

Mechanistische Studien der katalytischen Verbrennung und Synthese von Kohlenwasserstoffen auf Übergangsmetalloberflächen**

Oliver R. Inderwildi,* Stephen J. Jenkins und David A. King

Der Klimawandel ist vermutlich die derzeit ernstzunehmende Bedrohung für die Menschheit.^[1] Seine Hauptursache ist die Emission von Treibhausgasen – vor allem von CO_2 –, und die Hauptemissionsquelle ist die Verbrennung von fossilen Treibstoffen.^[2,3] Die mit dem Klimawandel verbundenen Risiken machen es unabdingbar, zu einer CO_2 -neutralen Treibstoffwirtschaft überzugehen. Ein möglicher Weg dorthin führt über die Synthese von Biotreibstoffen, insbesondere flüssigen Kohlenwasserstoffen, aus Biomasse.^[4] Biomasse wird photosynthetisch aus CO_2 und Wasser durch Pflanzenwachstum gebildet und kann in flüssige Kohlenwasserstoffe überführt werden, die wiederum zu Wasser und CO_2 verbrannt werden und somit Energie liefern. Letztlich wird so dem Sonnenlicht Energie über einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf entzogen, ohne dass Kohlenstoff aus fossilen Quellen freigesetzt wird. Drei der sechs Schritte im Kohlenstoffkreislauf (Abbildung 1) werden durch heterogene Kata-

lysatoren beschleunigt (1–3). Wären alle Schritte des Kreislaufs wirtschaftlich, könnte ein transportabler, praktisch klimaneutraler Energieträger entwickelt werden, z.B. für den Individualverkehr.

Um die katalytischen Prozesse im Kohlenstoffkreislauf zu verbessern (und somit den Gesamtkreislauf wirtschaftlich zu machen), müssen die mechanistischen Details des Katalysevorgangs, der vorwiegend auf der Oberfläche einer aktiven Komponente stattfindet, verstanden werden. Jüngste Erkenntnisse aus mechanistischen Untersuchungen von Reaktionen auf Übergangsmetalloberflächen lassen darauf schließen, dass viele „Lehrbuchmechanismen“ nicht länger haltbar sind und andere Mechanismen in Betracht gezogen werden müssen.^[5–10] In mehreren Veröffentlichungen wurde vorgeschlagen, dass die Oxidation von Kohlenwasserstoffen nicht, wie oft angenommen,^[11,12] als eine einfache Zersetzung zu adsorbiertem Kohlenstoff und Wasserstoff mit anschließender Oxidation abläuft, sondern dass eine direkte Oxidation des Kohlenwasserstofffragments Methylidin (CH) stattfindet.^[5] Hierbei wird eine Oxymethylidinspezies (CHO) gebildet, die anschließend auf der Oberfläche zu CO und H zerfällt. Interessanterweise wurde jetzt auch festgestellt, dass der Reaktionsweg über die CHO -Spezies nicht nur in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine Rolle spielt, sondern, entgegen früherer Annahmen,^[6,10] auch in der Synthese von Kohlenwasserstoffen. Wir präsentieren hier neuartige Reaktionswege für beide Prozesse – Synthese und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen – auf unterschiedlichen Metalloberflächen, die diese neueren Befunde untermauern. Wir zeigen Parallelen zwischen unterschiedlichen Metallen und Reaktion auf und stellen die Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis der heterogenen Katalyse und darüber hinaus für die gezielte Steuerung von Katalysatoren heraus. Der für die DFT-Rechnungen gewählte Ansatz ist in einer früheren Veröffentlichung beschrieben,^[6] wobei wir anmerken, dass die dort berücksichtigten Spineffekte nur im Fall der ferromagnetischen Cobaltoberfläche miteinbezogen wurden.

Katalytische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (Schritte 1 und 3 im Kohlenstoffkreislauf): In einer früheren Arbeit haben wir nachgewiesen,^[5] dass der Hauptreaktionsweg der Kohlenwasserstoffoxidation auf $\text{Rh}\{111\}$ die Oxidation von Methylidin (CH) (gebildet durch Kohlenwasserstoffzersetzung) zu CHO ist, das anschließend in $\text{CO}_{(s)}$ und $\text{H}_{(s)}$ zerfällt. (Eine vor der Oxidation stattfindende Zersetzung von $\text{CH}_{(s)}$ in seine Bestandteile kann laut unserer DFT-Mikrokinetikstudie vernachlässigt werden.) Um festzustellen, ob dieser Reaktionsweg auch auf anderen Platinmetalloberflächen vorherrschend ist, wurden entsprechende Berechnungen mit Pt und Pd durchgeführt. Die Aktivierungs- und Reaktionsenergien der $\text{CH}_{(s)}$ -Zersetzung und -Oxidation

