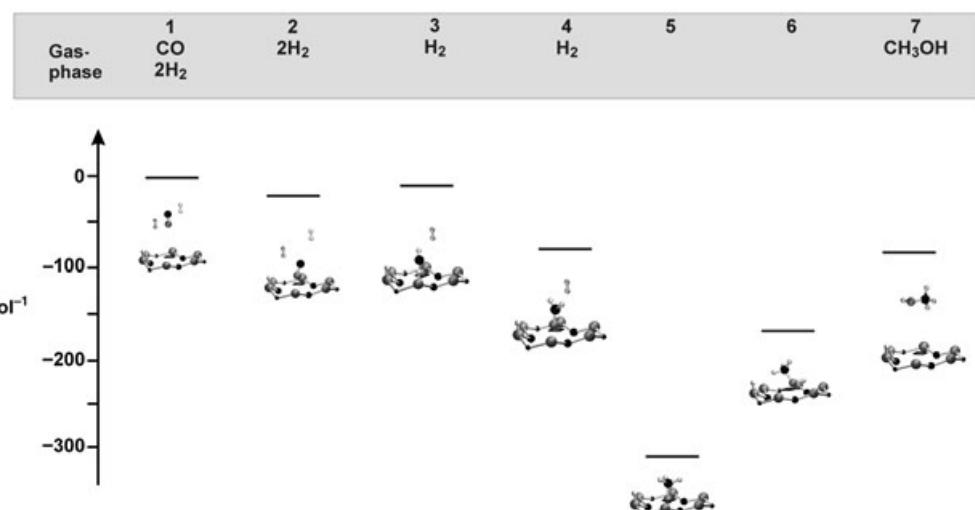


Abbildung 4. Energieniveaus und Adsorptionsgeometrien der Intermediate bei der ZnO-katalysierten CH₃OH-Bildung aus CO und H₂. Cluster: Zn schwarz, O grau, H weiß; Adsorbat: C schwarz, O grau, H weiß.

Tabelle 1: Energien [kJ mol⁻¹] der Zwischenstufen relativ zur Energie der Reaktanten.

	Adsorbat(e)	Gasphase	$\Delta E(\text{SCF})$	$\Delta E(\text{MCCEPA})$	NPE ^[a]	E incl. NPE	$d_{\text{O}} [\text{\AA}]^{\text{[b]}}$
1		CO + 2 H ₂	0.0	0.0	66.2	0.0	
2	OC	2 H ₂	-12.0	-15.0	66.2	-15.0	0.90
3	CHO ⁻ , H ⁺	H ₂	3.4	3.1	61.5	-1.6	0.22
4	CH ₂ O	H ₂	-91.2	-105.8	96.0	-76.0	0.53
5	CH ₂ O ⁻ , H ⁺		-320.0	-344.0	102.6	-307.6	0.12
6	CH ₃ OH		-193.0	-226.1	134.2	-158.1	0.79
7		CH ₃ OH	-115.1	-143.7	134.2	-75.8	

[a] NPE: berechnete Nullpunktsenergie. [b] d_{O} : Abstand des O-Atoms von der Position der Fehlstelle.

wie die Ausgangssituation (Abbildung 4), da sich zwei Effekte kompensieren: Durch die Adsorption der negativ geladenen Formyl-Spezies an der Defektposition erfolgt eine starke Stabilisierung im Madelung-Feld des ZnO, was zusammen mit der Protonenaffinität des Clusters zu einer starken Bindung am aktiven Zentrum führt. Andererseits muss für das Aufbrechen der CO-Dreifachbindung und die Dissoziation des H₂-Moleküls viel Energie aufgewendet werden.

