

**Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren
zur Spaltung von Methanol
in Wasserstoff und Kohlenmonoxid mittels
Hochdurchsatz-Methoden**

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der
Universität des Saarlandes

von

Torsten Weiß

Saarbrücken

2008

Tag des Kolloquiums:

11. Juli 2008

Dekan:

Prof. Dr. U. Müller

Berichterstatte:

Prof. Dr. W. F. Maier

Prof. Dr. E. Heinzle

Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. U. Kazmaier

Akademischer Beirat:

Dr. R. Kautenburger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2004 bis April 2008 angefertigt, und ich danke herzlich allen Personen, die ihren Teil dazu beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich:

Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für das stete Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und die großartige Unterstützung zu jeder Zeit, Prof. Dr. Elmar Heinzle für die freundliche Übernahme des Koreferates, Rudi Richter für seine Hilfe beim Aufbau der Reaktoren und die unzähligen kleinen Hilfestellungen, Heike Höltnen für ihre Geduld und Ausdauer bei allen Fragen und Problemen rund um GC und MS, Dr. Simone Sieg für die Verwendung ihrer MATLAB-Programme und die ein oder andere Kaffeepause, Dr. Michael Seyler nicht nur für viele anregende Diskussionen, Alexander Kolb, Dr. Michael Krämer, Dr. Daniela Rende, Michael Reiser und Dr.-Ing. Timm Schmidt für den Beweis, dass Kollegen auch echte Freunde sein können, Christof Thome und Stefan Sticher für die Oberflächenbestimmungen der Katalysatoren und mehr, Prof. Dr. Klaus Stöwe für die vorgenommenen XRD-Messungen, die Unterstützung bei deren Auswertung und seinen Einsatz für den technischen Zustand der Labore, Thomas Scherer und besonders Joachim Kriesamer für ihre unentbehrlichen Lösungen aller großen und kleinen elektrischen und vielfältigen mechanischen Probleme, Susanne Kern-Schumacher für ihre Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten, Prof. Dr. Uli Kazmaier, Saskia Hähn und Dr. Ralf Kautenburger für die schöne Zusammenarbeit bei den Pd-katalysierten Heck-Kupplungen, bei den übrigen Kollegen unserer Arbeitsgruppe (auch vergangener Tage) für ein tolles Betriebsklima, Prof. Dr.-Ing. Rolf Clasen für seinen Einsatz und meine Aufnahme im DFG-Graduiertenkolleg, Prof. Dr. Matthias Brunner für viele gute Ratschläge, Prof. Dr.-Ing. Klaus Kimmerle, der mir bei einigen Weichenstellungen eine Orientierungshilfe war, sowie alle Professoren, Lehrer, Kommilitonen und besonders alle Freunde, die mich auf meinem bisherigen Weg unterstützten. Aber ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, ohne die diese Arbeit niemals fertig gestellt worden wäre.

Inhalt

I. Einleitung.....	7
1. Kurzzusammenfassung	8
2. Summary.....	9
3. Einleitung.....	10
3.1. Methanolspaltung.....	10
3.1.1. Edelmetallhaltige Katalysatoren zur Methanolspaltung.....	15
3.1.2. Edelmetallfreie Katalysatoren zur Methanolspaltung	16
3.1.3. Mögliche Mechanismen der katalytischen Spaltung von Methanol.....	18
3.2. Hochdurchsatz und Kombinatorik in der Katalyse	20
3.2.1. Versuchsplanung	21
3.2.2. Hochdurchsatz-Synthese	24
3.2.3. Hochdurchsatz-Experimente in der Katalyse	25
3.2.4. Auswertung und Data-Mining.....	26
3.2.5. Konventionelle Tests	28
3.2.6. Charakterisierung der Katalysatoren	29
3.3. Der Sol-Gel-Prozess als Syntheseweg in der kombinatorischen Katalyse	29
II. Ergebnisse	33
4. Zielsetzung und Strategie	34
5. Überblick über die Versuchsaufbauten, Reaktionsbedingungen und Synthesen.....	35
5.1. Hochdurchsatzreaktor	35
5.2. Strömungsrohrreaktor	39
5.3. Reaktionsbedingungen.....	43
5.4. Synthese der Katalysatoren.....	43
6. Referenzsubstanz: BASF Methanol-Synthese-Katalysator	44
7. Primary Screening: Untersuchung bereits existierender Bibliotheken.....	45
8. Kombinatorische Entwicklung	46
8.1. Erste Katalysatorbibliothek.....	46
8.2. Visualisierung des Ergebnisses.....	46
8.3. Zweite Katalysatorbibliothek.....	49
9. Das System Cu-Ni-Zn	51
9.1. Ternärer Composition Spread	51
9.2. Ausschnitt aus ternärem Composition Spread	52
9.3. Untersuchung des Cu ₈₀ Ni ₁₅ Zn ₅ -Mischoxids im Strömungsrohrreaktor	55
9.4. Dotierung von Cu ₈₀ Ni ₁₅ Zn ₅	57
10. Neubeginn der kombinatorischen Schleife.....	59
10.1. Hochdiverse Bibliothek mit 50:50-Kombinationen.....	59
10.2. Optimierung durch binäre Composition Spreads.....	63
11. Untersuchungen im Strömungsrohrreaktor	68
11.1. Untersuchung der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur	68
11.2. Langzeitversuche	74
12. Optimierung der Synthese	77
12.1. Ethylenglykol-Route: Einfluss der Kalzinierungstemperatur	77

12.2.	Pentanon-Route	80
12.3.	Acetat-Route	81
12.4.	Zusammenfassung der Optimierung der Synthese	83
13.	Experimente zur Validierung der Hochdurchsatz-Versuchsaufbauten und Synthesen	83
13.1.	Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren	83
13.2.	Test einer einheitlich befüllten Bibliothek	85
13.3.	Vergleich zwischen manueller Synthese und Synthese mittels Roboter	86
13.4.	Konstanz und Eignung der Dosierungseinrichtungen	88
13.4.1.	Spritzenpumpe mit beheiztem Mikromischer	88
13.4.2.	Waschflasche	89
13.4.3.	Elektronische Dosier- und Verdampfeinheit	90
13.4.4.	Ergebnis	91
13.5.	Sample Time des Micro-GC am Hochdurchsatzreaktor	91
14.	La ₁₀₀ Fe ₉₅ Pd ₅ – ein Katalysator für organische Kupplungsreaktionen	92
III. Experimenteller Teil		93
15.	Versuchsaufbau im Detail	94
15.1.	Hochdurchsatz-Experiment	94
15.1.1.	Eduktdosierung	94
15.1.2.	Reaktor	96
15.1.3.	Steuerung	97
15.1.4.	Analyse	98
15.2.	Strömungsrohrreaktor	99
15.2.1.	Eduktdosierung	99
15.2.2.	Reaktor	100
15.2.3.	Steuerung	100
15.2.4.	Analyse	100
16.	Experimente	101
16.1.	Experimente im Hochdurchsatzreaktor	101
16.2.	Experimente im Strömungsrohrreaktor	102
17.	Synthesen	103
17.1.	Syntheserouten	103
17.1.1.	Ethylenglykol-Route	103
17.1.2.	Pentanon-Route	104
17.1.3.	Acetat-Route	105
17.2.	Synthesen mittels Pipettierroboter	105
17.3.	Synthesen für konventionelle Untersuchungen	106
18.	Charakterisierung der Katalysatoren	106
18.1.	Oberflächenbestimmung	106
18.2.	XRD-Untersuchungen	106
IV. Zusammenfassung und Ausblick		107
19.	Zusammenfassung	108
20.	Ausblick	111
V. Anhang und Verzeichnisse		113
21.	Belegungspläne der Katalysatorbibliotheken	114
21.1.	Bibliothek 1	115
21.2.	Bibliothek 2	117

21.3.	Bibliothek 3	119
21.4.	Bibliothek 4	121
21.5.	Bibliothek 5	123
21.6.	Bibliothek 6	124
21.7.	Bibliothek 7	127
22.	Verwendete Geräte	129
23.	Verwendete Chemikalien	129
24.	Liste der Abkürzungen und Symbole	130
25.	Verzeichnisse	131
25.1.	Abbildungsverzeichnis	131
25.2.	Tabellenverzeichnis	132
25.3.	Literaturverzeichnis	133

I. Einleitung

1. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren für die Spaltung von Methanol zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die einen möglichst geringen Gehalt an Edelmetallen aufweisen sollten. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurden in einem Teil der Synthesen und Experimente Hochdurchsatzmethoden verwendet. Neben der Roboter gestützten Sol-Gel-Synthese umfasste dies die Untersuchung von Katalysatorbibliotheken mittels orts aufgelöster Gaschromatographie, die es ermöglichte, in einem Experiment bis zu 207 verschiedene Substanzen auf ihre katalytische Aktivität zu testen. Unter Anwendung verschiedener kombinatorischer Strategien wurde zunächst ein sehr aktiver und stabiler Katalysator im ternären Cu-Ni-Zn-System entdeckt. Neben Umsätzen und Selektivitäten, die auf Niveau der eingesetzten Referenzsubstanz lagen, zeigte dieser auch eine ausgezeichnete Langzeitstabilität über einen Zeitraum von 18 Stunden, die die Referenz übertraf. Darüber hinaus wurden durch weitere Untersuchungen ein Ce-Ru- und ein Cr-Ru-Katalysator entwickelt, die jedoch im Langzeittest schlechter abschnitten.

2. Summary

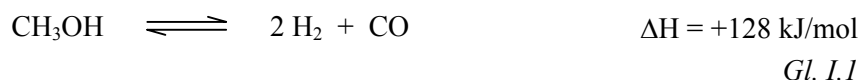
The topic of this thesis has been the development of new heterogeneous catalysts for the decomposition of methanol into hydrogen and carbon monoxide. As an important constraint here, the content of noble metals of the catalysts should be as low as possible. High-throughput-methods were applied in some of the syntheses and experiments to accelerate the development, as, for example, the use of liquid based sol-gel syntheses and the examination of catalyst libraries by spatial resolution gas chromatography. This screening technique allowed to test up to 207 different substances during one single experiment. Then, different combinatorial strategies were applied. First, these methods led to a highly active and stable catalyst in the ternary system of Cu-Ni-Zn, which showed high conversion and selectivity comparable to an industrial reference catalyst. Its activity during an 18 hour long term run was constant in contrast to the reference. Second, an additional approach starting from a broader variety of elements led to a Ce-Ru- and to a Cr-Ru-catalyst. Both of them were highly active in short term experiments, but lost their outstanding performances during long term runs.

3. Einleitung

3.1. Methanolspaltung

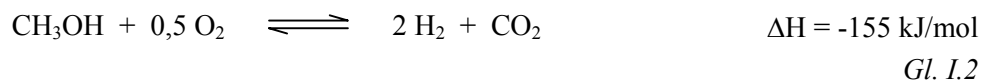
Die Spaltung von Methanol dient u. a. der Anwendung zur Wärmerückgewinnung in technischen Prozessen. ^[1] So kann Restwärme von 200°C und darüber zur Produktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid genutzt werden, wenn Methanol günstig zur Verfügung steht. ^[2] In diesem Fall kann es auch als Vor-Ort-Speicher für diese beiden Gase genutzt werden. ^[3] Des Weiteren findet diese Reaktion großes Interesse im Bereich methanolbetriebener Antriebsmaschinen, z. B. im Automobilsektor. ^[4, 5] Ein weiteres Einsatzfeld sind Brennstoffzellen, ^[6] insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellen, bei denen Methanol als leicht zu handhabender Träger der chemisch gebundenen Energie vor Ort oder sogar *in situ* in die katalytisch zu „verbrennenden“ Gase H₂ und CO umgewandelt werden kann. Dadurch könnten die technischen Probleme bei Transport und Lagerung des hier sonst üblichen Energieträgers Wasserstoff umgangen werden. Schließlich werden viele der Untersuchungen durchgeführt, um Informationen über Mechanismen und Katalysatoren für die Umkehrreaktion, die Methanol-Synthese, zu erlangen, die einen bedeutenden Schritt in der großtechnischen Synthese einer Vielzahl von Zwischen- und Endprodukten darstellt. Aufgrund der notwendigen hohen Reaktionstemperaturen und -drücke ist sie äußerst kostenintensiv, und darüber hinaus sind die bisher erzielten Umsätze niedrig bei gleichzeitiger Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Die Nachfrage nach besseren Katalysatoren, die bei mildereren Bedingungen höhere Ausbeuten erzielen, ist in diesem Bereich daher aus wirtschaftlichen Gründen besonders groß.

Bei der Spaltung oder Zersetzung ist neben Methanol kein weiterer Ausgangsstoff beteiligt. Jedes Molekül zerfällt stöchiometrisch in zwei Wasserstoffmoleküle und ein Kohlenmonoxidmolekül, dem sogenannten Synthesegas.

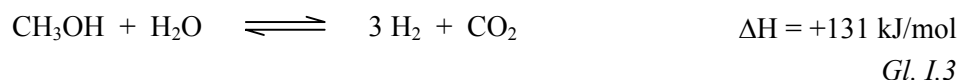


Daneben existieren drei weitere ähnliche Verfahrenswege zur Wasserstoffproduktion aus Methanol, die ebenfalls mit Übergangsmetallen bei Temperaturen <400°C katalysiert werden können und bereits seit der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts bekannt sind.^[1]

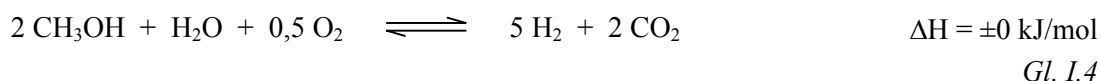
Wird Methanol unterstöchiometrisch mit Sauerstoff umgesetzt, so wird neben Wasserstoff auch Kohlendioxid produziert. Diese Partialoxidation verläuft exotherm:



Wird Sauerstoff aus Gl. I.2 durch Wasser ersetzt, welches bei Reaktionstemperatur dampfförmig vorliegt, so spricht man von Dampfreformierung. Das Verhältnis H_2/CO_2 ist hier größer als bei der Partialoxidation:



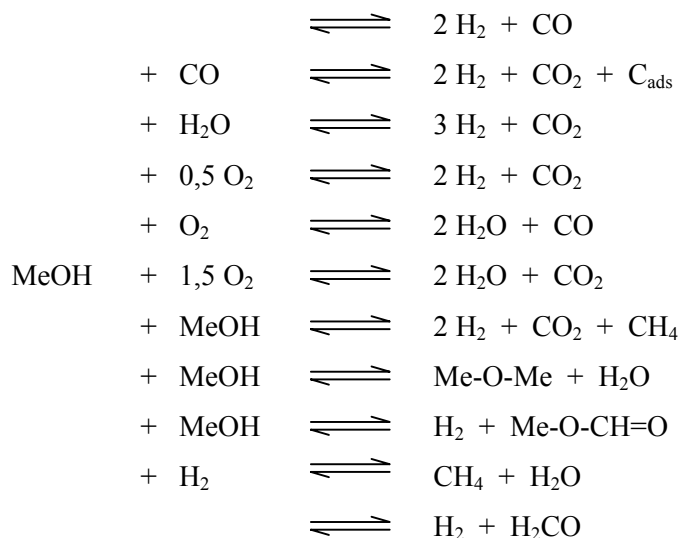
Die autotherme Reformierung verbindet Partialoxidation und Dampfreformierung. Je nach Zusammensetzung des Gemisches an Einsatzstoffen ist die freie Enthalpie dieser Reaktion ungefähr null, da die frei werdende Energie der partiellen Oxidation die Dampfreformierung speist. Großtechnisch erfolgen beide Teilprozesse oft in unterschiedlichen Zonen eines Reaktors, z. T. mit zwei verschiedenen Katalysatoren:



Es entsteht jedoch nur bei der Spaltung ohne weitere Edukte neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid (Gl. I.1). Die übrigen Verfahren produzieren bei der Verwendung von Alkohol als Ausgangsstoff stattdessen Wasserstoff und das energetisch wertlose Kohlendioxid. Lediglich beim Einsatz von Alkanen oder Kohle werden die Verfahren aus Gl. I.2-Gl. I.4 großtechnisch zur Produktion von Synthesegas verwendet. ^[7]

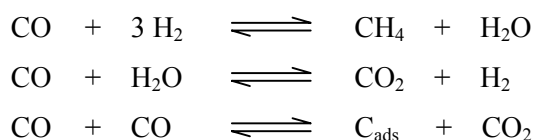
Gl. I.5 fasst die Methanolspaltung mit ihren möglichen Neben- und Folgereaktionen zusammen, welche am Katalysator in verschiedenen Kombinationen auftreten und somit ein vielfältiges Produktspektrum generieren können. ^[8, 9] So ist u. a. die Bildung von Wasser, Kohlendioxid, Methan, Dimethylether, Formaldehyd und Methylformiat möglich. Dabei mitwirkender Sauerstoff kann in geschlossenen Reaktoren in Spuren durch Verunreinigungen des Eduktes bzw. des inerten Trägergases oder in offenen Reaktoren durch die umgebende Atmosphäre zum Katalysator gelangen. Bei oxidischen oder Mischoxid-Katalysatoren ist unter reduzierenden Bedingungen auch ein Herauslösen des Gittersauerstoffs aus dem Katalysatorkorn eine mögliche Quelle. Dies kann den Katalysator verändern und zu dessen Deaktivierung führen. Besonders Übergangsmetalloxide, deren Metallionen leicht ihre Oxidationsstufe verändern können, zeigen ein solches Verhalten. Können die freien Sauerstoffgitterplätze unter oxidierenden Bedin-

gungen wieder aufgefüllt werden, so spricht man von Sauerstoff-Speicher-Kapazität (OSC, Oxygen Storage Capacity). Im Falle von $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ wird dies z. B. in der Abgaskatalyse genutzt. ^[10]



Gl. I.5

Da auch die Produkte zueinander im Gleichgewicht stehen, sind außerdem die Methanisierungs-, Wassergas-Shift- und Boudouard-Reaktion als Nebenreaktionen möglich, welche ebenfalls Methan, Wasser, Kohlendioxid und auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Kohlenstoff (C_{ads}) bilden können, siehe Gl. I.6. Letzterer kann die aktiven Zentren des Katalysators blockieren, wenn aufgrund starker Bindung keine Desorption erfolgt. Diese Verringerung der Anzahl zur Verfügung stehender aktiver Zentren kann zur Deaktivierung des Katalysators führen. Durch eine anschließende Behandlung in oxidierender Atmosphäre kann der Kohlenstoff gegebenenfalls in Form von CO oder CO_2 wieder entfernt werden. Ist der Katalysator auf diese Weise regenerierbar, würde er in technischen Anwendungen in Zyklen betrieben werden, sodass zwei oder mehr Reaktoren im Wechsel im Regenerier- und Reaktionszyklus arbeiten und damit eine kontinuierliche Produktion ermöglichen.