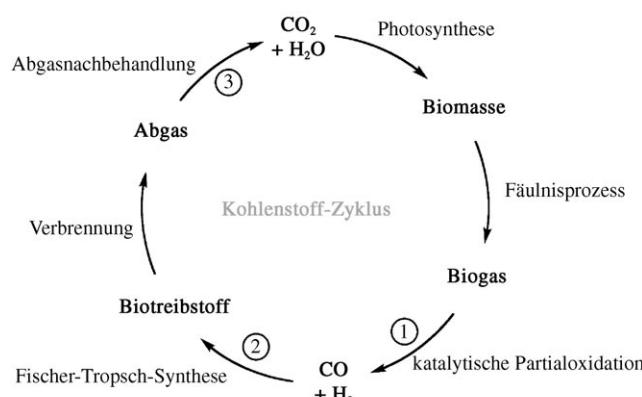


Abbildung 1. Kohlenstoffkreislauf. Die heterogen-katalytischen Stufen sind mit 1–3 nummeriert.

[*] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, D. A. King
University of Cambridge, Department of Chemistry
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336-536
E-Mail: ori20@cam.ac.uk

D. A. King
Smith School for Enterprise and the Environment
University of Oxford, Hayes House
75 George Street, Oxford OX1 2BQ (Großbritannien)

[**] Wir danken dem EPSRC (O.R.I.) und der Royal Society (S.J.J.) für Forschungsstipendien, Herman Kuipers (Shell Global Solutions) und Martyn Twigg (Johnson Matthey) für anregende Diskussionen sowie Ib Chorkendorff (Technische Universität Dänemark) für das Überlassen unveröffentlichter Ergebnisse.

sowie der $\text{CHO}_{(s)}$ -Zersetzung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Im Falle von Pt{111} haben die Oxidation und Zersetzung von $\text{CH}_{(s)}$ ähnliche Aktivierungsbarrieren, während

Tabelle 1: Kinetische und thermochemische Daten der Oxidation und Synthese von Kohlenwasserstoffen durch vollständige Zersetzung oder direkte Oxidation.^[a]

| | Katalytische Kohlenwasserstoffverbrennung | | | Katalytische Kohlenwasserstoffsynthese | | |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|
| | $\text{CH}_{(s)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{H}_{(s)}$ | $\text{CH}_{(s)} + \text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CHO}_{(s)}$ | $\text{CHO}_{(s)} \rightarrow \text{CO}_{(s)} + \text{H}_{(s)}$ | $\text{CO}_{(s)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{O}_{(s)}$ | $\text{CO}_{(s)} + \text{H}_{(s)} \rightarrow \text{CHO}_{(s)}$ | $\text{CHO}_{(s)} \rightarrow \text{CH}_{(s)} + \text{O}_{(s)}$ |
| | E_a | ΔE | E_a | ΔE | E_a | ΔE |
| Pt{111} | 1.12 | + 0.59 | 1.12 | - 1.18 | 0.57 | - 0.89 |
| Rh{111} ^[5] | 1.28 | + 0.67 | 1.15 | - 0.14 | 0.30 | - 1.33 |
| Pd{111} | 1.65 | + 0.72 | 0.78 | - 1.38 | 0.36 | - 1.16 |
| Ni{111} ^[9] | 1.37 | + 1.21 | 0.80 | - 0.51 | 0.29 | - 1.18 |
| <hr/> | | | | | | |
| Co{0001} ^[6] | | | | | | |
| | 2.82 | + 2.09 | 1.31 | + 1.00 | 1.00 | + 0.22 |
| Ru{0001} | | | | | | |
| | 2.23 | + 0.68 | 0.99 | + 0.97 | 0.76 | - 0.85 |
| Fe{111} ^[8] | | | | | | |
| | 1.76 | - 0.38 | 0.99 | + 0.57 | 1.17 | - 0.82 |

[a] Die angegebenen Energien stammen aus PW91-Rechnungen, ausgenommen die Daten aus Lit. [8, 9], die aus PBE-Rechnungen stammen. E_a = Aktivierungsenergie, ΔE = Reaktionsenergie. Ergebnisse für Co, Fe und Rh sind der Literatur entnommen, Ergebnisse für Ru, Pd und Pt sind Teil dieser Studie.