Da CO auf ZnO nur schwach adsorbiert,^[12,29] kann vermutet werden, dass die Bildung von Formyl den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Methanolsynthese darstellt. Die schrittweise Hydrierung dieser Formyl-Spezies mit dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff führt zur Bildung eines Methoxy-Intermediats, das bereits an ZnO beobachtet wurde.^[27,30-32] Dabei kann Formyl das Proton einer benachbarten OH-Gruppe unter Bildung von Formaldehyd anlagern und anschließend mit einem weiteren H⁺ aus dissoziiertem H₂ zur stark gebundenen Methoxy-Spezies weiterreagieren. Die negativ geladene Methoxy-Spezies ist dabei ebenfalls so adsorbiert, dass das O-Atom an der Defektposition sitzt. Durch die Übertragung eines Protons von einer benachbarten OH-Gruppe wird schließlich Methanol gebildet, das unter Rückbildung der O-Fehlstelle von der Oberfläche des Katalysators desorbiert und den Katalysator regeneriert. Bei höheren Temperaturen werden in Gegenwart von CO und H₂ stets geringe Mengen an CO₂ und H₂O gebildet, was auf die Schaffung weiterer

aktiver Zentren hindeutet. Dies mag ein Grund dafür sein, dass ZnO sich durchaus als CO-Hydrierkatalysator für industrielle Anwendungen eignet.

Die Beimischung von CO₂ zu einem CO/H₂-Gasgemisch führt offensichtlich zu einem Mechanismuswechsel bei der ZnO-katalysierten Methanolsynthese. Analog zu dem in Lit. [2] für ZnO beschriebenen Reaktionsweg und

dem für Cu-haltige Katalysatoren postulierten Redoxmechanismus^[33] läuft die Hydrierung der adsorbierten CO₂-Spezies über Formiat- und Methoxy-Intermediate ab. In Gegenwart von CO₂ erfolgt die Methanolbildung deutlich langsamer. Gegenüber unserem postulierten Reaktionspfad über die Formyl-Spezies ist der Mechanismus mit CO₂ unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt, da das Formiat-Intermediate stabiler ist als die Formyl-Spezies. Unseren Vorstellungen zufolge wird die Aktivität beim Cu-haltigen Katalysator durch die starke Wechselwirkung zwischen Cu und ZnO_{1-x} bestimmt. An diesem Cu-ZnO_{1-x}-Grenzflächenkontakt ist die Hydrierung von adsorbiertem CO₂ gegenüber der CO-Umsetzung bevorzugt.^[34] Um sicherzustellen, dass die Bildung von Methanol diesen beiden verschiedenen Reaktionspfaden folgt, ist eine spektroskopische Untersuchung der Intermediate, die Berechnung der Übergangszustände und der Vergleich einer mikrokinetischen Modellierung der Reaktion auf der Grundlage der berechneten Energien mit den Daten der kinetischen Messungen notwendig.

Experimentelles

Die Präparation der Katalysatoren erfolgte nach der klassischen Cofällungsmethode. Die Hydroxycarbonat-Vorstufe wurde durch Fällung aus Lösungen der Metallnitrate mit Natriumcarbonat bei pH 7 hergestellt. Die Konzentrationen der eingesetzten Nitratlösun-

gen entsprachen dabei einer nominalen Zusammensetzung von 85 Mol-% ZnO und 15 Mol-% Al₂O₃ für den ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Der erhaltene Niederschlag wurde in der Mutterlauge unter kontinuierlichem Röhren 2 h gealtert. Das gealterte Fällungsprodukt wurde filtriert, sechsmal mit je 20 mL entionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 393 K getrocknet. Zur Kalzinierung wurde die Katalysatorvorstufe in synthetischer Luft ($\dot{V} = 10 \text{ NmL min}^{-1}$) von Raumtemperatur mit 2 K min⁻¹ auf 593 K aufgeheizt und 3 h kalziniert. Die kalzierte Vorstufe wurde für die katalytischen Untersuchungen in eine Kornfraktion von 250–355 µm durch Pressen von Tabletten und Sieben überführt. Die Herstellung des ternären Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators mit einer nominalen Zusammensetzung von 70 Mol-% Cu, 15 Mol-% ZnO und 15 Mol-% Al₂O₃ erfolgte analog.

