

bereits gezeigt haben. Vermutlich werden die winzigen Katalysatormengen auf der Bibliothek schnell und effektiv im Wasserstoffstrom reduziert.

Diese Arbeit eröffnet neue Möglichkeiten für die kombinatorische Katalysatorenentwicklung. Besonders attraktiv erscheint uns die direkte Kombination von IR-Thermographie mit der ortsaufgelösten Massenspektrometrie, da hier auf relativ großen Bibliotheken nur die aktiven Komponenten mit dem Massenspektrometer zur Aufklärung der Selektivität untersucht werden müssen. Natürlich lässt sich der Aufbau beliebig modifizieren und ermöglicht über den Einbau entsprechender Kapillaren in das Kapillarbündel des Roboters den Einsatz einer Vielzahl von Analysentechniken wie GC, GC-MS, IR-, UV/Vis und Raman-Spektroskopie oder Kapillarelektrophorese.

Eingegangen am 26. April,

veränderte Fassung am 5. Juli 1999 [Z13311]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791–2794

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Mikroreaktoren • Oxidationen

- [1] Sonderband „Combinatorial Chemistry“: *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*.
- [2] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 309.
- [3] S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry –Synthesis and Application*, Wiley, **1997**.
- [4] D. R. Liu, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 36; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 37.
- [5] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3369.
- [6] P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 153.
- [7] T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 323.
- [8] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 104.
- [9] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647.
- [10] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647.
- [11] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giacinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484.
- [12] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Cong, S. Guan (Symyx Technologies), WO-A 98/15969 A2, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 289491]
- [13] T. Zech, D. Hoenicke, *Erdöl Erdgas Kohle* **1998**, *114*, 578.
- [14] H. Orzesek, R. P. Schulz, U. Dingerdissen, W. F. Maier, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, *22*, 691.
- [15] S. Bukeikhanova, H. Orzesek, U. Kolb, K. Kühlein, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 93.
- [16] Aktueller Aufsatz: B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494.

## Hochdurchsatz-Screening von Heterogenkatalysator-Bibliotheken unter Verwendung eines Mehrkammerreaktorsystems und der Massenspektrometrie\*\*

Selim Senkan,\* Kevin Krantz, Sukru Ozturk, Veysel Zengin und Isik Onal

Die kombinatorische Chemie verspricht, die Geschwindigkeit, mit der Heterogenkatalysatoren entwickelt und optimiert werden können, beträchtlich zu erhöhen, was zum besseren Verständnis katalytischer Reaktionen beiträgt. Um dieses Potential nutzen zu können, müssen auf zwei Gebieten Fortschritte gemacht werden: 1) bei der schnellen Generierung und Verarbeitung vieler strukturell und hinsichtlich der Zusammensetzung verschiedener fester Materialien und 2) beim Durchsatz, mit dem derartige Katalysator-Bibliotheken auf ihre Katalyseeigenschaften hin untersucht werden können.<sup>[1]</sup>

Feststoff-Bibliotheken können durch Methoden hergestellt werden, die sich im wesentlichen in zwei Kategorien einteilen lassen: 1) die auf dem Abscheiden dünner Filme basierende Synthesemethode<sup>[2–4]</sup> und 2) in Lösungen durchgeführte Synthesen kombinatorischer Bibliotheken.<sup>[5–7]</sup> Diese Techniken wurden zur Entwicklung und Optimierung von supraleitenden,<sup>[2a]</sup> magnetoresistiven<sup>[2b]</sup> und lumineszierenden Materialien<sup>[3–5, 8]</sup> sowie elektrochemischen<sup>[6]</sup> und Heterogenkatalysatoren genutzt.<sup>[7, 9]</sup>

Sind Feststoff-Bibliotheken erst einmal hergestellt, müssen die Katalysatoreigenschaften (Aktivität, Selektivität, Standzeit, Vergiftungsresistenz) der enthaltenen Materialien untersucht werden, um herauszufinden, welche Katalysatoren als für die Praxis verwertbar erscheinende Leitverbindungen dienen können. Es wurden mehrere Methoden zum Screening von Heterogenkatalysator-Bibliotheken vorgestellt: 1) optische In-situ-Methoden, die auf IR-Thermographie,<sup>[10, 11]</sup> Fluoreszenzuntersuchungen<sup>[6]</sup> und Resonanz-verstärkter Multi-photonenionisations-Spektroskopie (REMPI)<sup>[7, 12]</sup> basieren, und 2) automatische Probenentnahme nach massenspektrometrischer Untersuchung.<sup>[9]</sup>

Die optischen Methoden liefern durch Hochgeschwindigkeitsdatensammlung Informationen über die Aktivitäten der Katalysatoren, ohne daß Proben entnommen werden müssen. Allerdings steht man bei der Verwendung dieser Methoden vor einigen Herausforderungen. Im Fall der IR-Thermographie etwa erhält man keine Informationen über die Selektivität und spezielle Reaktionsprodukte. Beim Fluoreszenzscreening müssen entweder die Produkte fluoreszieren, oder es müssen produktspezifische Fluoreszenzindikatoren für jedes Produkt verfügbar oder herstellbar sein. Unter den optischen Methoden ist die REMPI-Spektroskopie die am umfassendsten einsetzbare Screeningmethode für Katalysa-

[\*] Prof. Dr. S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal  
Department of Chemical Engineering  
University of California, Los Angeles, CA 90095-1592 (USA)  
Fax: (+1) 310-267-0177  
E-mail: senkan@seas.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von LCS Inc. und ATG Inc. unterstützt. Wir danken für die Erlaubnis, die Einrichtungen dieser Firmen zu nutzen.

tor-Bibliotheken. Allerdings sind in diesem Fall die Entwicklung und Verfügbarkeit geeigneter REMPI-Strategien für die gewünschten Reaktionsprodukte notwendig.<sup>[7]</sup>