Gl. I.6

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen thermodynamische Gleichgewichte der Methanolspaltung, die mit der Software equiTherm ^a berechnet wurden. In Abb. I.1 ist die

^a equiTherm 3.02, VCH Wissenschaftliche Software, VCH Verlagsgesellschaft mbH

temperaturabhängige Lage des Gleichgewichts der Methanolspaltung ohne Berücksichtigung der möglichen Nebenreaktionen (d. h. H_2 und CO als einzige Produkte) dargestellt. Man erkennt, dass bei ca. 410 K die Gleichgewichtskonstante $K=1$ ist, d. h. erst oberhalb dieser Temperatur ist mit einer nennenswerten Bildung von H_2 und CO zu rechnen, da unterhalb das Gleichgewicht auf der Seite des Eduktes liegt. Wie für eine endotherme Reaktion zu erwarten, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zunehmend auf die Produktseite.

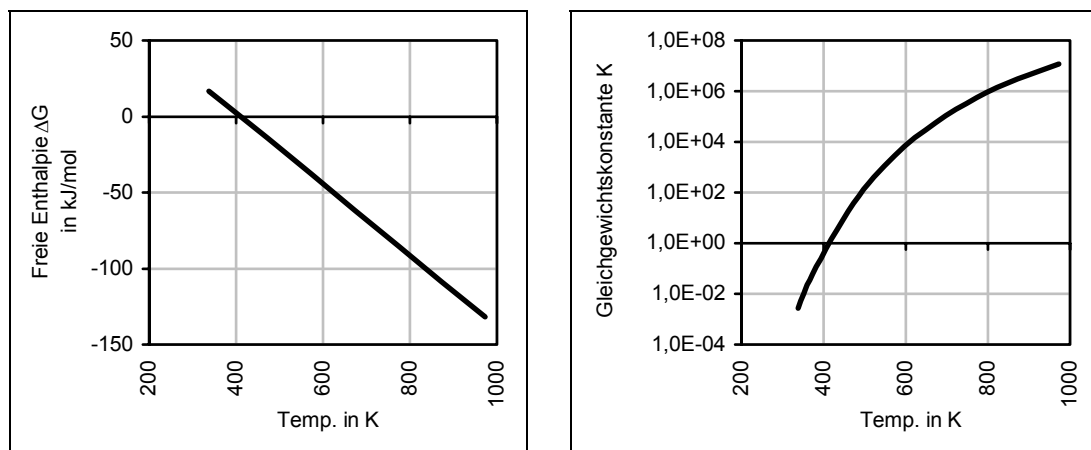


Abb. I.1: Gleichgewichtslage der Methanolspaltung ohne Nebenreaktionen

Berechnete freie Enthalpie (oder Gibbs-Energie) ΔG und berechnete Gleichgewichtskonstante K der Reaktion nach Gl. I.1 in Abhängigkeit der Temperatur. Bei ca. 410 K ($=137^\circ\text{C}$) ist die Gleichgewichtskonstante $K=1$. Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zur Seite von H_2 und CO .

Berücksichtigt man Nebenreaktionen, die Methanol außer zu H_2 und CO auch zu CO_2 , H_2O und CH_4 umwandeln, so verändert sich das Gleichgewicht signifikant, wie Abb. I.2 darstellt. Der Graph der freien Enthalpie (auch Gibbs-Energie genannt) bildet zwei Halbgeraden. Bis 910 K wird die Methanolspaltung von exothermen Nebenreaktionen dominiert, deren Produkte H_2O , CO_2 und CH_4 sind (siehe Abb. I.3). Die Gleichgewichtskonstante sinkt entsprechend bis zu diesem Punkt. Ab 910 K herrscht die endotherme Spaltung in H_2 und CO vor, was durch den Knick der Kurve der freien Enthalpie, die ansteigende Gleichgewichtskonstante und die Produktverteilung (50 % H_2 im Produktspektrum) belegt wird.

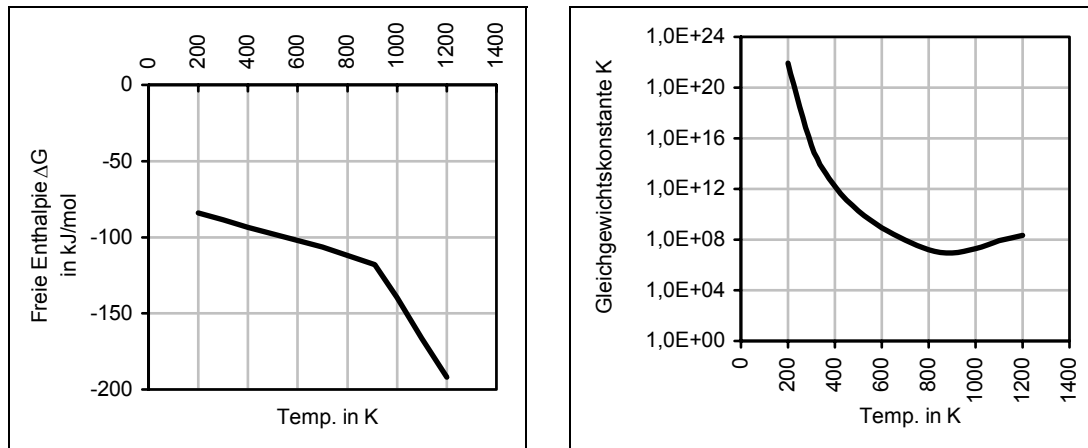


Abb. I.2: Gleichgewichtslage der Methanolsplaltung mit Berücksichtigung von Nebenprodukten
Berechnete freie Enthalpie ΔG und berechnete Gleichgewichtskonstante K in Abhängigkeit der Temperatur. Neben H_2 und CO wurden H_2O , CO_2 und CH_4 in die Rechnung mit einbezogen (mit Methanol als einzigem Edukt).

Diese theoretischen Überlegungen zeigen, dass das gewünschte Produkt Synthesegas erst bei sehr hohen Temperaturen thermodynamisch stabil ist und in signifikanter Menge gebildet werden kann. Ein praktisch einsetzbarer Katalysator muss demnach bei niedrigen Temperaturen selektiv die Bildung der Nebenprodukte hemmen und die Spaltung des Methanols zu H_2 und CO katalysieren.

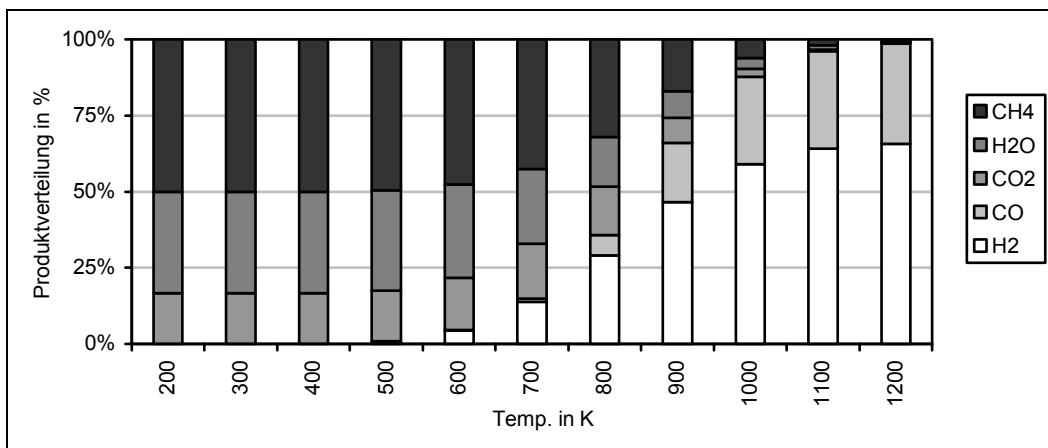


Abb. I.3: Theoretische Produktverteilung der Methanolsplaltung
Berechnete theoretische Verteilung der Produkte H_2 und CO einschließlich der Nebenprodukte CO_2 , H_2O und CH_4 bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts bei der jeweiligen Temperatur.

3.1.1. Edelmetallhaltige Katalysatoren zur Methanolspaltung

In der Literatur wurde über verschiedene Katalysatoren für die Methanolspaltung berichtet, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können: edelmetallhaltige und edelmetallfreie Substanzen. Im ersten Fall konzentriert sich die Forschung besonders auf Pt und Pd. Sehr detaillierte Aktivitätsstudien von Pt-Katalysatoren finden sich bei Imamura et al.,^[6] bei deren Arbeiten im Strömungsrohrreaktor sich Pt als aktivste Edelmetallkomponente vor Pd und Rh und CeO₂ als bestes von verschiedenen Trägermaterialien erwies. Mit 1 Gew% Pt auf CeO₂ konnten bei 240°C und einem GHSV-Wert^b von 4200 h⁻¹ über mehrere Stunden fast 100 % Umsatz und 100 % bzw. 91 % Selektivität für H₂ bzw. CO erzielt werden. Bei höheren Temperaturen verschlechterten sich die Selektivitäten, da zunehmend CH₄ und CO₂ entstanden. Brown et al.^[11] verwendeten Pt-Katalysatoren auf Al₂O₃ und mit Ce dotiertes Al₂O₃. In ihren Untersuchungen traten jedoch selbst bei Temperaturen über 350°C nur geringe Mengen CH₄ auf, sodass die Selektivitäten für H₂ und CO stets deutlich über 95 % lagen. Bei 315°C und darüber konnten sie annähernd 100 % Umsatz feststellen.

Usami et al.^[4, 12] untersuchten Katalysatoren mit 5-35 Gew% Pd unter Verwendung der Oxide von Ce, Fe, Pr, Si, Ti, Zn und Zr als Trägersubstanzen. Der größte Methanolumsatz (98 %) konnte mit ZrO₂ und 20-25 Gew% Pd bei 300°C erzielt werden. Wurde die Temperatur auf 200°C gesenkt, so lag der maximale Umsatz nur noch bei 20 %. Auch bei diesen Untersuchungen wurden ab 250°C zunehmend CO₂ und CH₄ gebildet. Dadurch verschlechterten sich die Selektivitäten von 100 % und 98 % bei 200°C auf je ca. 90 % für H₂ und CO. Shen und Matsumura^[13] untersuchten daran anknüpfend die Rolle des Trägermaterials und der Synthesemethode anhand von 3 Gew% Pd auf CeO₂ und erreichten 45 % Umsatz bei 220°C. Die Synthesemethode hatte dabei signifikanten Einfluss auf die Aktivität. Sie griffen ihre Ergebnisse in^[14] auf und verglichen sie mit Resultaten der Methanolsynthese. Sun et al.^[15] (aufbauend auf Arbeiten von Yang et al.^[16]) konnten durch Dotierung mit Lanthan in unterschiedlichen Konzentrationen mit nur 2 Gew% Pd auf CeO₂ bei 275°C nahezu 100 % Methanolumsatz erreichen, was in ihren Untersuchungen einer Temperatursenkung von 40°C gegenüber dem undotierten Pd/CeO₂-Katalysator entsprach. Die Selektivitäten bewegten sich dabei zwischen 80 % und 90 %. Liu et al.^[17] untersuchten 17 Gew% Pd auf CeO₂ und ZrO₂. Sie erzielten den größten Umsatz (51 % bei 200°C) mit Ce₈₀Zr₂₀ als Träger, wobei sie die Ursache in der

^b GHSV: Gas Hourly Space Velocity, siehe Abkürzungen im Anhang, Kap. 24

größeren Oberfläche im Vergleich zu den beiden reinen Oxiden vermuteten. In ^[18] gaben Shishido et al. 100 % Selektivität für H₂ und CO bei Umsätzen von bis zu 27 % bei 200°C bis 300°C als Ergebnis ihrer Arbeiten an. Sie verwendeten Pd geträgert auf Mg-Al-Verbindungen mit Oberflächen von ca. 200 m²/g. Dies war somit konform mit anderen Arbeiten, bei denen eine ausgeprägte Bildung von Nebenprodukten erst bei höheren Umsätzen erfolgte. Kapoor et al. ^[19] untersuchten die Auswirkung der Zugabe von Au, Ir und Rh zu Pd/CeO₂, wobei lediglich Au die Aktivität verbessern konnte. Mit 3 Gew% Au und 5 Gew% Pd konnten sie bei 180°C den Umsatz im Vergleich zum Au-freien Katalysator auf 40 % verdoppeln. In Abwesenheit von Pd zeigte der Au/CeO₂-Katalysator keine Aktivität.

Bei einer weiteren Gruppe von edelmetallhaltigen Katalysatoren dient Kohlenstoff als Trägermaterial. So adsorbierten Ubago-Pérez et al. ^[20] Pt-Salze auf Aktivkohle und untersuchten deren katalytische Aktivität im Bereich von 150-215°C. Es konnten ca. 60 % Umsatz und keine Nebenprodukte beobachtet werden. Tsoncheva et al. ^[21] imprägnierten Aktivkohle mit einer Oberfläche von 900 m²/g mit verschiedenen Konzentrationen von Cu- und Re-Salzen. Diese zeigten erst ab 250°C signifikante Aktivität mit einem Maximum ab 350°C. Dabei entstanden als Nebenprodukte maximal 2 % Methylformiat und 8 % Methan bei nahezu 100 % Umsatz. Am gleichen Institut wurde Aktivkohle mit Fe und Ru imprägniert. ^[22] Bei Temperaturen oberhalb 350°C konnten damit Umsätze über 95 % erzielt werden, wobei der lediglich mit Fe imprägnierte Katalysator über 60 % CH₄ bildete. Die übrigen Substanzen zeigten Selektivitäten für H₂ und CO von über 95 %. Die selbe Forschungsgruppe untersuchte auch Mn und Re auf Aktivkohle. ^[23] Hier waren Mischungen beider Metalle aktiver als die Einzelkomponenten und erreichten ab 350°C ähnliche Umsätze und Selektivitäten wie in der zuvor genannten Arbeit. Die Katalysatoren deaktivierten rasch, sodass die Umsätze nach drei Stunden z. T. nur noch 30 % betrugen.