thermochemisch die Oxidation klar bevorzugt ist. Interessanter ist das Ergebnis für Pd{111}, das aussagt, dass die Aktivierungsbarriere für die Oxidation von $\text{CH}_{(s)}$ erheblich kleiner als die Zersetzungbarriere ist. Es ist bereits bekannt, dass Pd der aktivste Katalysator für die Oxidation von Methan bei niedrigen Temperaturen ist, allerdings ist die chemische Zusammensetzung des aktiven Zentrums noch immer unklar und wird in der Literatur kontrovers diskutiert.^[13] Ergebnisse von Bell und Mitarbeitern lassen den Schluss zu, dass die aktiven Zentren für die Oxidation bei niedrigen Temperaturen metallische Pd-Partikel in einer PdO-Matrix sind.^[13] Das metallische Pd zersetzt Methan, während Sauerstoff am umgebenden Pd-Oxid adsorbiert wird. Dies bietet, zusammen mit der niedrigen Aktivierungsbarriere für die $\text{CH}_{(s)}$ -Oxidation, eine mögliche Erklärung für die Aktivität von Pd-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen: Sauerstoff adsorbiert an PdO und wandert durch einen Spillover-Prozess zum eingebetteten Pd. Hier kann dann der Sauerstoff die $\text{CH}_{(s)}$ -Spezies direkt oxidieren, da die Aktivierungsenergie für diese Reaktion sehr niedrig ist ($E_a = 0.78 \text{ eV}$). Baiker und Mitarbeiter schlagen einen Redox-Mechanismus für die Oxidation von Methan auf Pd/PdO vor, demzufolge PdO durch Methan zu Pd reduziert wird.^[14] Auch dieser Fall könnte mit dem hier vorgeschlagenen Mechanismus erklärt werden, wobei die CH-Oxidation dann an der Grenzfläche zwischen oxidischem und metallischem Pd stattfände.

Würde man nur die Daten der CH-Zersetzung betrachten, wäre es nicht klar, weshalb metallisches Pd derartig aktiv in der Oxidation von Methan ist, da die Aktivierungsenergie für diesen Prozess wesentlich höher auf Pd als auf Rh oder Pt ist (Tabelle 1). Der neue Reaktionsweg über die CHO-Spezies erklärt diesen scheinbaren Widerspruch, denn diese Route hat – auf der {111}-Oberfläche – für Pd die niedrigste

Aktivierungsbarriere (0.78 eV) und die höchste Exothermie (−1.38 eV). Dies bietet, zusammen mit der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr durch Spillover vom umgebenden Oxid, eine überzeugende Erklärung für die Aktivität von Pd bei niedriger Temperatur.^[13] Der Mechanismus des Spillover-Prozesses wird zurzeit in unserer Arbeitsgruppe untersucht. Zu erwähnen ist, dass Freund und Mitarbeiter die CHO_(s)-Spezies während der Dehydrierung von Methanol auf Pd{111} durch PM-IRRAS und XPS charakterisiert haben, was unsere DFT-Ergebnisse stützt.^[7]

Ein ähnlicher Reaktionsweg wurde kürzlich für die Reformierung von CO₂ auf Nickel beschrieben. Wang et al. untersuchten die Umsetzung von CH_(s) auf Ni{111} und fanden, dass die Aktivierungsenergie der Zersetzung mit 1.37 eV relativ hoch ist, während die Aktivierungsbarriere der Oxidation um fast 50 % kleiner ist (0.80 eV).^[9] Die nachfolgende Zersetzung der CHO_(s)-Spezies hat eine Aktivierungsenergie von nur 0.29 eV, was deutlich bestätigt, dass CH-Zersetzung nicht der Hauptreaktionsweg ist.