Dagegen ist die Massenspektrometrie (MS) eine recht allgemein verwendbare Methode zur Analyse komplexer Gasmischungen. Zur Verwendung in der kombinatorischen Katalyse müssen allerdings neue Strategien entwickelt werden. Vor kurzem berichteten Cong et al.<sup>[9]</sup> über ein System zum sequentiellen Screenen von Heterogenkatalysator-Bibliotheken auf der Basis eines Massenspektrometers. Die zum Screening einer Katalysatorposition (eines Katalysators) nötige Gesamtzeit betrug dabei etwa eine Minute. Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß die von Cong et al.<sup>[9]</sup> entwickelte sequentielle Screeningmethode langsam und nur zur Bestimmung der Anfangsaktivitäten und -selektivitäten von Katalysatoren nützlich ist. Demzufolge wird sie kaum von Nutzen sein, wenn Leitverbindungen für praktische Anwendungen identifiziert werden sollen. Die Einschränkungen der Methode entstehen dadurch, daß sich die Aktivitäten und Selektivitäten von Heterogenkatalysatoren im Lauf der Reaktion wesentlich ändern – manchmal nehmen sie zu, manchmal ab –, was Kurzzeitdaten zur Bewertung der Langzeitleistung nahezu nutzlos macht.

Von uns bereits entwickelte, parallel arbeitende Mehrkammerreaktorsysteme sind gut zur Verfolgung der Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklungen von Heterogenkatalysator-Bibliotheken über längere Zeiträume geeignet.<sup>[7]</sup> Vor kurzem berichteten wir auch über die Kopplung unserer Mehrkammerreaktorsysteme mit einer Kapillarmikroprobenentnahme und On-line-Massenspektrometrie zur Bewertung von Heterogenkatalysator-Bibliotheken anhand vieler, unter hohem Durchsatz erhalten Daten. Hier beschreiben wir die Ergebnisse, die mit einer 66 Katalysatorkombinationen enthaltenden Pt-Pd-In-Bibliothek bei der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol erhalten wurde. Diese Reaktion wurde bereits mit der REMPI-Methode untersucht.<sup>[7]</sup>

Die Katalysator-Bibliothek bestand aus 66 Kombinationen des ternären Systems Pt/Pd/In, wobei die einzelnen Metallmengen jeweils in Inkrementen von 0.1 Gew.-% eingestellt wurden und der Katalysator insgesamt 1 Gew.-% auf Aluminiumoxid ausmachte. Hergestellt wurden die Katalysatoren durch konventionelles Coimprägnieren. Die Katalysatorkörper wurden durch Pressen von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit großer Oberfläche (30 mg, 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) zu einer zylindrischen Form (0.4 cm Durchmesser, 0.1 cm Höhe) präpariert. Diese Abmessungen der Katalysatorkörper wurden zur einfachen Charakterisierung und Aufskalierung neu entdeckter und/oder optimierter Katalysatoren für kommerzielle Anwendungen gewählt. Stammlösungen der als Vorstufen genutzten Metallverbindungen wurden aus hochreinem H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], PdCl<sub>2</sub>, InCl<sub>2</sub> und Salzsäure hergestellt. Die Lösungs-Bibliothek wurde durch automatisiertes Mischen der verschiedenen Stammlösungen in vorbestimmten Volumina in individuell ansteuerbaren Probengläschen hergestellt, wobei ein computergesteuerter, in x-, y- und z-Richtung verschiebbarer Tisch sowie ein hochpräzises Dosiersystem für Flüssigkeiten verwendet wurden. Dann wurden die Aluminiumoxidkörper zur Imprägnierung unter Konkurrenzbedingungen mit HCl in die Gläschchen

gegeben. Anschließend wurde das Solvens langsam verdampft, die Katalysatorkörper getrocknet und 2 h bei 500 °C calciniert.

Die Reduktion und das Testen der Katalysatoren wurden in einer Variante des bereits beschriebenen Mehrkammerreaktorsystems durchgeführt.<sup>[7]</sup> Beim vorliegenden Design bestand jedes Mehrkammersystem aus 20 rechteckigen Kanälen, die aus einer nichtporösen SiO<sub>2</sub>-Keramikplatte (7.5 cm × 3.75 cm × 0.63 cm) maschinell ausgeschnitten wurden. Die Kanäle waren 0.1 cm breit, 0.1 cm tief und 2 cm lang und wiesen zylindrische Vertiefungen von 0.4 cm Durchmesser und 0.2 cm Tiefe auf, in die die zylindrischen Katalysatorkörper (0.4 cm Durchmesser und 0.1 cm Höhe) eingesetzt wurden. In dieser Konfiguration schließt die obere Fläche des in die Vertiefung eingesetzten Katalysatorkörpers mit dem Kanalboden ab. Eine ähnliche Keramikplatte wurde zum Abdecken dieser Platte verwendet, wobei isolierte Kanäle entstehen. Die flachen und steifen Keramikplatten isolieren die einzelnen Kanäle auch über einen breiten Temperaturbereich gegenüber Gasen voneinander. Mit diesem Design werden unverfälschte Gasflüsse in den Kanälen erhalten, wobei nur die Reibung an den Wänden zu Widerständen führt. Daher waren nahezu gleiche Flussgeschwindigkeiten und Kontaktzeiten zwischen den Reaktantgasen und den Katalysatorkörpern in jeder Reaktorkammer die Folge. Die Gasflüsse wiesen in den Kanälen Heißdraht-Anemometriemessungen zufolge maximal 5 % Abweichungen voneinander auf.