3.1.2. Edelmetallfreie Katalysatoren zur Methanolspaltung

Unter den Katalysatoren ohne Edelmetallkomponente sind Cu-Katalysatoren die am meisten untersuchten, da Verbindungen aus Cu und Zn seit langem für die industrielle Synthese von Methanol verwendet werden. So fand Cheng ^[24] Cu₃₀Zn₇₀ als aktivste Substanz in diesem binären System und erzielte 90 % Umsatz und 80 % CO-Selektivität bei 300°C. Es trat jedoch eine rasche Deaktivierung ein, sodass nach acht Stunden nur

noch 25 % des Methanols umgesetzt wurden. Eine Dotierung mit 10 % Cr lieferte ähnliche Ergebnisse. Als Grund für den Verlust der Aktivität sah er die Reduktion des Zn und dessen anschließende Diffusion in das Cu-Kristallgitter sowie Kohlenstoffabscheidung auf der Oberfläche und damit den Verlust aktiver Zentren an. Er berichtete außerdem, ^[3] dass bei diesen Katalysatoren eine Regenerierung durch Oxidation mit Sauerstoff und anschließende Reduktion mit Wasserstoff möglich sei und die Aktivität weitestgehend wieder hergestellt werden könne. Cheng et al. ^[25] untersuchten auch die Auswirkung der Zugabe von CO₂ zum Methanol-Eduktstrom. Dadurch konnte die Kohlenstoffabscheidung verringert und somit die Langzeitstabilität verbessert werden. In einer weiteren Versuchsreihe entfiel die Zn-Komponente, und es kamen Dotierungen mit bis zu 13 % der Elemente Ba, Mg, Si und Sr hinzu. Damit wurden nahezu identische Umsätze und Selektivitäten erreicht, jedoch blieb die zuvor festgestellte schnelle Deaktivierung aus. Seine Schlussfolgerung war, dass Zink zwar zur Methanolsynthese nicht jedoch für dessen Spaltung notwendig sei und durch seine Substitution eine bessere Langzeitstabilität erreicht werden könne. Durch Fortsetzung dieser Arbeiten stellten Cheng et al. ^[26] fest, dass die Dotierung von Cu-Cr-Mn-Katalysatoren mit Alkalimetallen wie Li, Na und K die Selektivität erhöhen und die Bildung von Methylformiat verringern konnte.

Zu ähnlichen Resultaten kamen Clement et al. ^[27] bei ihren Untersuchungen von auf SiO₂ geträgerten Cu-Katalysatoren. Bei 150°C erreichten diese bis zu 40 % Umsatz, während die gleichen Substanzen dotiert mit ZnO z. T. nur 15 % Umsatz bei identischen Bedingungen erzielten. Idem und Bakhshi ^[28] synthetisierten Cu-Al-Katalysatoren mit vier verschiedenen Zusammensetzungen und jeweils 3 unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen mit anschließender Reduktion. Diese wurden mit zwei Methanolkonzentrationen im Bereich von 170-250°C getestet. Die Umsätze verhielten sich proportional zur Reaktionstemperatur sowie zur Kalzinierungstemperatur. Sie stiegen auch mit zunehmendem Cu-Anteil und erreichten mit 27,8 Gew% Cu bei 250°C 88 % Umsatz. Im Produktspektrum fanden sich jedoch bis zu 8 % Methan und Dimethylether und besonders bei niedrigen Reaktionstemperaturen bis zu 45 % Methylformiat.

Deutlich weniger gut untersucht sind Katalysatoren basierend auf Ni. Matsumura et al. ^[2] testeten SiO₂ imprägniert mit Ni und Pt. Bei 250°C wurden mit dem Ni-Katalysator 57 % Umsatz und 97 % CO-Selektivität erzielt. Wurde dieser Katalysator mit bis zu 4 Gew% Pt dotiert, stieg der Umsatz bei gleich bleibender Selektivität auf maximal 95 %. 2 Gew% Pt auf SiO₂ ohne Ni zeigten dagegen kaum Aktivität. Daran

anknüpfend untersuchten Matsumura et al. ^[29] mit Ni imprägnierte Gläser mit unterschiedlichen Porendurchmessern bei 200°C. Damit erzielten sie jedoch weniger als 10 % Umsatz. In ^[30] verglich die gleiche Forschungsgruppe die Aktivität von Ni-imprägniertem SiO₂ und mittels Sol-Gel-Route hergestellten Ni-Si-Katalysatoren. Bei 250°C erreichten die Sol-Gel-Katalysatoren maximal 64 % Umsatz, während die anderen bei gleicher Zusammensetzung rund 20 % weniger Methanol umwandelten. Die Selektivitäten sowie die spezifischen Oberflächen unterschieden sich dabei nur geringfügig.

Vereinzelt wird über weitere edelmetallfreie Substanzen in der Forschung nach Katalysatoren für die Methanolspaltung berichtet. So untersuchten Wang et al. ^[31] stöchiometrisches und reduziertes SrTiO₃ mittels temperaturprogrammierter Desorption, XPS und Dichtefunktional-Rechnungen. Die reduzierte und dadurch mit Gitterdefekten versehene Oberfläche war reaktiver für die Spaltung von Methanol und lieferte hauptsächlich H₂, CO und CH₄ als Produkte. Dabei wurde ein Teil der reduzierten Ti³⁺-Ionen durch den im Methanol enthaltenen Sauerstoff wieder oxidiert.

Tsoncheva et al. ^[32] erforschten die Eignung mit Fe imprägnierter mikroporöser Silizium- und Kohlenstoffverbindungen für die Methanolspaltung. Diese verfügten über sehr große Oberflächen zwischen 500 und 1200 m²/g und erreichten oberhalb 450°C Umsätze zwischen 80 % und 95 %. Das Hauptprodukt neben H₂ war bei den Siliziumverbindungen CO, während die Kohlenstoffverbindungen bis zu 80 % CH₄ bildeten.

Imai et al. ^[33] gehörten zu den ersten, die Metalllegierungen für die Spaltung von Methanol einsetzten, und testeten Legierungen aus Ti, Ni und Cu zusammen mit Fe, Mn, Mg, Ca, La und Al im Bereich 150-350°C. Die erzielten Umsätze waren gering und blieben unter 10 %. Neben H₂ und CO war Formaldehyd das Hauptprodukt. Metalllegierungen fanden später nicht annähernd so viel Beachtung wie oxidische Katalysatoren.

3.1.3. Mögliche Mechanismen der katalytischen Spaltung von Methanol

In der Literatur wurden verschiedene, sich ähnelnde Mechanismen für die katalytische Spaltung von Methanol vorgeschlagen. Cao et al. ^[34] untersuchten den Mechanismus auf Pt-Oberflächen mittels experimentellen und computergestützten Methoden und fanden bei der dissoziativen Adsorption des Methanols zwei unterschiedliche Wege.

Abb. I.4 zeigt diesen Mechanismus mit den adsorbierten Zwischenstufen, wobei abgespaltene und desorbierte Wasserstoffatome nicht dargestellt sind.

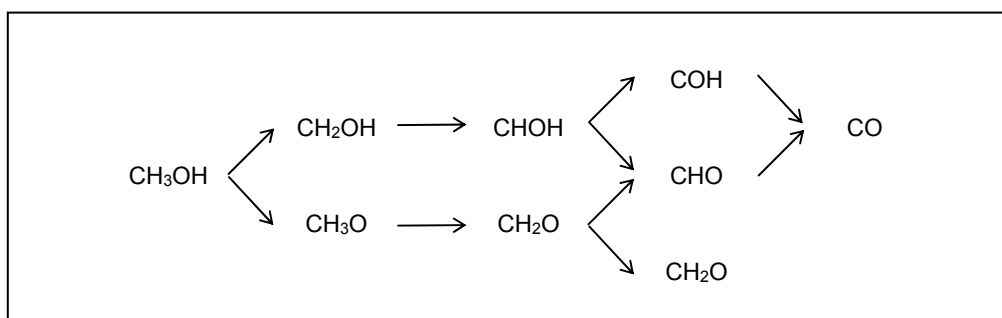


Abb. I.4: Von Cao vorgeschlagener Mechanismus der Methanolsplaltung auf Platinoberflächen
Darstellung der adsorbierten Spezies ohne die abgespaltenen und desorbierten Wasserstoffatome.

Für die katalytische Methanolsplaltung auf Pd-Oberflächen wurde ein Ablauf aus drei Schritten postuliert,^[1, 35] der zunächst die dissoziative Adsorption der Methanolmoleküle und somit die Bildung von an der Oberfläche gebundenen Methoxy-Spezies vorsah. Diese zerfielen zu adsorbiertem CO und H₂, was vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellte und leicht zur Bildung von Methylformiat als Nebenprodukt führen konnte. Die anschließende Desorption komplettierte die Spaltung zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Wang et al.^[36] führten detaillierte Berechnungen zu möglichen Reaktionsabläufen auf Ni-Oberflächen durch. Auch sie gingen von der dissoziativen Bildung von Methoxy-Spezies aus. Durch schrittweise Abspaltung und anschließende Desorption der Wasserstoffatome bildete sich H₂. Das zurückbleibende adsorbierte CO konnte noch einmal gespalten werden, was zu auf der Oberfläche adsorbiertem Kohlenstoff führte. Wurde dieser nicht durch Folgereaktionen entfernt, kam es zur Deaktivierung des Katalysators. Das verbleibende Sauerstoffatom konnte leicht mit anderen gasförmigen CO-Molekülen reagieren und Kohlendioxid bilden. Demnach ähnelte dieser Mechanismus dem für Pd-Oberflächen.

Fisher und Bell^[37] untersuchten die Mechanismen auf Cu und Cu/ZrO, jeweils geträgert auf SiO₂, mittels *in situ* Infrarot-Spektroskopie und temperaturprogrammierten Methoden. Ihr vorgeschlagener Mechanismus auf Cu bestand im ersten Schritt aus der Adsorption des Methanols an Oberflächen-Sauerstoffatomen (resultierend aus unvollständiger Reduktion oder nicht restloser Produktdesorption) unter Abspaltung von H₂O und Bildung von adsorbierten Methoxy-Spezies. Es folgte die stufenweise Abspaltung

einzelner Wasserstoffatome, was zur Bildung von Formaldehyd, Kohlendioxid und Methylformiat auf der Oberfläche und deren anschließender Desorption führte. Der größte Teil reagierte jedoch weiter zu H_2 und CO. Auf der Cu/ZrO-Oberfläche fand eine ähnliche schrittweise Wasserstoff-Abspaltung statt, wobei die Reste des Methanols am Zr und die abgetrennten H-Atome am Cu adsorbiert waren. Von ersterem erfolgte schließlich die Desorption des CO und von letzterem die des H_2 . Dabei traten temperaturabhängig CO_2 und Formaldehyd als Nebenprodukte auf.

Vereinfachend kann somit zusammengefasst werden, dass höchstwahrscheinlich die dissoziative Adsorption unter Bildung einer Methoxy-Spezies unabhängig von der Natur der Metalloberfläche stattfindet. Bei der anschließenden schrittweisen Abspaltung der Wasserstoffatome kann es zur Bildung und Desorption verschiedener unerwünschter Nebenprodukte kommen, was von Temperatur, Metall und evtl. weiteren Parametern abhängig ist. Die abschließende Desorption von H_2 und CO versetzt den Katalysator im Idealfall wieder in seinen Ausgangszustand.

3.2. Hochdurchsatz und Kombinatorik in der Katalyse

Unter kombinatorischer Chemie mit Verwendung von Hochdurchsatz-Methoden versteht man die schnelle (quasi-)parallele Durchführung einer Vielzahl von Einzelexperimenten in einem Versuch unter Anwendung intelligenter Entwicklungsstrategien, die Elemente verschiedener Parameterräume miteinander kombinieren. Obwohl diese Methodik bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts Anwendung fand (Mitasch bei der Entwicklung eines Katalysators zur Ammoniaksynthese, 1909), wurde sie erst 1970 zum Gegenstand der Wissenschaft. Hanak postulierte, dass die übliche Vorgehensweise, eine Probe nach der anderen zu synthetisieren und anschließend zu charakterisieren, nicht nur zu viel Zeit und Geld verschlingen sondern auch hochqualifiziertes Personal in Routinarbeiten binden würde, welches so sein Potential nicht ausschöpfen könne. Durch die Verarbeitung vieler Proben zur gleichen Zeit könne die Materialentwicklung dagegen signifikant beschleunigt werden.^[38] Seine Arbeiten wurden zunächst ignoriert, bevor sich in den 1990er Jahren die kombinatorische Hochdurchsatz-Forschung neben der konventionellen Vorgehensweise etablieren konnte.^[39] Besonders die Arbeiten von Schultz et al.^[40] und der Firma Symyx^[41] waren entscheidende Meilensteine.^[42] Von Beginn an wurde als Nachteil diskutiert, dass mit zunehmender Probenzahl pro Experi-

ment die Qualität der Ergebnisse abnimmt und dies zu Falsch-Negativa oder Falsch-Positiva führen kann.

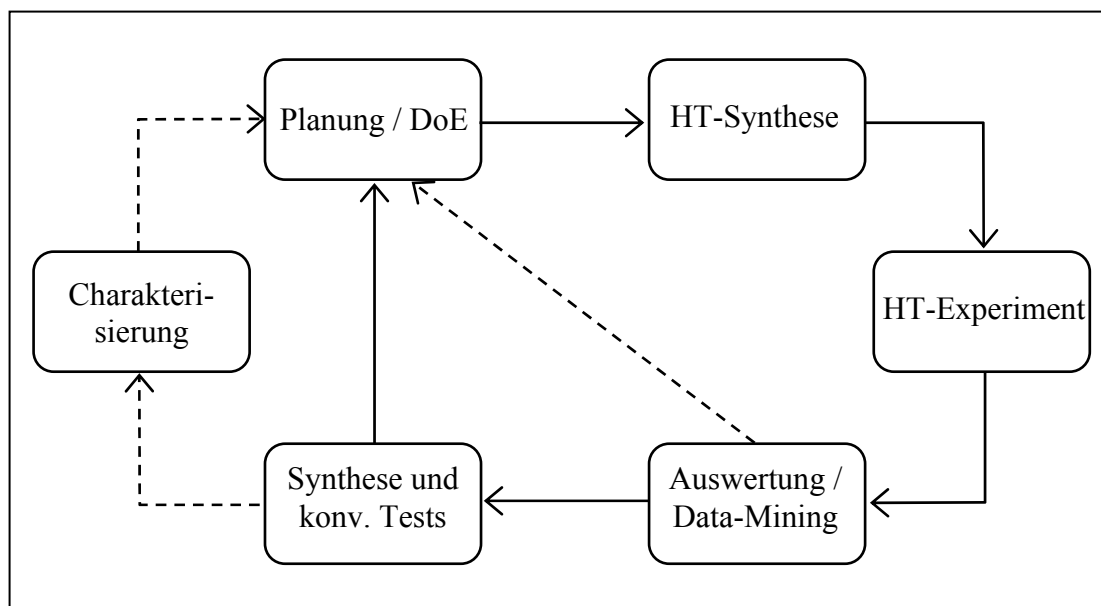


Abb. I.5: Die kombinatorische Schleife

Vorgehensweise bei der kombinatorischen Katalysatorentwicklung mit den Schritten Planung bzw. Design of Experiment, High-Throughput-Synthese und –Experiment, Auswertung der Ergebnisse, Tests im konventionellen Maßstab und optional Charakterisierung der Katalysatoren.

Abb. I.5 zeigt die Vorgehensweise, die bei der kombinatorischen Katalysatorentwicklung zur Anwendung kommt. Da dies oft ein iterativer Vorgang ist, spricht man von der kombinatorischen Schleife, deren einzelne Elemente in den nachfolgenden Unterkapiteln näher erläutert werden. Diese kombinatorische Schleife wird wiederholt durchlaufen bis gewisse Abbruchkriterien erfüllt sind. Dies kann durch das Erreichen des gesetzten Entwicklungsziels erfüllt werden, etwa höhere Umsätze als die eines Referenzsystems, verbesserte Selektivität, Senkung der notwendigen Reaktionstemperatur oder des -druckes, optimierte Langzeitstabilität etc. Auch wenn dieses Ziel nicht erreicht wird, kann ein Abbruch erforderlich sein, wenn z. B. der erwartete Aufwand für eine weitere Optimierung nicht vertretbar ist.

3.2.1. Versuchsplanung

Die kombinatorische Katalysatorentwicklung beginnt mit dem Design of Experiment (DoE), der Planung der auszuführenden Versuche (siehe Abb. I.5). Hier steht die Varia-

tion der verschiedenen Parameter wie z. B. chemische Zusammensetzung, Synthesewege, Reaktionstemperaturen, Layout der Hochdurchsatz-Bibliotheken etc. im Vordergrund. Dabei gilt es zu bestimmen, welche Informationen aus den durchzuführenden Experimenten gewonnen werden sollen und welche Versuche nötig sind, um diese mit möglichst geringem Aufwand zu erhalten. Dies geschieht vor dem Hintergrund meist begrenzter Ressourcen (Budget, Nutzung der Laboreinrichtungen) und nur beschränkt zur Verfügung stehender Entwicklungszeit. Letztlich gilt es, einen Kompromiss zwischen der Anzahl an maximal möglichen und minimal notwendigen Experimenten zu finden. Neben der persönlichen Erfahrung und Intuition des Wissenschaftlers fließen in der Literatur zusammengefasstes Wissen sowie Erkenntnisse aus vorangegangenen Experimenten in die Versuchsplanung mit ein.