Katalytische Kohlenwasserstoff-Synthese (Schritt 2 im Kohlenstoffkreislauf): Interessanterweise deuten neuere Studien an, dass die CHO_(s)-Spezies auch ein wichtiges Intermediat in der Kohlenwasserstoff-Synthese auf Cobalt nach Fischer und Tropsch ist.^[6] Für geraume Zeit nahm man an, dass CO und Wasserstoff dissoziativ auf Co adsorbieren und atomares C und O anschließend zu CH₂ und H₂O hydriert werden.^[15] Während Wasser desorbiert, kann CH₂ in einem Polymerisationskreislauf zu längeren Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Dieser Mechanismus wird als Karbid-Mechanismus bezeichnet. Anhand von DFT-Rechnungen und Mikrokinetiksimulationen für Co{0001} konnte kürzlich gezeigt werden, dass der Hauptreaktionsweg die Coadsorption von CO und H mit zwei nachfolgenden Hydrierungsschritten (die CHO und CH₂O bilden) und schließlich der Spaltung der C-O-Bindung ist.^[6] Dieser Prozess ist energetisch wesentlich günstiger als der Karbid-Mechanismus und ist, laut unserer Mikrokinetiksimulationen bei hohen Drücken, der ausschließliche Reaktionsweg auf Co{0001}.

Um festzustellen, ob dieser Mechanismus auch bei anderen für die Fischer-Tropsch-Synthese verwendeten Metallen möglich ist, haben wir den Karbid- und den Hydrierungsmechanismus auch für Ru{0001} untersucht (Abbildung 2). Die Ergebnisse belegen, dass auch im Falle der Fischer-Tropsch-Synthese auf Ru der Weg über die Spezies CHO und CH₂O ($E_a = 0.99$ bzw. 0.76 eV) gegenüber der CO-Zersetzung ($E_a = 2.23$ eV) bevorzugt ist. Dies lässt klar den Schluss zu, dass die Reaktion auf Ru über einen Hydrierungsmechanismus verläuft. Des Weiteren bestätigen unsere Ergebnisse, dass dieser Teil des Mechanismus in Kinetiksimulationen aufgenommen werden sollte.

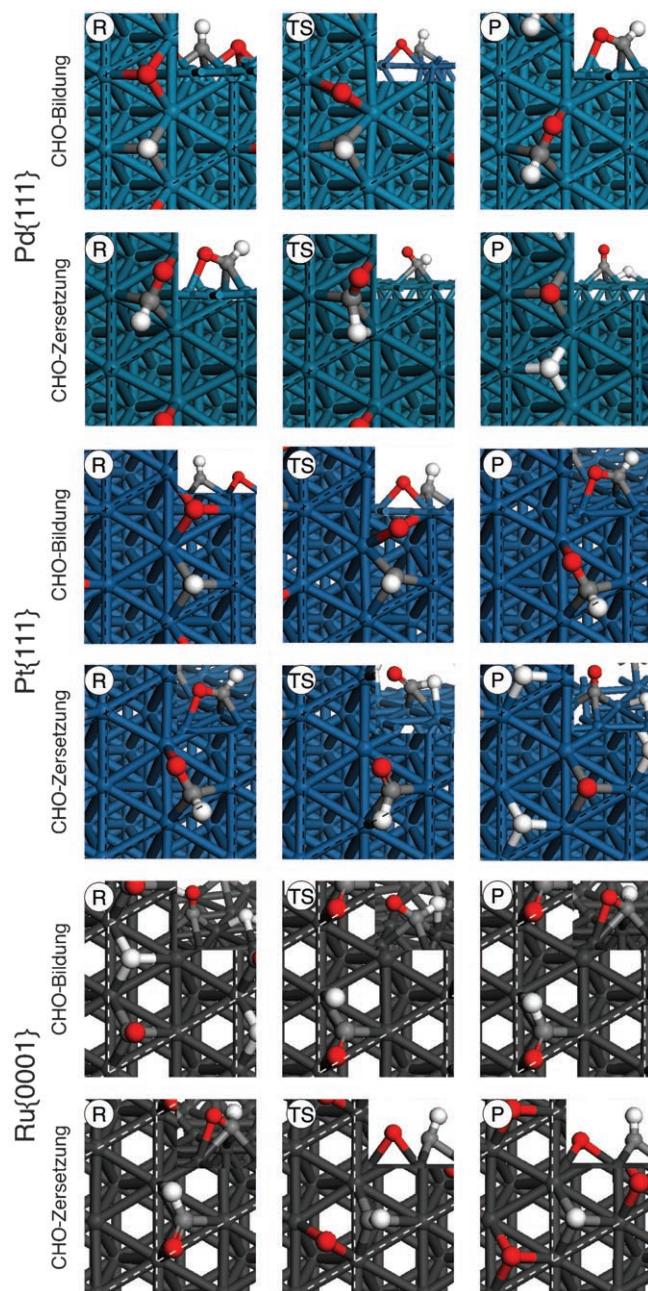


Abbildung 2. Reaktanten (R), Übergangszustand (TS) und Produkte (P) der CHO-Bildung und -Zersetzung auf Pd{111}, Pt{111} und Ru{0001}. Die Einschübe zeigen Seitenansichten. C grau, O rot, H weiß.