In dieser Anordnung verwendeten wir vier Mehrkammerreaktorsysteme mit jeweils 20 Kanälen. Die Reaktorsysteme wurden in einen Aluminiumheizblock eingesetzt (Abbildung 1). So konnten 80 Katalysatoren parallel untersucht

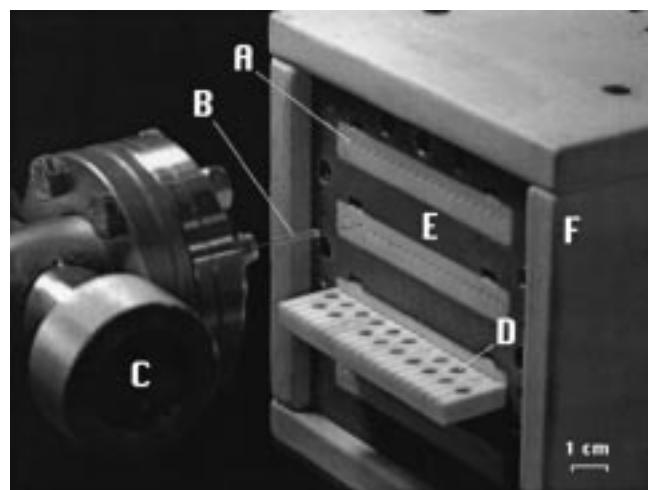


Abbildung 1. Mehrkammerreaktorsystem für das Katalysatorscreening. A: Mehrkammerreaktorsystem. B: Kapillare zur Probenentnahme. C: Massenspektrometer. D: Katalysatorkörper. E: Aluminiumheizblock. F: Isolierung.

werden. Noch mehr Katalysatoren können leicht untersucht werden, wenn man mehr Mehrkammerreaktorsysteme und pro System mehr Kanäle verwendet. In Abbildung 1 ist die untere Keramikplatte eines der Mehrkammersysteme ein wenig aus dem Aluminiumblock herausgezogen, um die

Details deutlich zu machen. Der Heizblock war eine aus einem einzigen Aluminiumstück gearbeitete Maßanfertigung.

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, war jedes Mehrkammer- system von 1.25 cm dicken Aluminiumwänden umgeben, damit überall die gleichen Temperaturen vorliegen und ein kompaktes Design gewährleistet wird. Um die Gasflüsse in einigen der Mehrkammersysteme individuell einstellen zu können, wurden diese mit Quarzröhren versehen. Allerdings wurden bei den hier beschriebenen Experimenten bei allen Mehrkammersystemen dieselben Gasflüsse verwendet. Die Gaszuleitungen werden durch eine Vorheizanlage geführt, die ebenfalls aus einem einzigen Aluminiumblock gefertigt wurde. Der Reaktor und der Vorheizblock wurden durch ein poröses Keramikstück thermisch voneinander isoliert (Abbildung 1). Wir weisen darauf hin, daß während des Testens auch eine Keramikplatte vor der Vorderseite des Reaktors angebracht wurde, um Energieverluste gering und die Temperaturen im Mehrkammersystem gleich zu halten. Diese Platte wurde in Abbildung 1 entfernt, um die Details des Reaktorsystems besser zeigen zu können. Die Temperaturen im Mehrkammerreaktorsystem wurden mit elektrischen Heizpatronen und in die Aluminiumblöcke eingeführten Thermofühlern sowie PID-Steuergeräten reguliert. Die in der Nähe der Katalysatorpositionen herrschenden Gastemperaturen wurden unabhängig davon durch kleine in den Reaktorausgang eingeführte Thermofühler verfolgt. Damit wird eine gleichmäßige Verteilung sichergestellt, und die Aufheiz- und Abkühlzeiten können so bestimmt werden. Diesen Messungen zufolge liegt an allen Meßstellen innerhalb eines Reaktorsystems und bezüglich der anderen Reaktorsysteme nahezu dieselbe Temperatur vor, wobei die Abweichungen nicht mehr als 1°C betragen.

Die gesamte Reaktoranlage wurde auf einem Stand montiert, der Teil eines hochpräzisen, computergesteuerten, in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung beweglichen Mechanismus war. Die Katalysatoren wurden folgendermaßen getestet: Zuerst wurden alle 66 calcinierten Katalysatorkörper sowie ausgewählte Duplikate und reine Aluminiumoxidkörper (Nullproben) in die Vertiefungen der Mikroreaktoren gesteckt und das System unter Spülen mit Argon auf 350°C aufgeheizt. Beim Erreichen dieser Temperatur wurde der Gasstrom auf reinen Wasserstoff umgestellt und die Katalysatorkörper damit 2 h reduziert. Danach stellte man den Gasstrom wieder auf Argon um und ließ das System auf die gewünschte, niedrigere Reaktionstemperatur abkühlen. Beim Erreichen dieser Temperatur wurde der Gasstrom auf die Reaktantgase umgestellt (10% Cyclohexan in Argon). Unter den gewählten experimentellen Bedingungen betrug die nominale Kontaktzeit zwischen dem Reaktantgas und den Katalysatorkörpern 0.004 s.

Die Reaktant-, Produkt- und Trägergasmengen wurden durch Ableiten eines schwachen Stroms (ca.  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) aus jedem Kanal des Mehrkammerreaktorsystems unter Verwendung einer Kapillare (50 µm Durchmesser) bestimmt. Die Kapillare wurde 2 mm weit in die Kanäle eingeführt, um sicherzustellen, daß repräsentative Proben entnommen wurden. Die Analyse der Gase erfolgte durch Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS). In Abbildung 1 sind auch die Kapillare sowie das Analytiksystem gezeigt. Die aus den

Auslässen der Mikroreaktoren austretenden Gasströme wurden sequentiell analysiert, indem der geheizte Reaktorblock unter Verwendung des  $x,y,z$ -Positioniersystems relativ zur stationären Entnahmekapillare bewegt wurde. Die in das QM-Spektrometer einströmenden Gase wurden sofort den auf 70 eV beschleunigten Elektronen ausgesetzt und analysiert. Um die Datensammlung zu beschleunigen und das erhaltene Datenvolumen zu minimieren, wurden während des Testverfahrens nur ausgewählte Ionen, die in zuvor durchgeföhrten Untersuchungen bestimmt wurden, nachgewiesen. Diese waren: Cyclohexan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 84 Da), Cyclohexen ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , 82 Da),  $\text{C}_6\text{H}_8$  (80 Da), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , 78 Da) und Argon (40 Da). Besonders interessant ist, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen trotz der durch die verschiedenen Katalysatoren produzierten unterschiedlichen Benzolmengen in keinem Fall teilweise dehydrierte Cyclohexane auftraten.