In der Literatur sind dazu verschiedene Strategien bekannt.^[43] Besteht das Katalysatorsystem nur aus wenigen Komponenten, so kann mit Gradientenbibliotheken gearbeitet werden, bei denen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten schrittweise oder kontinuierlich verändert werden. Diese sogenannten Composition Spreads^[38, 44] mit 2, 3 oder mehr Dimensionen können diskret mit definierten Schrittweiten (z. B. Pulverbibliotheken) oder kontinuierlich (etwa bei Schichtbibliotheken) vorliegen. Entscheidend für das Ergebnis können die Grenzen und die Schrittweite des Gitters sein, mit dem der Suchraum abgerastert wird. Meist werden die Intervalle äquidistant gewählt, z. T. werden die Schrittweiten bei niedrigen Konzentrationen verkleinert, da oftmals Spuren eines Dotierelementes größeren Einfluss nehmen als Konzentrationen >10 mol%. So verwendeten z. B. Senkan et al.^[45] einen ternären Composition Spread der Elemente Pt, Pd und In für die Entwicklung von Katalysatoren zur Dehydrierung von Cyclohexan. Cong et al.^[46] untersuchten die diskrete Variation des Gehalts der Edelmetalle Rh, Pd und Pt zur CO-Oxidation, wobei sie den Bereich von 0 bis 100 % in 15 Schritte unterteilten. Von Sieg^[47] wurde ein kompletter Composition Spread aus fünf Elementen (Co, Cr, Ni, Mn, Te) in 10 %-Schritten synthetisiert und auf katalytische Aktivität hinsichtlich Propen-Partialoxidation untersucht.

Eine andere Vorgehensweise nutzt die „Split-Pool“-Strategie, die hauptsächlich in der Enzymkatalyse und Peptidsynthese angewandt wird. Auf kleinen Kügelchen können über Linker oder durch Imprägnierung Sequenzen verschiedener Komponenten synthetisiert werden (z. B. Abfolgen von Aminosäuren auf Aluminiumoxid). Eine große Menge Kügelchen wird in mehrere Gruppen aufgeteilt, und jede Gruppe wird einem Syntheseschritt unterzogen. Danach wird die Gesamtheit der Kügelchen vereint und zufällig

erneut in mehrere Gruppen geteilt mit anschließendem zweiten Syntheseschritt. Durch diese sukzessive Vorgehensweise erhält man eine zufällige Population, in der die möglichen Kombinationen der verschiedenen Komponenten vertreten sind. ^[48-50]

Eine weitere kombinatorische Methode ist die „Representational Strategy“. ^[51] Am Beispiel eines Katalysators mit n Parametern wird im ersten Schritt Parameter 1 optimiert, z. B. durch Variation der Anteile von zwei enthaltenen Elementen. Zu diesem Maximum kommt im nächsten Schritt Parameter 2 hinzu (z. B. ein drittes Element), wobei das Optimum von Parameter 1 unverändert bleibt. Zu dem neu gefundenen Maximum werden die nächsten Parameter hinzugefügt (z. B. weitere Elemente, Synthesewege, Kalzinierungstemperaturen etc.) und optimiert, bis die Werte aller n Parameter bestimmt sind. Durch diese Vorgehensweise können jedoch Zusammenhänge der einzelnen Parameter unentdeckt bleiben, sodass oftmals nur ein lokales und kein globales Maximum gefunden wird.

Enthält der Suchraum lediglich binäre Katalysatoren (d. h. bestehend aus je zwei Elementen), und stehen dafür eine Vielzahl von möglichen chemischen Elementen zur Verfügung, so kann die „All-two-way-combinations“-Strategie eingesetzt werden. ^[43] Hierbei werden alle möglichen binären Kombinationen synthetisiert und getestet. Um die Zahl zu untersuchender Proben in einem vertretbaren Maß zu halten, werden die Anteile der Elemente in den Katalysatoren nicht variiert, z. B. nur $X_{50}Y_{50}$ -Systeme. Stehen etwa 20 Elemente zur Wahl, so ergeben sich $20 \cdot 19/2 = 190$ Möglichkeiten. Auf ternäre Kombinationen muss oft verzichtet werden, da $20 \cdot 19 \cdot 18/6 = 1140$ Möglichkeiten kaum handhabbar wären. Außerdem bleiben Effekte unterschiedlicher Konzentrationen unentdeckt.

Auch die völlig zufällige Vorgehensweise zur Optimierung findet Anwendung. Besteht ein Suchraum aus N Parametern mit jeweils M möglichen Werten, so wären für die Überprüfung aller möglicher Kombinationen M^N Einzelexperimente notwendig. Bei der „Random-Run“-Methode wird aus dieser Menge eine vertretbare Zahl an Experimenten zufällig ausgewählt und durchgeführt.

Auch genetische Algorithmen werden für Optimierungen verwendet. ^[52] Die Parameter eines Suchraumes werden kodiert, wobei kontinuierliche Suchräume zuerst auf diskrete Suchräume abgebildet werden müssen. Besteht ein Katalysator z. B. aus zwei Komponenten (etwa Matrix- und Dotierelement), so wird diesen beiden Parametern je eine Ziffer der Codesequenz zugeordnet. Stehen für beide Parameter fünf Elemente zur Verfügung, so gibt es für jede Ziffer des Codes fünf Möglichkeiten. Beginn sind die

Synthese und Untersuchung der ersten Probengeneration (Elterngeneration) mit Codierung ihrer Eigenschaften. Es schließt sich die Synthese der Filialgeneration an. Ihre Eigenschaften werden durch Anwendung von evolutionären Strategien (Selektion, Kreuzung, qualitative und quantitative Mutation) auf den Code der Elterngeneration bestimmt. Diese Vorgehensweise wird ähnlich der natürlichen Evolution über mehrere Generationen fortgesetzt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Ein Problem dieser Methode ist, dass ihr Erfolg von der anfänglichen Wahl der Parameter und deren Werten abhängt. So kann bei einem Katalysator nur die beste Kombination der Elemente gefunden werden, die auch im Anfangspool vorhanden waren. Diese Auswahl stützt sich auf bereits vorhandenes (Literatur-)Wissen, Erfahrung oder bewusst eingesetzte Zufallsmethoden. Solche genetischen Algorithmen wurden von Reetz erfolgreich zur Optimierung von enantioselektiven Bio-Katalysatoren eingesetzt. ^[53]

3.2.2. Hochdurchsatz-Synthese

An die Versuchsplanung schließt sich die Synthese der Proben für die nachfolgenden Hochdurchsatz-Experimente an (siehe Abb. I.5). Da letztere meist eine große Menge verschiedener Substanzen parallel untersuchen, können diese nicht auf konventionelle Weise in größeren Einzelmengen hergestellt werden. Stattdessen wird eine Vielzahl kleinster Probenmengen unterschiedlicher Zusammensetzung in Form von Materialbibliotheken synthetisiert. Dies kann z. B. durch robotergestützte Sol-Gel-Synthesen (siehe Kap. 3.3) oder die Herstellung von Schichten mit Gradienten durch Maskentechniken realisiert werden. ^[54] Bei letzterem werden chemische und physikalische Dampfab-scheidung (CVD, PVD), Sputtering und ähnliche Verfahren verwendet. Von Chen et al. wurden Katalysatoren für Hochdurchsatzuntersuchungen auch mittels automatisierter Imprägnierung von porösen Trägermaterialien mit Metallsalzlösungen hergestellt. ^[55] Weitere Beispiele finden sich bei Rodemerck et al. ^[56] und Bricker et al. ^[57]. Durch automatisierte Imprägnierung konnten auch Wash-Coat beschichtete Monolithe mit 250 verschiedenen Katalysatoren hergestellt und auf die Oxidation von Methan untersucht werden. ^[58]

3.2.3. Hochdurchsatz-Experimente in der Katalyse

In den Hochdurchsatz-Experimenten werden im Vergleich zu konventionellen Versuchen die verschiedenen Proben nicht einzeln untersucht, z. B. pro Tag ein Katalysator. Stattdessen werden viele Proben in einem Experiment parallel oder in schneller sequentieller Abfolge getestet. Diese Parallelisierung kann durch eine Miniaturisierung der Probenmengen und der Reaktorsysteme erreicht werden. Durch weitestgehende Automatisierung kann so unabhängig von menschlichen Eingriffen und Arbeitszeiten in kurzer Zeit ein großer Parameterraum untersucht werden.

Zur parallelen Prüfung der Katalysatorbibliotheken kommen häufig optische Methoden zum Einsatz. Bei der emissivitäts-korrigierten Infrarot-Thermographie (ecIRT) verwenden Maier et al. runde Bibliotheksplatten mit 206 separaten Katalysatorpulvern, welche in einem geschlossenen beheizten Reaktor vom Reaktionsgas überströmt werden. Durch eine darüber angebrachte, für IR-Strahlung durchlässige Saphirscheibe kann mittels einer IR-CCD-Kamera die Temperaturentwicklung verfolgt werden. Es sind Temperaturunterschiede von weniger als 0,1 K detektierbar, wodurch exotherme Reaktionen durch die Erwärmung der Probe sichtbar werden und die aktivsten Katalysatoren ausgewählt werden können.^[59-61] Diese Methode liefert jedoch keine Informationen über die Selektivität der Katalysatoren, sodass überlagernde unerwünschte Reaktionen zu Falsch-Positiva führen können (z. B. überlagernde Totaloxidation bei gewünschter partieller Oxidation). Aber auch Photolumineszenz und ähnliche optische Verfahren können verwendet werden, wenn die katalytische Reaktion mittels Farbstoffen verfolgt wird. Direkt oder durch Anregung mittels UV-Licht können die aktivsten Substanzen identifiziert werden.^[62]

Die von Rodemerck eingesetzten Katalysator-Monolithe mit 256 gleichzeitig durchströmten Kanälen werden sequentiell über eine automatisierte Kapillare mit einem Massenspektrometer analysiert. Durch geschickte Gasführung und Beheizung sind alle Katalysatoren den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt.^[58]

Von Seyler wurde für die photokatalytische Wasserspaltung ein zweistufiges Hochdurchsatzverfahren umgesetzt. Eine Serie von Katalysator-Wasser-Suspensionen wird zunächst in gasdichten, UV-durchlässigen Glasfläschchen parallel mit UV-Licht bestrahlt, wobei die Reaktion zu H_2 und O_2 stattfindet. Im Anschluss werden die Proben sequentiell und automatisiert mittels GC auf die entstandenen Wasserstoffmengen untersucht.^[63]

Maier et al. entwickelten ein sequentielles Verfahren basierend auf orts aufgelöster Massenspektrometrie, mit dem gleichzeitig Umsatz und Selektivität der Katalysatoren bewertet werden können.^[64] Mittels Masken werden über einer Bibliothek in einem beheizten Reaktor Mikroreaktionskammern gebildet. In diese werden durch einen Roboter sequentiell zwei Kapillaren eingeführt, wobei eine für die Eduktzufuhr, die andere für den Transport der Gasproben zum Massenspektrometer sorgt. In dem offenen Reaktorsystem wird so eine Mischung aus unreaktierten Edukten, den gebildeten Produkten sowie Spuren der umgebenden Atmosphäre analysiert. In^[65] wird das bewegte Kapillarbündel durch einen in drei Richtungen beweglichen Reaktorblock mit fixierten Kapillaren ersetzt und für die Dehydrierung von Butan verwendet. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Hochdurchsatzreaktor arbeitet nach dem gleichen Prinzip, jedoch mit einem Gaschromatographen statt eines Massenspektrometers zur Analyse. Näheres zu Aufbau und Funktion kann daher Kap. 15.1 (siehe Seite 94) entnommen werden.

Einen Aufbau mit einer ähnlich funktionierenden Kapillare benutzen Weinberg et al.,^[46] in dem sie Zu- und Abfuhr der Gase über konzentrische Röhren realisieren. Die Katalysatoren befinden sich auf einem Substrat, das mittels X-Y-Tisch ein Abrastern der Bibliothek erlaubt und von der Rückseite durch einen CO₂-Laser beheizt wird. Die Messung dauert pro Katalysator etwa eine Minute und somit rund zwei Stunden für einen ternären Composition Spread bestehend aus 136 Elementen.

3.2.4. Auswertung und Data-Mining

Hochdurchsatz-Versuche liefern in der Regel aufgrund der Vielzahl an parallel durchgeführten Einzelexperimenten eine Flut an Ergebnissen. Zur Auswertung dieser Daten bedarf es entsprechender Visualisierungstechniken oder statistischer Methoden.

Unerlässliche Werkzeuge zur Verwaltung von Hochdurchsatz-Experimenten sind Datenbanken. Neben wenigen kommerziell erhältlichen existieren viele eigene Entwicklungen in den verschiedenen Forschungsgruppen, die ähnliche Funktionalitäten bieten (z. B.^[66]). Zunächst werden die Synthesen der Materialbibliotheken in die Datenbanken aufgenommen, wobei das Ziel sein sollte, nicht nur die Zusammensetzung jeder einzelnen Probe auf allen Bibliotheken sondern auch deren komplette Entstehungsgeschichte zu dokumentieren. Dies umfasst neben detaillierten Informationen über die einzelnen Syntheseschritte und Vorbehandlungen auch verwendete Chemikalien samt Chargennummern und Herstellern. Gegebenenfalls erfolgt sogar eine Einbindung in den eigent-

lichen Syntheseschritt, indem eine Kommunikation zwischen Datenbank und Syntheserobotern stattfindet. Das Kernstück der Datensätze stellen die Resultate der HT-Experimente dar. Auch hier sollten neben den eigentlichen Ergebnissen aller Versuche (am besten in Rohform, um spätere Auswertungen nicht zu verfälschen) auch die Details der Versuchsabläufe wie Reaktionstemperaturen, Gasflüsse etc. aufgenommen werden. Im Idealfall verfügt die Datenbank über eine Anbindung an Visualisierungssoftware: Über benutzerdefinierte Abfragen können Datensätze extrahiert und beliebig dargestellt oder sogar statistisch analysiert werden. Sind alle Details jeder Probe und jedes Experiments in einer Datenbank verfügbar, können auch unerwartete Korrelationen entdeckt werden, z. B. eine Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von bestimmten Eduktchargen oder ähnlichen Syntheseparametern etc.

Bei der Visualisierung der Daten gilt es, eine Darstellung zu finden, die alle gewünschten Parameter parallel zeigt, aber dennoch übersichtlich genug ist, um Ausreißer, Favoriten und Zusammenhänge erkennen zu können. So bieten sich für einfache Zusammensetzungs-Aktivitäts-Beziehungen in Composition Spreads Abbildungen in Dreiecks- oder Tetraeder-Form an. Bei paarweisen Kombinationen können Matrix-Plots hilfreich sein. Übersteigen die Parameter die darstellbaren drei Dimensionen, können sogenannte Heatmaps oder auch Clustermethoden verwendet werden, die jedoch ohne Rechnerunterstützung nicht mehr ausgewertet werden können. Auch die mathematische Reduzierung der Dimensionen z. B. durch Hauptkomponentenanalyse kann zu einer übersichtlicheren Darstellung führen.

Neben Visualisierungen und der damit verbundenen rein optischen Ergebnisbewertung gibt es auch eine Reihe mathematischer Werkzeuge zur Auswertung der Hochdurchsatzdaten. Zunächst sind hier Verfahren wie z. B. Varianzanalyse zu nennen, mit denen es möglich ist, die Resultate noch vor ihrer Auswertung auf katalytische Aktivität zunächst auf Plausibilität und Aussagekraft zu prüfen. So können etwa Ausreißer oder ganze Messreihen aufgrund zu großer Ergebnisstreuung aussortiert werden, um so falsche Schlussfolgerungen aus den vorliegenden Daten zu vermeiden. Im nächsten Schritt können Methoden wie Hauptkomponentenanalyse, Clustern (z. B. hierarchisches Clustern) u. ä. helfen, Korrelationen verschiedener Parameter in den Datensätzen zu erkennen. Für nähere Details hierzu sei auf ^[39] und die darin angesprochene Literatur verwiesen.

Die kombinatorische Schleife kann nach der Analyse dieser Ergebnisse geschlossen werden, indem die Resultate der Hochdurchsatz-Experimente in die Planung der nächsten Hochdurchsatz-Generation einfließen.