Gestützt werden unsere Ergebnisse durch Arbeiten von Ma et al.^[16] und Huo et al.,^[8] die über DFT-Rechnungen zur Kohlenwasserstoffbildung auf Fe{111} berichteten. Auch dort lautet der Schluss, dass der Reaktionsweg über CHO_(s) gegenüber dem Karbid-Mechanismus kinetisch bevorzugt ist, da die Aktivierungsenergie beim Hydrierungsmechanismus deutlich niedriger ist (1.17 gegenüber 1.53 eV).^[8] Auf ähnliche Weise haben Andersson et al. die Methanbildung auf Ni{111} experimentell und durch Computersimulationen untersucht und eine Aktivierungsenergie von 1.8–1.9 eV für die CO-

Zersetzung gefunden, bei einer Desorptionsenergie von lediglich 1.2 eV.^[10] Die Ergebnisse sind im Einklang mit TPD-Experimenten der gleichen Arbeitsgruppe, die keine CO-Zersetzung erkennen lassen. Dagegen hat die über die CO-Hydrierung verlaufende Reaktion eine Aktivierungsenergie zwischen 1.01 und 1.08 eV, die somit niedriger ist als die Desorptionsenergie.^[10]

Die hier diskutierten experimentellen und theoretischen Ergebnisse belegen, dass CHO-Spezies wichtige Intermediate sowohl bei der Verbrennung als auch der Synthese von Kohlenwasserstoffen an Edelmetalloberflächen zu sein scheinen. Am bemerkenswertesten ist allerdings, dass die Bildung und Verbrennung sehr ähnliche Reaktionsrouten haben – lediglich in entgegengesetzter Richtung –, obwohl in den beiden Prozessen unterschiedliche Metalle verwendet werden (Abbildung 2). Andere Arbeiten stützen diese Sichtweise.^[5,6,8–10] Unsere Befunde unterstreichen die Bedeutung von Ab-initio-Untersuchungen von Oberflächenreaktionen, und die Charakterisierung des CHO-Intermediats und der damit zusammenhängenden Reaktionsmechanismen wird sicher die Interpretation experimenteller Arbeiten beeinflussen.

Eingegangen am 11. Februar 2008
Online veröffentlicht am 4. Juni 2008

Stichwörter: Biotreibstoffe · Fischer-Tropsch-Reaktionen · Heterogene Katalyse · Kohlenwasserstoffe · Oberflächenchemie

- [1] D. A. King, *Science* **2004**, *303*, 176.
- [2] G. Walker, D. A. King, *The Hot Topic: What We Can Do about Global Warming*, Harvest Books, London, **2008**.
- [3] Siehe z. B.: Intergovernmental Panel for Climate Change: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/sres/emission/index.htm>, **2007**.
- [4] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
- [5] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1751.
- [6] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1305.
- [7] M. Borasio, O. R. de la Fuente, G. Rupprechter, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17791.
- [8] C. F. Huo, J. Ren, Y. W. Li, J. G. Wang, H. J. Jiao, *J. Catal.* **2007**, *249*, 174.
- [9] S. G. Wang, X. Y. Liao, J. Hu, D. B. Cao, Y. W. Li, J. G. Wang, H. J. Jiao, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1271.
- [10] M. P. Andersson, F. Abild-Pedersen, I. Remediakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbæk, O. Lytken, S. Horch, J. H. Nielsen, J. Sehested, J. R. Rostrup-Nielsen, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2008**, *255*, 6.
- [11] M. Bizzì, G. Saracco, R. Schwiedernoch, O. Deutschmann, *AIChE J.* **2004**, *50*, 1289.
- [12] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2006**, *242*, 92.
- [13] S. C. Su, J. N. Carstens, A. T. Bell, *J. Catal.* **1998**, *176*, 125.
- [14] C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koeppl, A. Baiker, *Catal. Today* **1999**, *47*, 245.
- [15] D. J. Klinke, L. J. Broadbelt, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3379.
- [16] Z. Y. Ma, C. F. Huo, X. Y. Liao, Y. W. Li, J. G. Wang, H. J. Jiao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4305.