Die Gasmengen wurden erhalten, indem die Kapillare schnell in die Kanäle eingeführt und die Gasprobe dort in etwa fünf Sekunden entnommen wurde. Diese Zeit reichte aus, um 2–5 Datensätze zu erhalten, was wir für die vorliegende Reaktion als ausreichend ansehen. Die Kapillare wurde dann aus dem Kanal gezogen und in den nächsten eingeführt. Dies wurde bei jedem Mikroreaktor wiederholt, so daß alle 80 Katalysatoren in 10 min untersucht werden konnten. Es ist klar, daß die Datenaufnahme weiter beschleunigt werden kann. Für die vorliegende Bibliotheksgröße war dies aber nicht erforderlich. Die mit unserem System erreichte Screeninggeschwindigkeit (80 Katalysatoren pro 10 min) ist etwa um den Faktor 8 höher als die mit dem von Cong et al. entwickelten massenspektrometrischen System.<sup>[9]</sup>

In Abbildung 2 sind die QM-spektrometrisch bestimmten Benzolsignale (300°C Reaktionstemperatur) gegen die einzelnen Kanäle aufgetragen. Die Signalspitzen entsprechen den Benzolmengen in den Auslässen der Mikroreaktoren, während die steilen Abfälle erhalten werden, wenn die Kapillare zum nächsten Kanal bewegt wird. Aus Abbildung 2 wird deutlich, daß es bei dieser Methode einfach möglich ist, zwischen den einzelnen Katalysatorpositionen zu unterscheiden. Die relativen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren sind direkt ablesbar, was das Potential dieser Methode für Testreihen mit hohen Durchsätzen deutlich macht. Besonders auffällig sind die großen Unterschiede zwischen Katalysatoren und Nullproben (reine Aluminiumoxidkörper).

Die in Abbildung 2 gezeigten Daten wurden auch in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung aufgetragen (Abbildung 3). Es wird deutlich, daß Pt und Pd individuell verschieden aktiv waren, wobei Pt aktiver war als Pd. Der ausschließlich In-haltige Katalysator hingegen war für die Benzolherstellung aus Cyclohexan nicht aktiv, und die ternäre Mischung aus 0.8 % Pt, 0.1 % Pd und 0.1 % In war der aktivste Katalysator. Diese Ergebnisse stimmen mit den unter den gleichen Versuchsbedingungen mit der REMPI-Methode erhaltenen sehr gut überein.<sup>[7]</sup>

Wie bereits angemerkt wurde, ist bei der Entwicklung industriell verwendbarer Katalysatoren die über längere Zeit erreichte Leistung des Katalysators von großer Bedeutung. Anfangs sehr aktive Katalysatoren können durch Verkokungen, Sintern oder durch Vergiften inaktiv werden. Auch können sich die Selektivitäten, mit denen die gewünschten

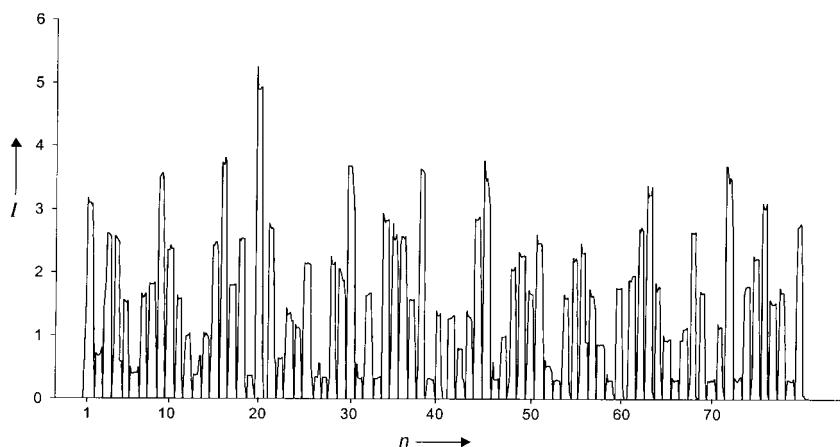


Abbildung 2. Intensitäten  $I$  der Benzolsignale in Abhängigkeit von der Kanalnummer  $n$  des Mehrkammerreaktorsystems. Die zur Aufnahme dieser Daten nötige Zeit betrug 10 min.

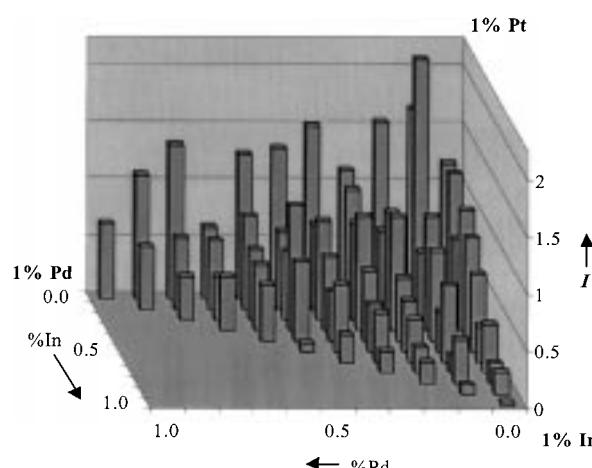


Abbildung 3. Anfangsaktivitäten  $I$  der Benzolbildung von 66 verschiedenen Pt-Pd-In-Katalysatorkombinationen.