3.2.5. Konventionelle Tests

Oft folgen den Hochdurchsatzexperimenten ein Scale-Up der Synthese und konventionelle Tests, d. h. die Herstellung der Katalysatoren im Gramm-Maßstab und deren Untersuchung in klassischen Reaktoraufbauten wie dem Strömungsrohr (siehe Abb. I.5, Seite 21). Es handelt sich dabei meist um einfache, elektrisch beheizte Quartzreaktoren mit 100-1000 mg Katalysatormasse. Manche Hochdurchsatzmethoden erfordern diese konventionellen Tests zur Verifizierung der gefundenen Katalysatoren, da mit ihnen die Selektivitäten nicht bestimmt werden können und somit unklar ist, ob nicht ungewollte Nebenreaktionen die Ergebnisse verfälscht haben könnten. Bei der Infrarot-Thermographie kann daneben auch eine durch die Reaktion bedingte Veränderung der Emissivität der Katalysatoren zu fehlerhaften Resultaten führen.

Auch in diesem Entwicklungsstadium kann noch eine gewisse Parallelisierung und damit Beschleunigung der Entwicklung durch die Verwendung von Multireaktoren erzielt werden. So zeigen Corma et al. ^[67] Aufbauten mit 16 parallelen Strömungsrohren für den Einsatz bei Normal- und Überdruck. Dabei müssen verschiedene Anforderungen erfüllt werden, z. B. sehr schnelle Methoden zur quasi-parallelen Analytik der einzelnen Katalysatoren, gleiche Strömungs-, Druck- und Temperaturverhältnisse in allen Kanälen ohne Kreuzkontamination zwischen ihnen und die Möglichkeit, *in situ* Vorbehandlungen oder Regenerierungen vornehmen zu können. Gerade die Gewährleistung gleicher Strömungsgeschwindigkeiten und Durchflussmengen ist eine große Herausforderung, besonders wenn alle parallelen Kanäle gleichzeitig und nicht sequentiell mit Gas beaufschlagt werden sollen. Dieses Merkmal unterteilt die verschiedenen Aufbauten in echte parallel betriebene Kanäle mit sequentieller Analytik und in zwar parallel angeordnete aber rein sequentiell betriebene Einzelreaktoren (Numbering-Up, lediglich eine Gasversorgung und Analyse für alle Kanäle).

3.2.6. Charakterisierung der Katalysatoren

Ein zusätzlicher Schritt, bevor die kombinatorische Schleife erneut durchlaufen wird, kann die Charakterisierung der Katalysatoren sein (siehe Abb. I.5). Erkenntnisse über Strukturen, Phasenzusammensetzungen, Kinetiken u. ä. und deren Zusammenhang mit der Aktivität können in die Planung der nächsten Generation einfließen und deren Leistung verbessern. Nachfolgende Tabelle zeigt eine Auswahl gängiger Methoden der Charakterisierung von Katalysatoren: ^[68]

Methode	Erhaltene Informationen
Physisorption	Größe der Katalysatoroberfläche, Porenvolumen, Porenverteilung
Chemisorption	Art und Verteilung der aktiven Zentren
Röntgenbeugung (XRD)	Kristallinität, Kristallitgröße, Phasenzusammensetzung
Röntgenfluoreszenz (XRF)	Elementare Zusammensetzung
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	Elementverteilung an der Oberfläche
Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)	Struktur, Kristallitgröße
Röntgenabsorptions-Spektroskopie (EXAFS)	Art und Umgebung einzelner Elemente
Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	Bindungsenergie aktiver Zentren an der Oberfläche bzgl. eines Adsorbates

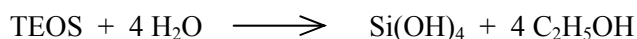
Tabelle I.1: Methoden der Katalysator-Charakterisierung

3.3. Der Sol-Gel-Prozess als Syntheseweg in der kombinatorischen Katalyse

Der Sol-Gel-Prozess ist geeignet, um aus hydrolysierbaren Vorstufen homogene Metalloxide herzustellen. Dies geschieht im Vergleich zu klassischen Festkörper-Synthesemethoden bei milden Bedingungen, sodass auch poröse amorphe Mischoxide synthetisiert werden können, bei denen die Bildung von einphasigen Oxiden verhindert wird. Dies ist besonders für die Entwicklung neuer Katalysatoren von entscheidender Bedeutung, da Mischungen solcher einphasiger Oxide keine neuen katalytischen Eigenschaften erwarten lassen. Die meisten Sol-Gel-Routen erlauben die Verwendung von Vorstufen verschiedener Metallionen sowie deren Addition und Substitution ohne Ver-

änderung der Rezeptur, was die Untersuchung einer breiten Vielfalt an Substanzen und die einfache Variation ihrer Zusammensetzungen ermöglicht. Durch die Verwendung flüssiger Metallvorstufen kann die Präparation mit automatischen Pipettierrobotern unterstützt werden, wodurch sehr viele Substanzen in kurzer Zeit hergestellt werden können. Dies macht den Sol-Gel-Prozess zum optimalen Werkzeug der kombinatorischen Hochdurchsatz-Katalyse.

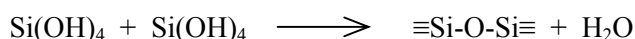
Ein Sol ist eine Dispersion kolloidaler Partikel in einer Flüssigkeit, wobei man bei dispergierten Feststoffen mit einem Durchmesser von 1-100 nm von Kolloiden spricht. Bei einem Gel handelt es sich um ein weitreichendes Netzwerk polymerer Ketten mit eingeschlossenen Poren mit Durchmessern $<1\text{ }\mu\text{m}$.^[69] Zur Herstellung von Sol-Gel-Materialien gibt es zum einen die Möglichkeit der Gelierung von kolloidal gelösten Pulvern und zum anderen die Hydrolyse und Polykondensation von Alkoxid- oder Nitratvorstufen mit anschließender Trocknung. Am Beispiel von Tetraethylorthosilikat (TEOS) zur Herstellung eines Siliziumoxids soll dies nach^[70] veranschaulicht werden. Bei der Hydrolyse durch die Zugabe von Wasser werden die Alkoxidreste des Siliziums unter Abspaltung von Ethanol durch Hydroxylgruppen ersetzt:



Gl. I.7

Bei einigen Metallvorstufen beginnt die Hydrolyse sofort bei Wasserzugabe, bei vielen ist jedoch die Zugabe eines sauren oder basischen Katalysators notwendig. Letzterer führt bei vielen Metallen aber zum Niederschlag schwerlöslicher Hydroxide. Durch die saure Protonierung der Alkoxidgruppen kann ein Angriff der Wassermoleküle am Siliziumatom erfolgen.

Bei der anschließenden Kondensation bilden die so hydrierten Siliziumoxid-Tetraeder unter Abspaltung von Wasser Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindungen:



Gl. I.8

Durch Anknüpfen weiterer $\equiv\text{Si-OH}$ -Tetraeder kann es zur Polykondensation und zur Entstehung eines dreidimensionalen -O-Si-O-Netzwerks kommen. Abgespaltenes Wasser und Alkohol verbleiben in den Poren des Netzwerks. Hydrolyse und Kondensation verlaufen bei verschiedenen Metallvorstufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, wodurch es zu Inhomogenitäten, Phasentrennungen und zur Bildung von Domänen im Gel kommen kann. Der Extremfall wäre die Bildung eines Kern-Schale-Aggregats, in

dessen Innern ein einphasiges Oxid von einem anderen Oxid bedeckt wäre.^[71] Dies kann durch die Zugabe von Komplexbildnern verhindert werden, die die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten durch Komplexierung der Metallionen an funktionellen Gruppen angleichen. Oft finden hierfür Alkohole, Carbonsäuren, β -Diketone und Diole Verwendung.^[72]

Die anschließende Trocknung geschieht entweder unter überkritischer Gasatmosphäre, was zu sogenannten Aerogelen führt, oder unter Umgebungsatmosphäre, wodurch sogenannte Xerogele entstehen. Bei den Aerogelen bleibt die Porenstruktur weitestgehend erhalten, weshalb diese eine sehr geringe Dichte besitzen. Bei Xerogelen kann die Porenstruktur durch das Entweichen des Lösungsmittels beim Trocknen teilweise kollabieren, wodurch sich das Volumen des Gelkörpers verringert. Um das nach der Trocknung im Gel enthaltene Polymergerüst zu entfernen, folgt meist ein Kalzinierungsschritt, d. h. eine thermische Behandlung bei 300°C bis 800°C. Dabei können Sintervorgänge die Poren weiter verkleinern und kristalline Domänen ausbilden. Trocknung und Kalzinierung beeinflussen demnach signifikant die für die Katalyse kritischen Parameter Oberfläche und Porengröße bzw. -verteilung.

Entdeckt wurde der Sol-Gel-Prozess in der Mitte des 19. Jahrhunderts durch Ebelmen und Graham.^[73] Sie erkannten, dass die Hydrolyse von TEOS unter sauren Bedingungen gläsernes SiO_2 ergab. Durch die Erforschung dieses Phänomens gelang es schließlich ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts, Sol-Gel-Materialien für optische Elemente, Isolatoren, elektronische Bauteile, funktionelle Schichten u. ä. herzustellen.^[74] Spätestens seit Anfang der 1990er Jahre wurden so zunehmend auch heterogene Katalysatoren synthetisiert.^[75]

Die wissenschaftliche Literatur bietet hierfür vielfältige Beispiele. So nutzten Maier und Saalfrank Sol-Gel-Synthesen in Verbindung mit Hochdurchsatz-Methoden zur Entwicklung neuer Co-Mn-Katalysatoren zur Oxidation von CO.^[76] Aber auch Katalysatoren zur partiellen Oxidation von Isobutan^[77] und zur oxidativen Dehydrierung von n-Butan^[78] konnten so in der Gruppe um Maier gefunden werden. Mit ähnlichen Methoden entwickelten Wolter und Maier Niedrigtemperatur-Verbrennungskatalysatoren.^[79] Ein weiteres Beispiel für Sol-Gel-Katalysatoren im Bereich partieller Oxidationen ist die Arbeit von Al-Saeedi und Gulians, die Propan zu Acrylsäure umwandelten.^[80] Sieg et al. untersuchten und modellierten die Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und chemischer Zusammensetzung von Co-Cr-Mn-Mo-Ni-Katalysatoren für die Oxidation von Propen zu Acrolein, die mittels Sol-Gel-Rezepten hergestellt wur-

den.^[81] Klein et al. zeigten in ^[82] eine einfache Sol-Gel-Route ohne Komplexbildner, um Redox-Katalysatoren auf Ti-Si-Basis herzustellen. Shetty et al. synthetisierten mit Sol-Gel-Methoden nanoskalige, mit Co und Ni dotierte Siliziumoxidkatalysatoren für die Dampfreformierung von Methanol mit Oberflächen $>300 \text{ m}^2/\text{g}$.^[83]

II. Ergebnisse

In diesem Teil werden die experimentellen Ergebnisse behandelt. Die Zusammensetzung der Katalysatoren wird mit folgender Notation dargestellt: $A_xB_yC_z$, wobei A, B, C die Elemente und x, y, z deren atomaren Verhältnisse in mol% sind. Bei den hergestellten Substanzen handelt es sich um amorphe Mischoxide. Zur einfacheren Notation wird der Sauerstoffanteil, der in vielen Fällen nicht exakt bekannt ist, jedoch nicht angegeben. $Al_{67}Mn_{33}$ entspricht somit Al_2MnO_x , z. B. Al_2MnO_4 .

Der Katalysator $La_{100}Fe_{95}Pd_5$ wurde ausgehend von in der Literatur genannter Perovskite entwickelt. Hier ergeben die Indices in der Summe 200, um zu verdeutlichen, dass 5 mol% des Fe durch Pd substituiert wurden.

4. Zielsetzung und Strategie

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren für die Spaltung von Methanol zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die einen möglichst geringen Gehalt an Edelmetallen aufweisen sollten. Ihre Aktivität wurde bei Temperaturen zwischen 150°C und 350°C mit der eines Cu-Zn-basierten Referenzkatalysators zur Methanolsynthese verglichen, der auch für die untersuchte Reaktion hohe Umsätze zeigte.

Verbesserte Katalysatoren könnten in der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, eingesetzt werden, um eingespeistes Methanol intern an der Anode in die verwertbaren Gase H_2 und CO zu zerlegen. Dadurch könnten die Probleme bei Transport und Lagerung des sonst in SOFCs üblichen Energieträgers Wasserstoff umgangen werden. Außerdem können diese neuen Materialien in weiteren Arbeiten als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Katalysatoren für die direkte Synthese von Methanol aus H_2 und CO dienen. Diese Reaktion ist ein wichtiger Syntheseschritt in der petrochemischen Industrie. Theoretisch sollte ein Katalysator positive Auswirkung auf beide Richtungen einer Gleichgewichtsreaktion ausüben. Die unter erhöhtem Druck ablaufende Synthese ist jedoch deutlich schwieriger mit Hochdurchsatzmethoden zu erforschen als die Spaltung unter Normaldruck, weshalb diese Arbeit einer Untersuchung der Methanolsynthese voraus ging und ein Synthesekatalysator als Referenz gewählt wurde.

Zum Erreichen dieses Zieles sollten kombinatorische Hochdurchsatz-Techniken angewandt werden (siehe Kap. 3.2.1, Seite 21). Ausgehend von bereits existierenden Ka-

talysatorbibliotheken versprach die Anwendung evolutionärer Strategien eine schnelle Optimierung der Zusammensetzung aktiver Substanzen. Dabei war geplant, die Synthesemethode zunächst möglichst nicht zu verändern, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Mit den besten entdeckten Katalysatoren war anschließend eine Optimierung der Syntheseparameter und die Untersuchung in klassischen Experimenten in einem Gasphasen-Strömungsrohrreaktor vorgesehen, welcher die Quantifizierung von Umsatz und Selektivitäten sowie die Durchführung von Langzeittests über mehrere Stunden erlaubte.

5. Überblick über die Versuchsaufbauten, Reaktionsbedingungen und Synthesen

In diesem Kapitel werden die Versuchsaufbauten und Reaktionsbedingungen vorgestellt. Genauere Beschreibungen und erläuternde Skizzen finden sich in Kap. 15, ab Seite 94, sowie Kap. 16, Seite 101.

5.1. Hochdurchsatzreaktor

Kombinatorische Experimente zum schnellen Testen vieler Katalysatoren (Screening) wurden in einem Hochdurchsatz-Reaktor durchgeführt, der in ähnlicher Form bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[65] Dieser erlaubte durch einen hohen Grad an Miniaturisierung, Parallelisierung und Automatisierung die sequentielle Untersuchung von bis zu 207 Substanzen in einem Experiment. Eine Quantifizierung der Umsätze war mit diesem nach oben offenen System nicht möglich, da unbestimmte Mengen der Produkt- und Eduktgase aus dem Reaktor hinaus gelangen konnten. Durch den direkten Vergleich der Katalysatoren wurden jedoch aktive von inaktiven unterschieden und relativ zu einer Referenzsubstanz bewertet. Die Katalysator-Pulver waren im Hochdurchsatz-Experiment in Bibliotheks-Platten aus Edelstahl oder Schiefer mit 100 mm Durchmesser und 207 Vertiefungen enthalten, siehe Abb. II.1.



*Abb. II.1: Foto einer Katalysatorbibliothek aus Edelstahl
Die Platte (Bibliothek 7) wurde in zufälliger Reihenfolge mit Katalysatorpulvern gefüllt, wobei einige der 207 Vertiefungen leer blieben.*

Abb. II.2 gibt den Aufbau des Reaktors wieder. Unter der Bibliotheksplatte befand sich die elektrische Heizung mit Thermoelement. Auf der Bibliothek lag in direktem Kontakt eine Keramikmaske zur Wärmeisolation. Außerdem formte diese Maske Mikroreaktionskammern mit den Katalysator-Pulvern als Böden. Darüber befand sich eine 5 mm dicke Führungsmaske aus Edelstahl. Die Bohrungen beider Masken waren zwecks besserer Führung der Hohnadel auf den Oberseiten konisch gesenkt.

Die Hohnadel enthielt ein Bündel aus einem Heizdraht und drei Kapillaren. Durch eine davon strömte das Edukt, ein Methanoldampf-Argon-Gemisch, von der Dosiereinrichtung zu den einzelnen Katalysatoren. Die Atmosphäre in der jeweiligen Mikroreaktionskammer wurde weitgehend verdrängt, und die Methanol-Zersetzungs-Reaktion fand statt. Durch die Produktkapillare wurde eine Probe (Mischung aus Produkt und nicht umgesetztem Edukt sowie Spuren der umgebenden Luft) zur Analyse im Micro-Gaschromatograph gesaugt. Eine weitere Kapillare diente zu Beginn der Arbeit in gleicher Weise der Analyse mittels Massenspektrometer (siehe Seite 39).