Für die katalytischen Messungen wurden 1.00 g der kalzinierten Katalysatorvorstufe (250–355 µm) als Festbettsschüttung in einem Rohrreaktor verwendet (Betthöhe ca. 2.1 cm). Zur Vorbehandlung wurde die Probe mit 1 K min⁻¹ auf 448 K erhitzt und bei dieser Temperatur über Nacht belassen. Als Vorbehandlungsgas wurde ein Gemisch aus 2% H₂ und 98% He eingesetzt ($\dot{V} = 60 \text{ NmL min}^{-1}$). Anschließend wurde die Reaktortemperatur mit 1 K min⁻¹ auf 513 K erhöht, und nachfolgend wurde binnen 30 min vom bis dahin verwendeten Gasgemisch auf reines H₂ ($\dot{V} = 60 \text{ NmL min}^{-1}$) umgeschaltet. Die Raum-Zeit-Ausbeuten wurden bei 4.1 MPa und 453–583 K ermittelt. Dabei wurden folgende Gasgemische verwendet: (○) 73.1% H₂, 10.8% CO, 16.1% N₂; (●) 72.3% H₂, 9.9% CO, 4.5% CO₂, 13.3% N₂; (□) 73.9% H₂, 9.6% CO, 16.5% N₂; (■) 73.2% H₂, 9.5% CO, 4.6% CO₂, 12.7% N₂.

Eingegangen am 20. Oktober 2004,
veränderte Fassung am 18. Januar 2005
Online veröffentlicht am 4. April 2005

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Methanolsynthese · Quantenchemie · Reaktionskinetik · Zinkoxid

- [1] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, **1996**.
- [2] S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, S. C. Rogers, F. King, P. Sherwood, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4437.
- [3] B. Denise, R. P. A. Sneeden, *CHEMTECH* **1982**, 108.
- [4] Y. B. Kagan, L. G. Liberov, E. V. Slivinskii, S. Loktev, G. I. Lin, A. Y. Rozovskii, A. N. Bashikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 221, 1093.
- [5] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 3185.
- [6] K. Klier, V. Chatikavanij, R. G. Herman, G. W. Simmons, *J. Catal.* **1982**, *74*, 343.
- [7] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H. H. Kung, *J. Catal.* **1984**, *90*, 139.
- [8] T. Becker, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4536.
- [9] T. Becker, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *J. Vac. Sci. Technol.* **2000**, *18*, 1089.
- [10] T. Becker, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6334.
- [11] M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 081402.
- [12] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 106102.
- [13] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4736.

- [14] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3811.
- [15] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035403.
- [16] B. Meyer, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045416.
- [17] Die Geometrien wurden auf Hartree-Fock-Niveau mit dem Programm paket TURBOMOLE optimiert: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [18] V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *45*, 89.
- [19] U. Meier, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *76*, 95.
- [20] R. Fink, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 129.
- [21] S. F. Boys, F. Bernadi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [22] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies* **1972**, National Bureau of Standards.
- [23] Um den Beitrag der Nullpunktenergien für die einzelnen Zwischenschritte zu erhalten, wurden jeweils die Nullpunktsschwingungen der adsorbierten Spezies und der in der Gasphase verbleibenden Moleküle in harmonischer Näherung mit B3LYP und 6-31G*-Basis berechnet: Gaussian 98 (Revision A.11), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [24] J. C. Lavalley, J. Saussey, T. Rais, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 289.
- [25] J. Saussey, J. C. Lavalley, J. Lamotte, T. Rais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, *17*, 278.
- [26] J. Saussey, J. C. Lavalley, T. Rais, A. Chakor-Alami, J. P. Hindermann, A. Kinnemann, *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 159.
- [27] C. Chauvin, J. Saussey, J. C. Lavalley, G. Djega-Mariadassou, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 59.
- [28] S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, P. Sherwood, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 161.
- [29] H. H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *22*, 235.
- [30] A. Ueno, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 3585.
- [31] L. Chan, G. L. Griffin, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 387.
- [32] S. Akhter, W. H. Cheng, K. Lui, H. H. Kung, *J. Catal.* **1984**, *85*, 437.
- [33] J. B. Hansen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 1856, zit. Lit.
- [34] M. Kurtz, N. Bauer, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 42; M. Kurtz, N. Bauer, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27*, 1146.