Produkte gebildet werden, im Lauf der Zeit ändern. Mit unserem mit QMS gekoppelten Mehrkammermikroreaktorsystem lassen sich derartige Veränderungen leicht nachweisen. Um dies zu zeigen, haben wir die Leistungsfähigkeit unserer aus dem ternären Pt-Pd-In-System bestehenden Bibliothek 24 h untersucht. In Abbildung 4 sind die Benzolgehalte in den Auslaßströmen der aktiveren Katalysatoren unserer Reaktoren gegen die Zeit aufgetragen. Die Daten der anderen Katalysatoren wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der Legende auf der rechten Seite von Abbildung 4 kann die Katalysatorzusammensetzung entnommen werden. Wir weisen auch darauf hin, daß der Übersichtlichkeit halber nur einige Meßpunkte des gesamten Versuchs gezeigt sind, um einige Merkmale zu verdeutlichen. Wie Abbildung 4 zeigt, werden alle Katalysatoren in 24 h deaktiviert, und die Aktivität nahm zu Anfang des Versuchs am stärksten ab. Oberflächenanalysen der Katalysatoren zufolge werden diese infolge Koksbildung inaktiv. Dies wurde insofern bestätigt, als die Katalysatoren nach dem Calcinen in Luft nahezu die ursprüngliche Aktivität aufwiesen. Weiterhin ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Katalysatoren unterschiedlich schnell deaktiviert wurden, wobei sich die Aktivitätsprofile einiger Katalysatoren im Lauf der Zeit sogar überschnitten. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, daß es unzureichend ist, zur Katalysatorentwicklung nur die Anfangsaktivität und -selektivität zu berücksichtigen.<sup>[9]</sup>

Die in Abbildung 4 zu entnehmenden Trends liefern auch für die Praxis nützliche und grundsätzliche Informationen über die Katalysatorzusammensetzung. Betrachtet man z.B. die Desaktivierung der Katalysatoren mit den Zusammen-

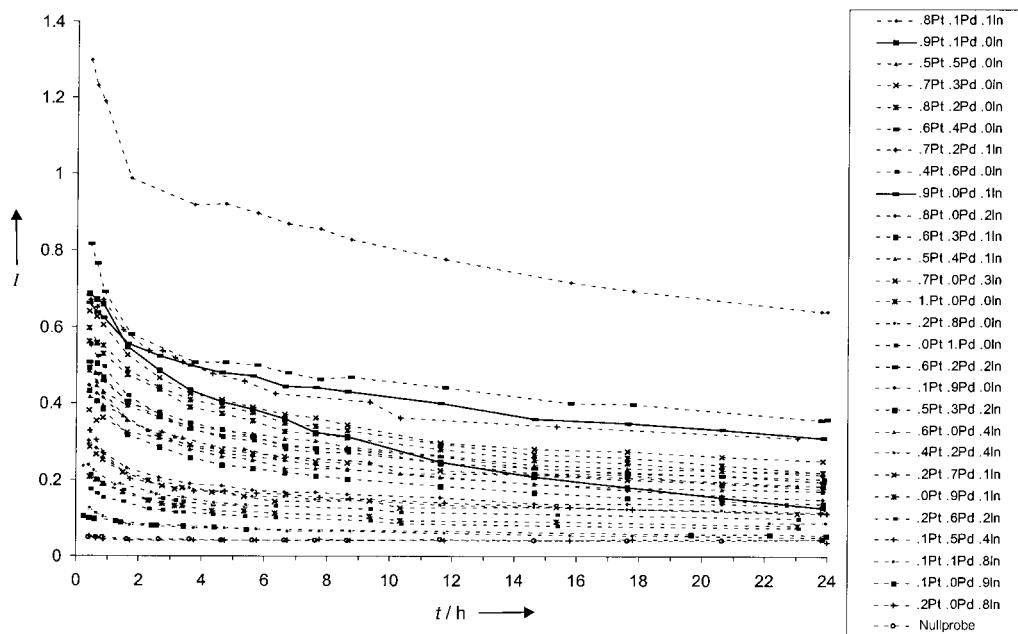


Abbildung 4. Abhängigkeit der Aktivität  $I$  ausgewählter Katalysatoren von der Reaktionszeit.