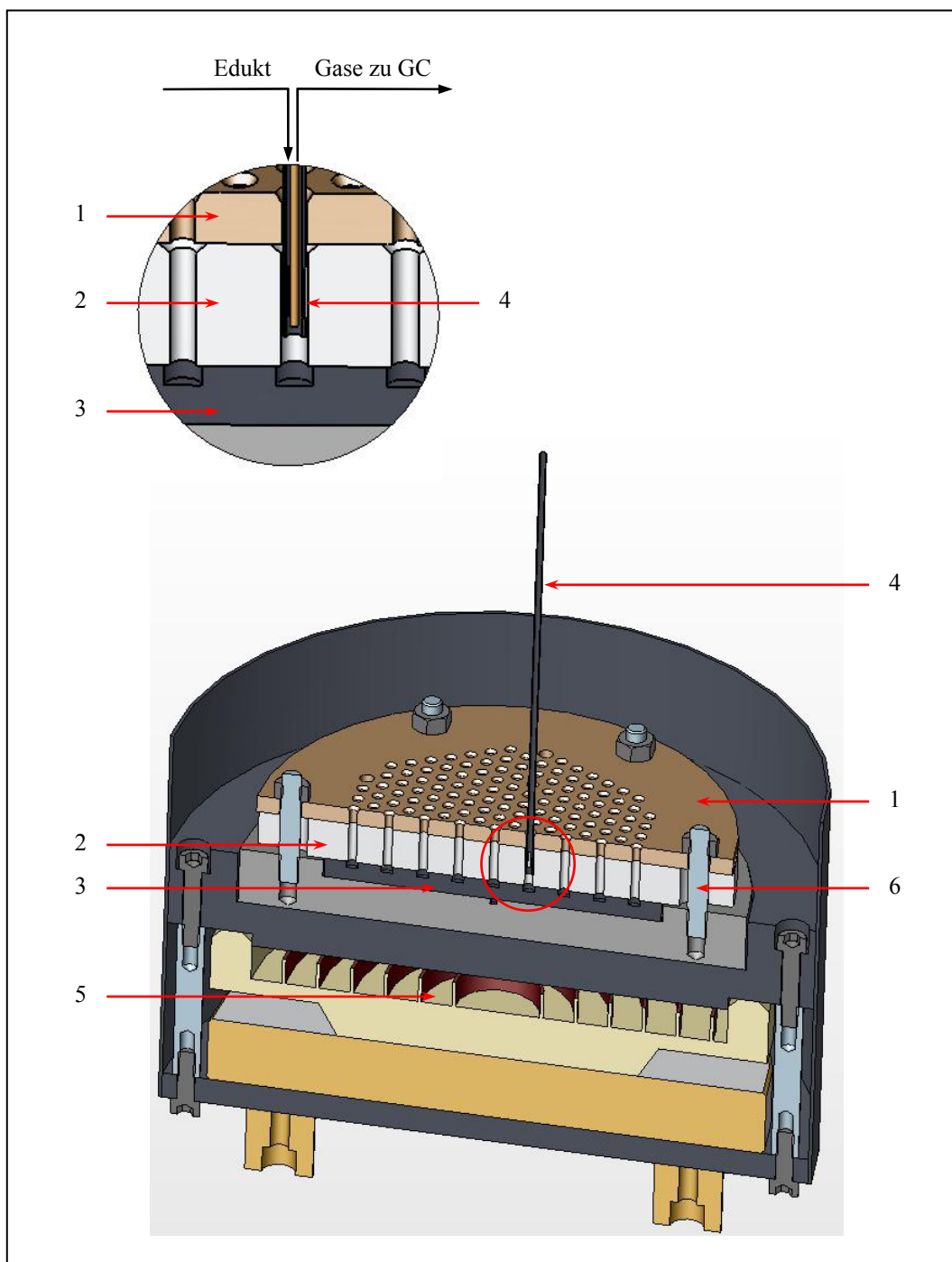


Abb. II.2: Skizze des Hochdurchsatzreaktors

Schnitt durch den Reaktor mit Vergrößerung einer Mikroreaktionskammer:

1. Stahlmaske zur Führung der Hohnadel
2. Keramikmaske zur Isolation und Bildung der Mikroreaktionskammern
3. Katalysatorbibliothek mit bis zu 207 Proben
4. Hohnadel mit Kapillaren
5. Heizung
6. Fixierung der Bibliothek und der Masken durch Verschraubungen

Diese Hohnadel wurde während des Experiments von einer Mikroreaktionskammer zur nächsten bewegt. Es wurden so alle Substanzen der Bibliothek sequentiell auf ihre katalytische Aktivität untersucht. In dieser Arbeit wurde dies durch zwei verschiedene Systeme verwirklicht, deren Reaktoren jedoch identisch aufgebaut waren:

1. ein modifizierter Pipettierroboter (Tecan Miniprep), der bei fixiertem Reaktorblock die Hohnadel bewegte
2. ein xyz-Tisch (in drei Dimensionen beweglich), der den Reaktorblock bewegte, während die Hohnadel fest montiert war

Der Roboter wurde im Verlauf dieser Arbeit durch den xyz-Tisch ersetzt, da dieser präzisere Positionierungen erlaubte. Dadurch konnten die Löcher in der Führungsmaske kleiner dimensioniert werden, was eine Verringerung des Luftsauerstoffs in den Mikroreaktionskammern (und entsprechend weniger Oxidation als Nebenreaktion der Methanolsplaltung) ermöglichte.

Um die Ergebnisse der einzelnen Katalysatoren einer Hochdurchsatz-Messung vergleichen zu können, war eine sehr konstante Dosierung der Methanol-Argon-Mischung während der Versuche zwingend erforderlich. Experimente zeigten, dass die zuerst eingesetzte Verdampfung über eine mit Methanol gefüllte Waschflasche dies nicht erfüllte.^c Eine elektronische Dosier- und Verdampfeinheit lieferte diese Konstanz über die Gesamtdauer mehrerer aufeinander folgender Messungen (Bronkhorst, Liqui-Flow/CEM (Controlled Evaporation and Mixing), siehe Kap. 15.1.1, Seite 94).

Die Steuerung des Hochdurchsatz-Reaktors erfolgte über die von Scheidtmann entwickelte Software „IRTestRig“.^[84] Sie ermöglichte das schnelle Erstellen von Sequenzen, mit denen die einzelnen Proben der Bibliotheken automatisiert angefahren wurden. Damit konnte ein Durchsatz von bis zu sechs Messungen innerhalb von vier Tagen (d. h. vollständig gefüllte Katalysatorbibliothek bei sechs verschiedenen Temperaturen) erzielt werden. Zur Kontrolle und Verifizierung der Experimente wurden ausgewählte Proben (z. B. Referenzsubstanzen und Leerlöcher) mehrfach während eines Experimentes getestet.

Die Analyse der Edukt- und Produktgase erfolgte mittels Zweikanal-Micro-Gaschromatograph (Varian, CP4900), dessen Pumpe die Gasproben vom Hochdurchsatzreaktor über eine beheizte Kapillare ansaugte. Aufgrund der Länge dieser Kapillare betrug die Ansaugdauer (Sample Time) 45 Sekunden.^d Ein Injektorsystem gab eine

^c Bzgl. Konstanz und Reproduzierbarkeit der Dosierungsmethoden siehe Kap. 13.4, Seite 88

^d Bzgl. Bedeutung und Bestimmung der Sample Time siehe Kap. 13.5, Seite 91

kleine Menge der Gasprobe auf die Chromatographensäulen auf. Es wurden eine Molsieb-Säule zur Detektion von H_2 , O_2 , N_2 und CO sowie eine Dimethylpolysiloxan-Säule zur Detektion von CO_2 , MeOH und H_2O , jeweils mit Argon als Trägergas, verwendet. Weitere Parameter können Tabelle III.1 auf Seite 99 entnommen werden.

Die Kapillare vom Reaktor zum Micro-GC wurde beheizt, um eine Kondensation der Methanol-Dämpfe und des gebildeten Wassers zu vermeiden. Ohne Beheizung wäre die gemessene Methanolkonzentration nicht dem Reaktionsverlauf gefolgt sondern hätte dem Sättigungsdampfdruck des in der Kapillare kondensierten Methanols entsprochen. Kondensiertes Wasser hätte die Analyse ebenfalls verfälscht. Mittels eines Heizdrahtes wurde eine konstante Temperatur von 100°C erreicht.

In Vorversuchen wurde neben der Verwendung eines Micro-GC die Einsatzmöglichkeit eines Massenspektrometers geprüft. Durch das im Gerät herrschende Vakuum wurden die Edukt- und Produktgase ohne zusätzliche Pumpe vom Reaktor über eine beheizte Kapillare zur Analytik gesaugt. Wegen des offenen Reaktorsystems ließ sich Atmosphären-Stickstoff nicht restlos aus den Mikroreaktionskammern ausschließen. Da die molaren Massen von Stickstoff und Kohlenmonoxid sehr nahe beieinander liegen (N_2 : 28,006 g/mol, CO : 27,995 g/mol), war der Einsatz eines hochauflösenden doppelt fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers notwendig. Dieser Aufbau erwies sich jedoch als ungeeignet, da mit dem verwendeten Gerät Ionen kleiner 3 amu und damit Wasserstoff nicht verlässlich detektiert werden konnten. Kohlenmonoxid allein reichte zur Beurteilung der katalytischen Aktivität wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit nicht aus. Zur Analyse wurde daher nur der robustere und verlässlichere Micro-Gaschromatograph verwendet.

5.2. Strömungsrohrreaktor

Zur Quantifizierung von Umsätzen und Selektivitäten der Katalysatoren wurden Experimente in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt, dessen Aufbau Abb. II.3 zeigt.

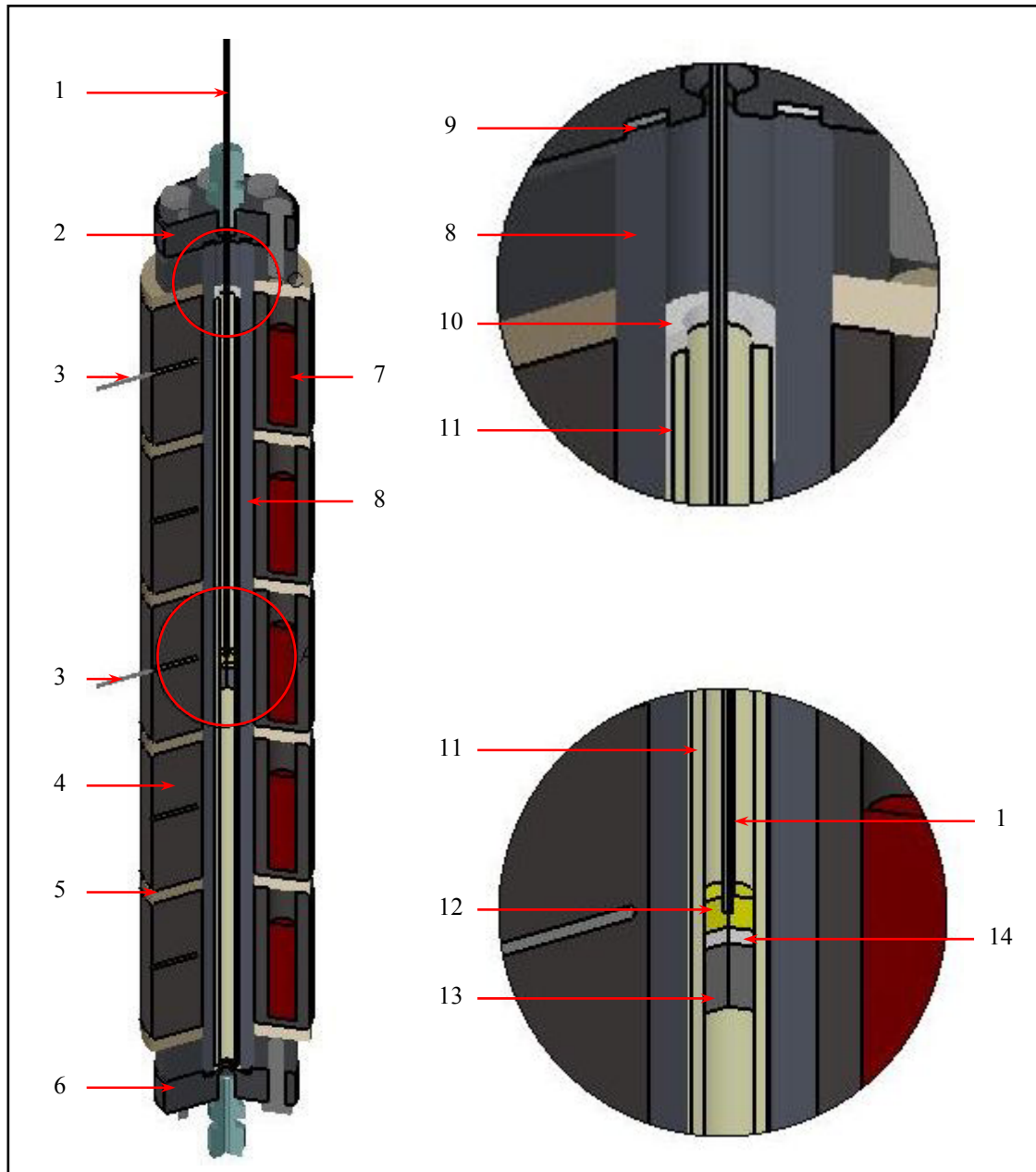


Abb. II.3: Skizze des Strömungsröhrreaktors

Schnitt durch den Reaktor mit Vergrößerung zweier Ausschnitte:

1. Thermoelement zur Aufzeichnung der Temperatur des Katalysators
2. Deckel mit Anschluss und Verschraubungen
3. Thermoelemente zur Temperaturregelung
4. Heizelement mit Bohrung für Thermoelement
5. Isolation
6. Boden mit Anschluss und Verschraubungen
7. Heizpatrone
8. Edelstahlrohr
9. Graphitdichtung
10. Teflonhülsen zur Vermeidung einer Bypass-Strömung
11. Reaktionsrohr aus Quarzglas
12. Katalysatorschüttung
13. Pfropfen aus Glaswolle
14. Fritte

Ein Rohr aus Quarzglas mit Fritte nahm das Katalysatorpulver auf. Ein Pfropfen aus Glaswolle verhinderte, dass Pulver durch die Fritte hindurch geblasen werden konnte. Dieses Reaktionsrohr steckte in einem Edelstahlrohr, wobei zwei Teflonhülsen vermieden, dass ein Teil des Eduktgases außen am Reaktionsrohr vorbei strömte. Das Edelstahlrohr wurde von fünf Heizelementen mit je zwei elektrischen Heizpatronen umschlossen. Diese wurden über die Regeleinheit der Firma HiTec Zang gesteuert. Ein Thermoelement sorgte für die Rückmeldung der Ist-Temperatur, ein weiteres Thermoelement diente der Aufzeichnung der Temperatur der Katalysatorschüttung. Das unterste Heizelement wurde nicht eingesetzt, das oberste verfügte über einen eigenen Regelkreis mit eigenem Thermoelement. Dadurch wurden die Teflonhülsen mit Rücksicht auf ihren maximal möglichen Einsatzbereich einer Temperatur von höchstens 200°C ausgesetzt. Nach oben und unten wurde der Reaktor mittels Flanschdeckeln mit Graphitdichtungen und Anschlüssen für Swagelok-Rohrleitungen abgedichtet. Im Reaktor herrschte minimaler Überdruck, der durch den Strömungswiderstand der Katalysatorschüttung, der Glaswolle und der Fritte hervorgerufen wurde.

Um den Reaktor herum führte eine Rohrleitung. Mit diesem Bypass konnte über 3-Wege-Hähne das Eduktgas am Katalysator vorbei geleitet werden. Dies ermöglichte die Analyse des Gasstromes, der im Experiment in den Reaktor eintrat. Ein weiterer Hahn zur Abluft erlaubte einen Druckausgleich, denn ein beim Umschalten der 3-Wege-Hähne evtl. auftretender Überdruck konnte das Katalysatorpulver durch die Fritte hindurch pressen oder zu einem kritischen Überdruck in der Waschflasche führen. Durch Vergleich von eintretendem und austretendem Gasstrom konnten so Umsätze und Selektivitäten der Reaktion berechnet werden.