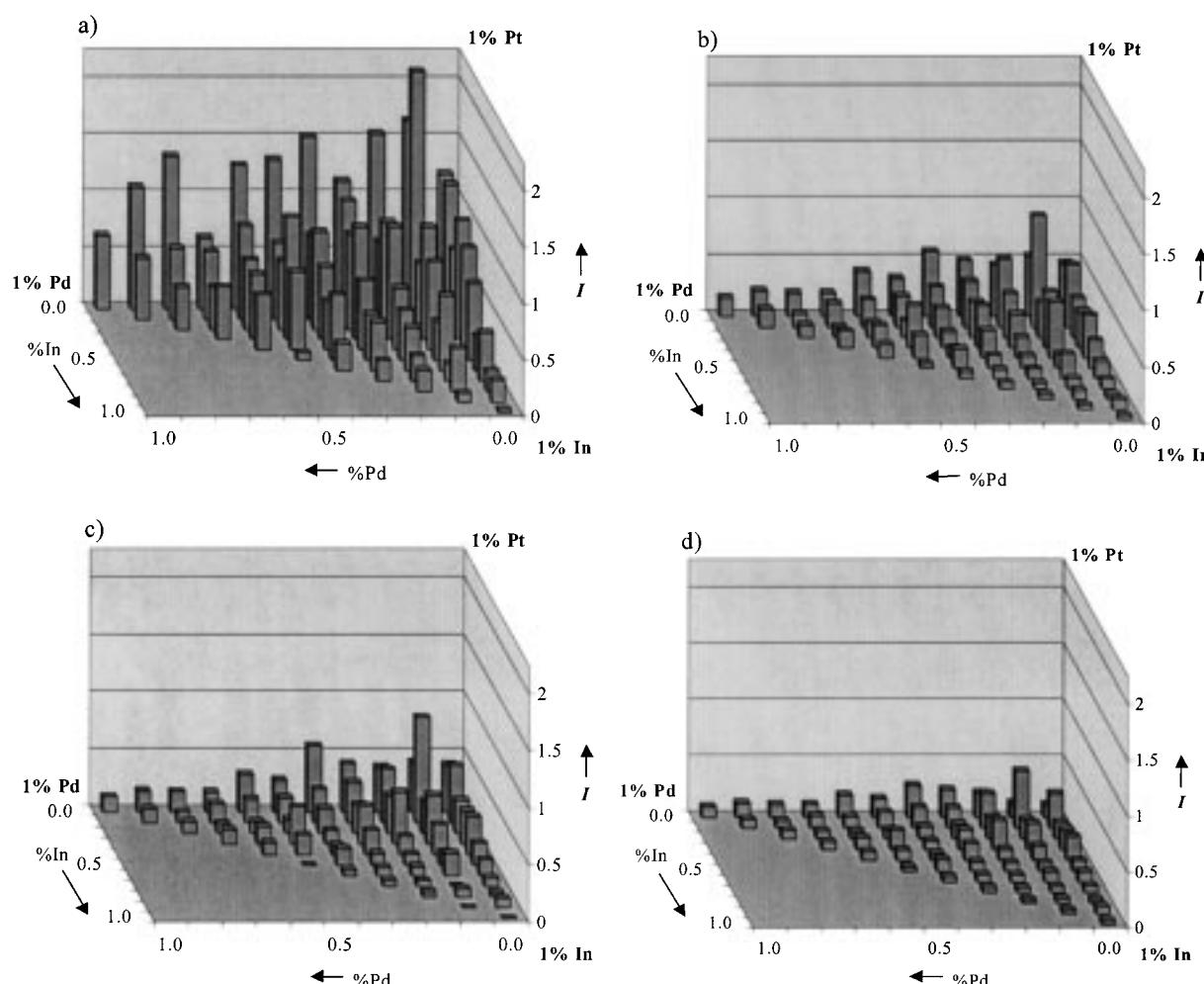


Abbildung 5. Benzolbildungsaktivität der 66 verwendeten Katalysatoren. a) Anfangsaktivität. b) Nach 2 h. c) Nach 4 h. d) Nach 24 h.

setzungen 0.9 %Pt/0.1 %Pd und 0.9 %Pt/0.1 %In (durchgezogene Linien in Abbildung 4), so wird deutlich, daß beide Katalysatoren nahezu die gleiche Anfangsaktivität aufweisen. Der Pd-haltige Katalysator wurde allerdings wesentlich schneller deaktiviert als der In-haltige; demzufolge hat In günstige Auswirkungen hinsichtlich langsamere Verkokung.

In Abbildung 5 sind die Benzolgehalte in den Auslaßströmen aller Mikroreaktoren zu Beginn der Reaktion sowie nach 2, 4 und 24 h gezeigt. Der Katalysator mit der besten Anfangsaktivität (0.8 %Pt/0.1 %Pd/0.1 %In) ist während der gesamten Zeit von allen am aktivsten. Allerdings wird ebenso klar, daß die Aktivitäten aller Katalysatoren nach 24 h beträchtlich geringer waren.

Wir verwendeten unser Mehrkammermikroreaktorsystem mit QM-Spektrometrie auch, um Informationen über die Reaktionskinetik zu erhalten, was wiederum zur Ermittlung günstiger Parameter für das Reaktordesign nützlich ist. Wir untersuchten daher den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Benzolbildung. Es wurde eine frisch calcinierte, d.h. Koks-freie, Katalysator-Bibliothek verwendet. Das Mehrkammerreaktorsystem wurde zunächst auf 150 °C erhitzt und dann hinsichtlich der Aktivität und Selektivität untersucht. Bei 150 °C waren die Benzolbildungs- und Katalysatordesaktivierungsgeschwindigkeiten gering. Nach der Datensammlung

wurde die Reaktionstemperatur unter Inertgasstrom auf 200 °C erhöht. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur untersuchten wir die Katalysatoren erneut hinsichtlich ihrer Aktivitäten und Selektivitäten. Dieses Verfahren wurde bei 250 °C und 300 °C wiederholt. Um die 80 Katalysatoren bei den genannten vier Temperaturen zu untersuchen, benötigten wir etwa 3 h.

Heterogen katalysierte Reaktionen in porösen Katalysatorpartikeln verlaufen über einige Elementarschritte. Dazu zählen der Transport der Reaktanten zur externen Oberfläche des Partikels, die Diffusion ins Innere sowie die Adsorption am aktiven Zentrum und die Reaktion an dieser Stelle.<sup>[13]</sup> Anschließend desorbieren die Produkte vom aktiven Zentrum und werden durch die Poren in den Gasstrom transportiert. Die Temperatur beeinflußt jeden dieser Schritte unterschiedlich. Im allgemeinen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten an den aktiven Zentren sowie die Desorptionsgeschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen gegenüber den Produktbildungsgeschwindigkeiten dominant, was an deren höheren Aktivierungsenergien liegt. Höhere Temperaturen führen zu intrinsisch beträchtlich schnelleren Reaktions- und Desorptionsgeschwindigkeiten, erhöhen die Diffusionsgeschwindigkeiten aber weniger, so daß sich diese schließlich auf die Gesamtgeschwindigkeit auswirken. Diese

Veränderungen werden typischerweise an abnehmenden (scheinbaren) Aktivierungsenergien mit zunehmender Temperatur deutlich.<sup>[13]</sup> Anders formuliert heißt dies, daß Arrhenius-Auftragungen (In(Geschwindigkeit) gegen die reziproke Temperatur) nichtlinear verlaufen.

Um diese Merkmale beim vorliegenden Katalysatorsystem zu quantifizieren, wurden die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Benzolmengen nach Gleichung (1) analysiert.

$$\frac{d[I_{C_6H_6}]}{dt} = k_0 e(-E/RT) f(C) \quad (1)$$

Dabei ist  $I_{C_6H_6}$  die Intensität des Benzolsignals, das der Konzentration proportional ist.  $t$  ist die Zeit,  $k_0$  der präexponentielle Faktor,  $E$  die scheinbare (Gesamt)aktivierungsenergie und  $f(C)$  der von der Konzentration abhängende Teil des Geschwindigkeitsgesetzes, der in jeder denkbaren Form formuliert werden kann. Nimmt man eine differentielle Umsetzung des Cyclohexans an, kann diese Gleichung über den Katalysatorkörper integriert und das Ergebnis gemäß Gleichung(2) formuliert werden. Dabei ist  $\tau$  die Gesamtkontaktzeit am Katalysatorkörper, die bei jedem Mikroreaktor konstant ist.

$$\ln(I_{C_6H_6}) = \ln(k_0) - E/RT + \ln(f(C)) + \ln(\tau) \quad (2)$$

In Abbildung 6 sind die Logarithmen der Intensitäten der Benzolsignale der aktiveren Katalysatoren gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man erkennt, daß alle Katalysatoren ein nichtlineares Arrhenius-Verhalten aufweisen, was auf Veränderungen der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei zunehmenden Temperaturen hinweist. Interessant ist, daß die Bildung von Benzol an den aktiveren Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen anscheinend eine höhere Aktivierungsenergie aufweist als bei höheren, was auf die bei höheren Temperaturen zunehmende Bedeutung der Diffusionskontrolle hinweist. Es ist sicher auch möglich, daß die Desaktivierung der Katalysatoren zu diesem Ergebnis beigetragen hat. Da allerdings die Testphase nur 15 min bei jeder Temperatur betrug und die Experimente bei niedriger Tem-

peratur zuerst durchgeführt wurden, sollten Desaktivierungen selbst bei 300 °C keine signifikante Rolle gespielt haben. Beim aktivsten Katalysator (0.8 % Pt/0.1 % Pd/0.1 % In) lag die scheinbare Aktivierungsenergie im Temperaturintervall 150–200 °C bei etwa 7 kcal mol<sup>-1</sup>, im Temperaturbereich 250–300 °C nahm sie hingegen auf 5 kcal mol<sup>-1</sup> ab (siehe obere durchgezogene Linie in Abbildung 6).

Beim reinen Pt-Katalysator betrug dieser Wert im Temperaturbereich 150–200 °C etwa 6 kcal mol<sup>-1</sup> (untere durchgezogene Linie in Abbildung 6), und damit ist er kleiner als der bei Experimenten mit Festbettkatalysatoren bestimmte (9.6 kcal mol<sup>-1</sup>), bei denen Pt-Katalysatorkörnchen (40–65 mesh) verwendet wurden.<sup>[14]</sup> Allerdings sind diese Ergebnisse damit in Einklang, daß unsere Reaktionen wegen der verwendeten größeren Katalysatorkörper der Diffusionskontrolle stärker unterliegen und demnach geringe Aktivierungsenergien aufweisen.<sup>[13]</sup>

Interessant ist auch, daß die Aktivierungsenergien der weniger aktiven Katalysatoren im untersuchten Temperaturbereich mit zunehmenden Temperaturen ebenfalls ansteigen (Abbildung 6). Alle diese Katalysatoren waren In-reich, was ein bedeutendes Ergebnis hinsichtlich der Entwicklung technisch nutzbarer Katalysatoren sein dürfte.

Ein eingegangen am 22. Mai,

veränderte Fassung am 5. Juli 1999 [Z13457]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2794–2799

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse • Hochdurchsatz-Screening • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Mikroreaktoren

[1] Aktueller Aufsatz zum Thema „Kombinatorische Materialforschung und Katalyse“: B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494.

[2] a) X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738; b) G. Briceno, H. Chang, X.-D. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, *270*, 273.

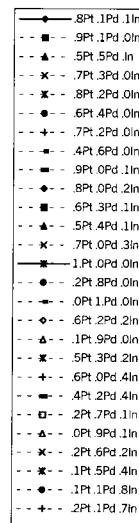
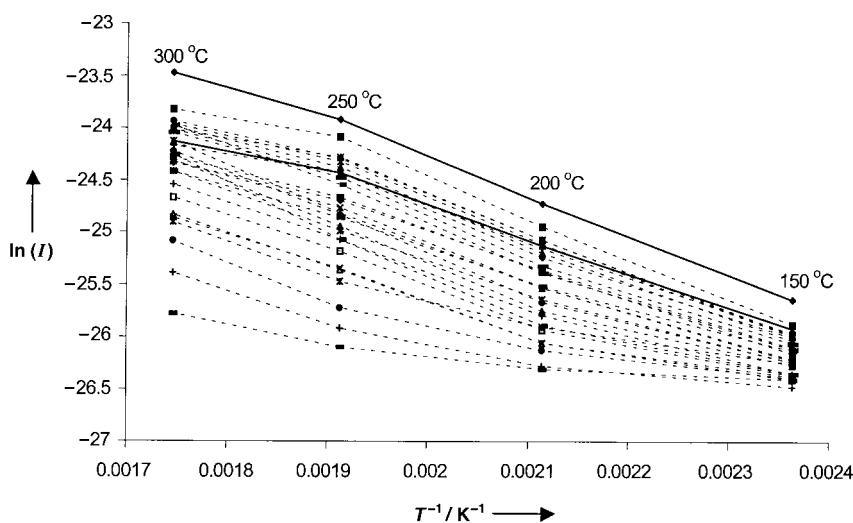


Abbildung 6. Arrhenius-Diagramme für ausgewählte Katalysatoren.