Die Dosierung und Verdampfung des flüssigen Methanols erfolgte über eine Waschflasche mit Fritte, welche in einem Dewar-Gefäß mit Eis auf 0°C gekühlt wurde. Als Trägergas, welches durch das Methanol hindurch strömte und somit gesättigt wurde, diente Stickstoff. So wurde entsprechend dem Methanol-Dampfdruck bei 0°C eine Konzentration von ca. 4,5-5,5 Vol% erreicht (unabhängig vom Stickstoff-Volumenstrom). Die Konstanz und Reproduzierbarkeit dieser Dosierung war für diesen Versuchsaufbau im Gegensatz zu den Hochdurchsatz-Experimenten ausreichend, da mittels Bypass die Methanolkonzentration am Reaktoreingang mehrfach während der Experimente geprüft wurde.[°] Alle Gase (Stickstoff als Trägergas, Wasserstoff zur Reduktion,

[°] Bzgl. Konstanz und Reproduzierbarkeit der Dosierungsmethoden siehe Kap. 13.4, Seite 88

synthetische Luft zur Oxidation) wurden über software-gesteuerte Massen-Durchfluss-Controller (MFC) geregelt (siehe Fließbild).

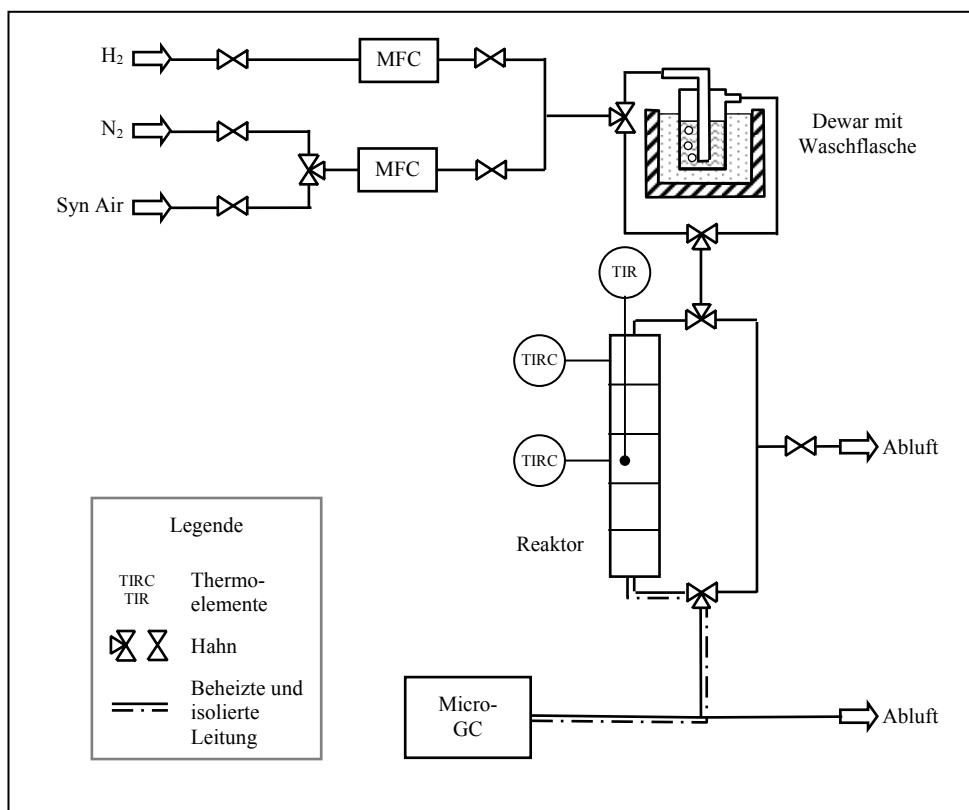


Abb. II.4: Vereinfachtes Fließbild des Strömungsrohrreaktors

N₂ strömte als Trägergas durch die eisgekühlte Methanol-Waschflasche. H₂ und synthetische Luft dienten der Vorbehandlung des Katalysators im Reaktor und strömten in diesem Fall an der Waschflasche vorbei.

Die Analyse der Edukt- und Produktgase erfolgte wie im Hochdurchsatz-Experiment mittels Zweikanal-Micro-Gaschromatograph (Varian, CP4900, siehe Kap. 15.1.4, Seite 98). Die Gase wurden mit den gleichen Säulen und Parametern getrennt. Aufgrund der Länge der Kapillare zum GC betrug die Probennahmezeit 60 Sekunden. Nach vorheriger Kalibrierung wurden den Peaks der Chromatogramme die entsprechenden Konzentrationen der Gase zugeordnet. Somit konnten Umsatz und Selektivität der Reaktion quantifiziert werden. Wie im Hochdurchsatz-Experiment war auch hier die Beheizung der Kapillare zum Micro-GC auf 100°C notwendig, um eine Kondensation der Methanol-Dämpfe und des gebildeten Wassers zu verhindern.

5.3. Reaktionsbedingungen

In den Hochdurchsatzexperimenten wurde jede Bibliothek ohne Vorbehandlung der Katalysatoren bei vier, manche bei sechs Temperaturen untersucht: 200, 250, 300, 350 bzw. 400 °C, sowie optional 150 und 175°C. Methanol wurde mit 0,063 g/h zusammen mit 8 ml/min ^f Argon über die elektronische Verdampfereinheit dosiert. In den zu Beginn der Arbeit durchgeführten Hochdurchsatz-Tests bestehender Bibliotheken wurde das Edukt über eine Waschflasche verdampft. Argon strömte in diesen Fällen mit 8 ml/min durch das auf 0°C temperierte Methanol und ergab so eine Konzentration von 4,5-5,5 Vol%.

Die Versuche im Strömungsrohrreaktor wurden standardmäßig mit 100 mg Katalysator der Korngröße 100-200 µm durchgeführt. Stickstoff strömte als Trägergas mit 12,5 ml/min durch die eisgekühlte Waschflasche, womit eine Methanolkonzentration von 4,5-5,5 Vol% erzielt wurde. Während eines Kurzzeitexperiments wurde die Reaktortemperatur schrittweise erhöht, wobei jede Temperatur für mindestens 30 Minuten konstant blieb. Dazwischen wurde während der Heizphase das Eduktgas durch den Bypass am Reaktor vorbei geleitet und analysiert. Zur Berechnung von Umsatz und Selektivität wurde zu jeder Temperatur das nächste Bypass-Signal herangezogen, um z. B. eine allmähliche Zunahme der Methanolkonzentration (hervorgerufen durch langsames Einstellen des Gleichgewichts in der Waschflasche) zu korrigieren. Wurden die Katalysatoren vor den Versuchen reduziert, so geschah dies für zwei Stunden bei 200°C in einem Strom von 5 ml/min Wasserstoff und 20 ml/min Stickstoff.

In den durchgeführten Langzeitversuchen im Strömungsrohrreaktor herrschte eine konstante Reaktortemperatur von 300°C bei sonst gleichen Parametern. Zu Beginn wurde für mindestens eine Stunde der Bypass gemessen und z. T. erfolgte während der 13- bis 18-stündigen Versuchsdauer eine weitere Bypass-Messung. Vor allen Langzeitexperimenten (außer Referenzkatalysator) wurde eine reduzierende Vorbehandlung unter obigen Bedingungen durchgeführt.

5.4. Synthese der Katalysatoren

Die Katalysatoren der Hochdurchsatz-Experimente wurden nach der Ethylenglykol-Syntheseroute hergestellt, die sich durch ihre Eignung für viele chemische Elemente

auszeichnete. Sie ließ sich sowohl in der robotergestützten Präparation für die Synthese der Bibliotheken als auch in der Herstellung der Katalysatoren in Bechergläsern, die für die meisten Versuche im Strömungsrohrreaktor nach dieser Route synthetisiert wurden, einsetzen. Die Katalysatoren für die Versuche im Strömungsrohrreaktor wurden außerdem noch via Pentanon- und Acetat-Route hergestellt, um die Auswirkungen der Synthesewege auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. Eine Beschreibung der Synthesen ist Kap. 17, Seite 103, zu entnehmen.

6. Referenzsubstanz: BASF Methanol-Synthese-Katalysator

Um die Aktivität der entwickelten Katalysatoren bemessen zu können, wurde zum Vergleich eine Referenzsubstanz herangezogen. Es wurde ein Methanol-Synthese-Katalysator der BASF AG, Ludwigshafen, gewählt, der auf den Elementen Cu und Zn basierte. Dieser zeigte auch für die Spaltung von Methanol ab 250°C hervorragende Aktivität, wie Versuche im Strömungsrohrreaktor belegten:

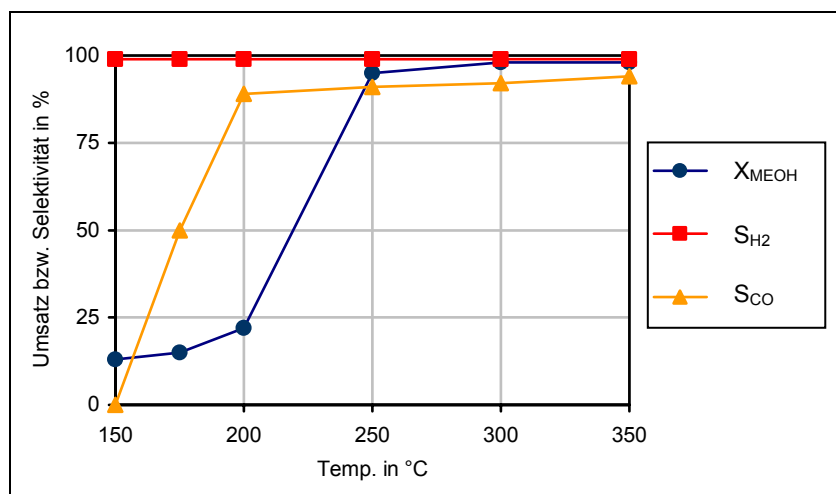


Abb. II.5: Aktivität des Referenz-Katalysators

Darstellung von Umsatz und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Reaktionsbedingungen siehe Kap. 16.2, S. 102, keine Vorbehandlung. Als Nebenprodukt entstand CO_2 .

^f Volumenstrom in Milliliter pro Minute unter Normbedingungen, d. h. 0°C und 1 bar Absolutdruck

7. Primary Screening: Untersuchung bereits existierender Bibliotheken

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Untersuchung bereits in der Forschungsgruppe existierender Katalysatorbibliotheken auf ihre katalytische Aktivität bzgl. der Spaltung von Methanol zu H_2 und CO. Tabelle II.1 zeigt die getesteten Bibliotheken und deren Zusammensetzungen. Die Auswahl basierte auf in der Literatur bekannten Elementen wie Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni und Zn (siehe Kap. 3.1.2). Es wurden bewusst edelmetallfreie Bibliotheken gewählt, da platin- und palladiumhaltige Katalysatoren bereits hinreichend in der Literatur untersucht wurden.

Bibliothek	Zusammensetzung
DoKi CuCeNi	ternärer Composition Spread der Elemente Cu, Ce und Ni (jeweils 0-80 mol% mit 5% Inkrement)
DoKi FCC	M_3Fe_{97} , M_3Ce_{97} und $M_{50}Ce_{50}$ mit M=55 verschiedene Metalle
DoKi MCN	M_3Co_{97} , M_3Mn_{97} und M_3Ni_{97} mit M=55 verschiedene Metalle
DoKi GIZ	M_3Ga_{97} , M_3In_{97} und M_3Zn_{97} mit M=55 verschiedene Metalle
DoKi NSC	M_3Cr_{97} , M_3Nb_{97} und $M_{50}Sn_{50}$ mit M=55 verschiedene Metalle
GeFr 001	binäre Composition Spreads der Elemente Ce, Co, Fe, In, K, Mo, Na, Ni, Sc und Y
MisAA 002	$M_{10}N_{10}Ce_{40}Fe_{40}$ mit M und N=18 verschiedene Metalle
SiSi 001 und 002	Teil des quinternären Composition Spreads der Elemente Co, Cr, Ni, Mn und Te (mit 10 % Inkrement)

Tabelle II.1: Übersicht der im Primary Screening verwendeten Bibliotheken

Diese Bibliotheken wurden bei den Temperaturen 200, 250, 300 und 400°C (außer MisAA 002, nur 400°C) entsprechend Kap. 16.1 Seite 101 mit einer Waschflasche zur Methanoldosierung getestet. Bei 200°C war keine signifikante Aktivität feststellbar. Erst bei Temperaturen ab 250°C zeigten besonders die Verbindungen folgender Elemente deutliche Umsätze: Ce, Co, Cu, Fe, Ga, In, Ni, Sn und Zn. Wie bei anderen endothermen Reaktionen nahm mit steigender Temperatur die absolute Aktivität zu. Diese Ergebnisse bildeten die Grundlage für den Beginn der kombinatorischen Entwicklung und die Synthese der ersten Katalysatorbibliothek.

8. Kombinatorische Entwicklung

8.1. Erste Katalysatorbibliothek

Die Entwicklung neuer Katalysatoren in dieser Arbeit bediente sich Methoden der kombinatorischen Chemie und könnte als „gerichtete Evolution“ bezeichnet werden.^[85] So fand zunächst eine Selektion der chemischen Elemente entsprechend der Ergebnisse des Primary Screenings bereits bestehender Katalysatorbibliotheken und dem auf Literatur gestützten Wissen statt. Die ersten Tests konzentrierten sich auf binäre Systeme durch paarweise Kreuzung dieser ausgewählten Elemente miteinander, wobei die Zusammensetzung jedes Paares einer quantitativen Mutation unterworfen wurde. Dies geschah durch die Synthese binärer Composition Spreads der Elemente Ce, Co, Cu, Ga, In, La, Mn, Ni und Zn, wobei einige im Hinblick auf die Kapazität einer Bibliothek und die bisherigen Ergebnisse nicht im gesamten Bereich 0 bis 100 mol% synthetisiert wurden.

Die Ergebnisse der anschließenden Untersuchung fasst Abb. II.6 zusammen. Das Leerloch zeigte bei 200°C eine große Streuung. Dies wurde durch ein leichtes Verschieben der Signale verursacht und konnte durch eine Modifizierung der Parameter des Micro-GC behoben werden. Die Aktivitäten des BASF-Referenzkatalysators lagen für 250°C bis 350°C eng zusammen, während sie bei 200°C geringer waren als bei einigen der Composition Spreads, z. B. CoCu, MnCu, NiCu und ZnCu. Neben diesen vier Elementpaarungen waren besonders bei mittleren Temperaturen CeCu und LaCu und bei hohen Temperaturen CeCo, CeNi, CoNi und ZnNi aktiv. Dabei zeigten v. a. NiCu, CoCu, CoNi und CeCo die höchsten Selektivitäten für Kohlenmonoxid (aus Gründen der Übersicht nicht im Diagramm enthalten). Die aus anderen Projekten stammenden und aufgrund ihrer Zusammensetzung vielversprechenden Katalysatoren Rh₁Al₉₉ und Al₃Zn₃₂Cu₆₅ wurden zum Vergleich herangezogen, konnten den BASF-Referenzkatalysator jedoch nicht übertreffen und wurden daher nicht weiter untersucht.

8.2. Visualisierung des Ergebnisses

Um das Ergebnis präsentieren zu können, war es wichtig, eine Darstellung zu finden, die alle entscheidenden Parameter parallel zeigte, aber dennoch übersichtlich genug war, um Ausreißer, Tendenzen und Zusammenhänge erkennen zu können. Bekannte

Visualisierungen erfüllten diese Bedingungen nicht oder waren nicht für die Wiedergabe in gedruckter Form geeignet (z. B. Heatmaps). Entscheidend waren bei der ersten Bibliothek die Einflüsse von Temperatur und Zusammensetzung. Die intuitivste Darstellung für letztere war ihre Auftragung auf der x-Achse gegen die normierte Aktivität auf der y-Achse. Die Aktivität nahm meist mit steigender Reaktionstemperatur um etwa eine Zehnerpotenz zu, sodass die Resultate der verschiedenen Temperaturen im gleichen Diagramm farbkodiert übereinander mit logarithmischer y-Achse dargestellt werden konnten. Da die Bibliothek über 20 verschiedene binäre Systeme enthielt, wurde eine tabellarische Anordnung der Einzeldiagramme gewählt. Trotz dieser übersichtlichen Visualisierung konnte nur ein Signal (die normierte H₂-Entwicklung) dargestellt werden, während etwa auf Methanolabnahme und CO-Entwicklung verzichtet werden musste. Hierfür bot sich die Software „Spotfire Decision Site“ an, die auf die Darstellung und Auswertung umfangreicher mehrdimensionaler Datensätze spezialisiert ist.