- [3] X.-D. Sun, C. Gao, J. Wang, X.-D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3353.  
 [4] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944.  
 [5] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1046.  
 [6] E. Reddington, A. Sapienza, E. Guraou, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735.  
 [7] S. Senkan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 791.  
 [8] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X.-D. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, *279*, 1712.  
 [9] P. Cong, R. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. McFarland, D. M. Poojary, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 483.  
 [10] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801.  
 [11] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267.  
 [12] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350.  
 [13] C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Boston, **1970**.  
 [14] K. Ahmed, H. M. Chowdhury, *Chem. Eng. J.* **1992**, *50*, 165.

Die von Senkan et al.<sup>[6]</sup> verwendete Resonanz-verstärkte Multiphotonenionisations-Spektroskopie (REMPI) ist im Prinzip eine gute Möglichkeit, auch die Selektivität zu analysieren. Allerdings fehlen in ihren Arbeiten Selektivitätsdaten, da lediglich Benzol detektiert wurde. Eine Quantifizierung ist nicht einfach, und die Analyse von komplexen Produktgemischen durch REMPI wird schwierig sein.

Weinberg und Mitarbeiter von Symyx Technologies nutzten eine Raster-Massenspektrometrie-Methode, um eine Bibliothek von Katalysatoren zu analysieren.<sup>[7]</sup> Mit diesem Verfahren ist es im Prinzip möglich, die Aktivität der Katalysatoren sowie ihre Selektivität zu messen, doch ist diese Technik bisher unter Bedingungen genutzt worden, die sich stark von konventionellen katalytischen Tests unterscheiden.

Die angesprochenen Techniken sind in einem frühen Entwicklungsstadium von Katalysatoren sehr wertvoll (Stage-I-Screening). Die vielversprechendsten Kandidaten müßten aber in einem weiteren Schritt näher untersucht werden, wobei dieser nächste Test stärker an die tatsächlichen Prozeßbedingungen angelehnt sein sollte (Stage-II-Screening). Solch ein abgestuftes Vorgehen bei der parallelisierten Entwicklung wird auch in der pharmazeutischen Industrie genutzt. Abgesehen davon, daß sich die bisher publizierten Untersuchungen auf ein Stage-I-Screening beschränken, ist bei den meisten Arbeiten ein weiteres Problem vorhanden: Gewöhnlich wird keine Validierung der Daten vorgenommen, z. B. findet weder eine Prüfung der Reproduzierbarkeit der Bibliothekssynthese noch eine Kontrolle der katalytischen Daten in konventionellen Reaktoren statt. Solche Informationen sind jedoch entscheidend für ein erfolgreiches Hochdurchsatz-Verfahren.

Wir stellen daher eine kombinierte Katalysatorsynthese und -prüfung vor, die a) nah an die konventionelle Katalysatorforschung angelehnt, aber parallelisiert ist und für die b) die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit aller Schritte sorgfältig überprüft worden ist. Die präsentierten Daten zeigen, daß die Katalysatorsynthese und -prüfung um eine bis zwei Größenordnungen beschleunigt werden kann, ohne wesentliche Informationen im Vergleich zum konventionellen Verfahren zu verlieren.

Als Testreaktion wurde die Untersuchung von verschiedenen Katalysatoren auf Goldbasis für die Oxidation von CO bei Raumtemperatur gewählt. Diese Katalysatoren wurden durch Haruta entdeckt,<sup>[8]</sup> die Synthese ist jedoch nur unvollständig beschrieben und schwierig zu reproduzieren. Aus diesem Grund sind zahlreiche Synthesen und Katalysatortests nötig, um die Synthesebedingungen für hochaktive Katalysatoren zu ermitteln. Das im folgenden beschriebene System wird für diesen Zweck in unserem Labor mittlerweile im Routinebetrieb eingesetzt.

Das Synthesesystem basiert auf einem Gilson-XL-232-Pipettierroboter. Es wurden verschiedene Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Katalysatoren durch Cofällung und Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durch Auffällung hergestellt, wobei die Konzentrationen und die pH-Werte während der Fällung, die Calcinierungstemperaturen und die verwendeten Trägermaterialien variiert wurden. Die Fällungs- und Cofällungsreaktionen wurden in 50-mL-Reagenzgläsern durchgeführt, die sich auf einem Schüttler befanden, um die entstehende Suspension in Schweben zu

## Parallele Synthese und Prüfung von Katalysatoren nah an konventionellen Testbedingungen\*\*

Christian Hoffmann, Anke Wolf und Ferdi Schüth\*

Professor Ewald Wicke zum 85. Geburtstag gewidmet

Hochdurchsatz-Methoden sind seit Jahren in der pharmazeutischen Industrie etabliert und erregen in letzter Zeit auch Interesse in der Materialforschung und der Katalyse.<sup>[1]</sup> Mehrere Arbeiten befassen sich mit der Präparation und der Prüfung von Katalysatoren unter Hochdurchsatz-Bedingungen. In der ersten Arbeit dazu wurde die IR-Thermographie genutzt, um eine Anordnung von 16 konventionell präparierten Katalysatorpellets in der H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Reaktion zu untersuchen.<sup>[2]</sup> Diese Methode wurde durch die von Maier und Mitarbeitern eingeführte Untergrundkorrektur beträchtlich verfeinert<sup>[3]</sup> und später auf Flüssigphasenreaktionen übertragen. Hierfür muß sichergestellt werden, daß die Katalysatorpartikel auf der Flüssigkeitsoberfläche treiben, um die thermische Abschirmung durch die Flüssigkeit zu vermeiden.<sup>[4, 5]</sup> Allerdings können mit diesen Verfahren keine Selektivitätsinformationen erhalten werden, die entscheidend für die meisten katalytischen Reaktionen von industriellem Interesse sind.

[\*] Prof. Dr. F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-2395  
E-mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Dieses Projekt wurde vom BMBF unter der Vertragsnummer FKZ 03 D 0068 A2 gefördert. Herrn B. Spliethoff danken wir für die TEM-Analysen, Herrn Dr. B. Matthiasch für die Elementaranalyse.