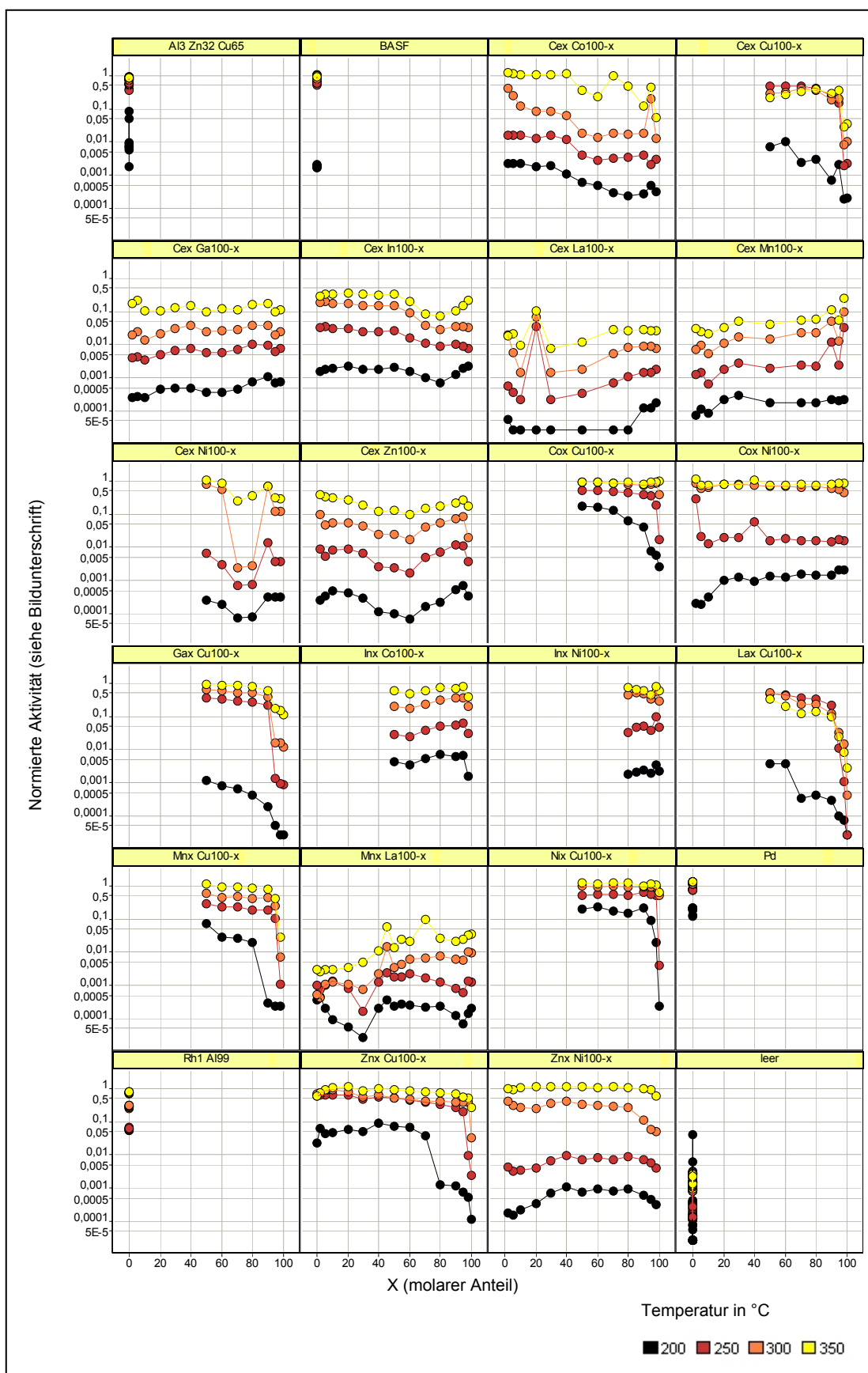


Abb. II.6: Ergebnis der ersten Katalysatorbibliothek

*Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, MeOH-Dosierung über Waschflasche mit 8 ml/min Ar, ca. 5 Vol% MeOH
 In den einzelnen Feldern sind die Ergebnisse für jeweils einen binären Composition Spread zu sehen. Die x-Achse zeigt den molaren Anteil X des ersten genannten Elementes (z. B. $Ce_X Co_{100-X}$); die Temperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf den BASF Referenzkatalysator bei 350°C normiert und auf der y-Achse logarithmisch dargestellt. Neben den Composition Spreads sind zum Vergleich der Referenzkatalysator, ein Al-Cu-Zn- sowie ein Rh-Al-Mischoxid, ein Pd-haltiger Perovskit (Pd) und ein Leerloch dargestellt.*

8.3. Zweite Katalysatorbibliothek

Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgte die Synthese der zweiten Bibliothek. Es wurden binäre Composition Spreads der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn und Zn synthetisiert, wobei einige der unvollständigen Composition Spreads der ersten Bibliothek vervollständigt wurden.

Der BASF-Referenzkatalysator verhielt sich ähnlich wie in den Messungen der ersten Bibliothek, was die Reproduzierbarkeit der Methode und damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bestätigte. Bei 200°C waren v. a. NiCu, CuCr und CoCu deutlich aktiver als die restlichen Composition Spreads. Bei mittleren Temperaturen kamen zu diesen die Elementpaarungen MnCu, ZnCu, FeCu und NiFe hinzu, welche auch bei 350°C die aktivsten sein sollten. Dabei zeigten erneut wie in der ersten Bibliothek CoCu und NiCu die höchsten Selektivitäten für Kohlenmonoxid (aus Gründen der Übersicht nicht im Diagramm enthalten). Auffällig war, dass alle Katalysatoren mit Cu, Ni oder Zn in Kombination mit einem der anderen Elemente besonders hohe Aktivitäten zeigten. Da diese drei Elemente von besonderer Bedeutung zu sein schienen, wurde zur Optimierung ein entsprechender ternärer Composition Spread untersucht.

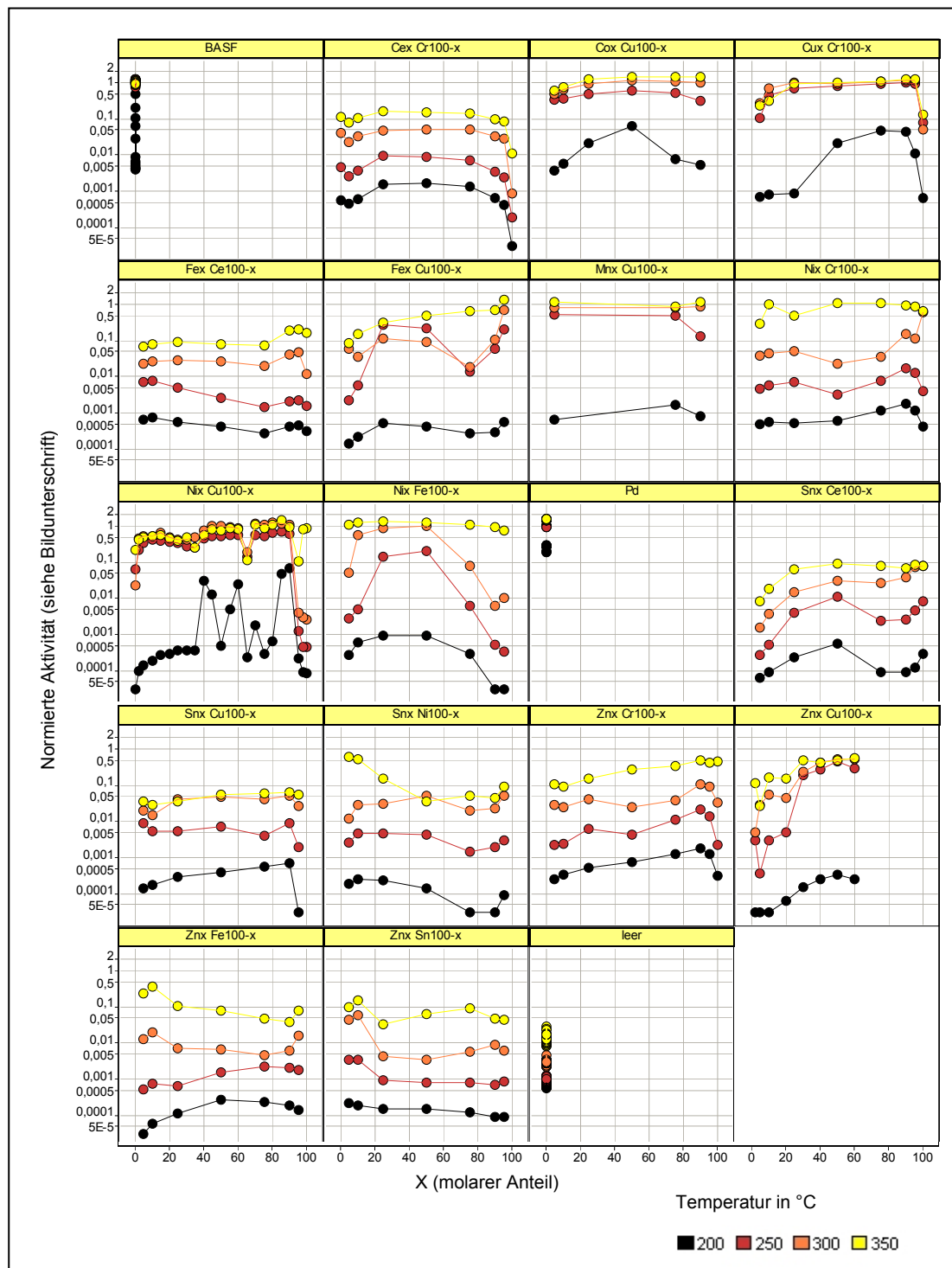


Abb. II.7: Ergebnis der zweiten Katalysatorbibliothek

Synthese: Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C

Reaktionsbedingungen: offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C

In den einzelnen Feldern sind die Ergebnisse für jeweils einen binären Composition Spread zu sehen. Die x -Achse zeigt den molaren Anteil X des ersten genannten Elementes (z. B. $Ce_x Co_{100-x}$); die Temperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf den BASF Referenzkatalysator bei 350°C normiert und auf der y -Achse logarithmisch aufgetragen. Neben den Composition Spreads sind zum Vergleich der Referenzkatalysator, ein Pd-haltiger Perovskit (Pd) und ein Leerloch dargestellt.

9. Das System Cu-Ni-Zn

9.1. Ternärer Composition Spread

Aus den vorhergehenden Mutationen wurden die drei auffälligsten Elemente, Cu, Ni und Zn, selektiert und miteinander gekreuzt. Dazu wurde der ternäre Composition Spread dieser Elemente mit 10 %-Schrittweite synthetisiert. Nachfolgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen im Hochdurchsatzreaktor bei 200-350°C.

Erst ab 250°C war eine signifikante Wasserstoff-Entwicklung zu detektieren, welche mit steigender Temperatur deutlich zunahm. Bei allen Temperaturen war die Zink reiche Region inaktiv, ebenso wie die 100 % Oxide Cu₁₀₀, Ni₁₀₀ und Zn₁₀₀ (in den Ecken der Diagramme), was belegte, dass eine gewisse Dotierung für den Ablauf der Reaktion erforderlich war. In der Cu-reichen Region sowie in der Ni-reichen Hälfte der binären Linie Cu-Ni befanden sich die besten Katalysatoren, deren Aktivitäten sehr eng beieinander lagen. Um eine Auswahl des besten Katalysators treffen zu können, war eine feinere Abstufung der Zusammensetzungen notwendig, weshalb ein Teil dieses Composition Spreads mit einer Schrittweite von 5 % synthetisiert wurde.

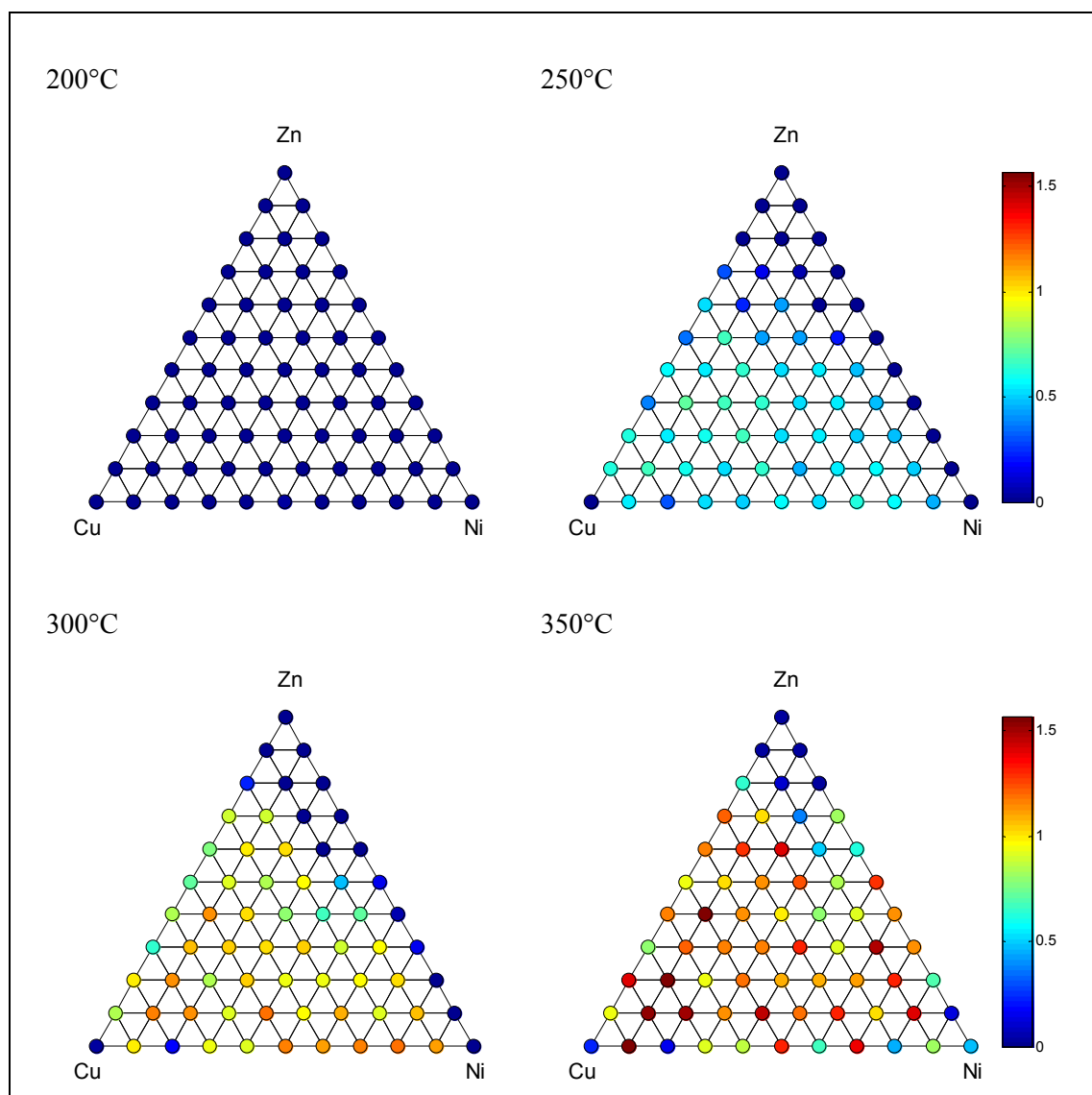


Abb. II.8: Ergebnis der Hochdurchsatzversuche des ternären Composition Spreads Cu-Ni-Zn Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C Farbliche Darstellung der Aktivität (Wasserstoffentwicklung) bei verschiedenen Temperaturen normiert auf den BASF-Referenz-Katalysator bei 350°C. Der Abstand der Punkte beträgt entlang der Verbindungslinien 10 %, wobei in den Ecken die reinen Oxide (100 %) vorliegen.[§]

9.2. Ausschnitt aus ternärem Composition Spread

Es wurde ein Ausschnitt des ternären Cu-Ni-Zn-Systems synthetisiert, wobei die molaren Anteile in den Bereichen 40-90 % für Cu, 10-60 % für Ni und 0-50 % für Zn je in

[§] Die Darstellung erfolgte mit dem Programm CatVis, entwickelt von Sieg^[47]

5 %-Schritten variiert wurden. In Abb. II.9 sind die Ergebnisse des Composition Spreads in 10 %-Schritten (große Punkte) und die des Spreads in 5 %-Schritten (kleine Punkte) exemplarisch bei 250°C mit gleicher Farbskala gegenüber gestellt. Der Vergleich zeigte, dass die Aktivitäten der beiden Fälle bis auf wenige Ausreißer gut übereinstimmen. Dies war ein Indiz für die Reproduzierbarkeit der Synthese sowie der Untersuchungsmethode.

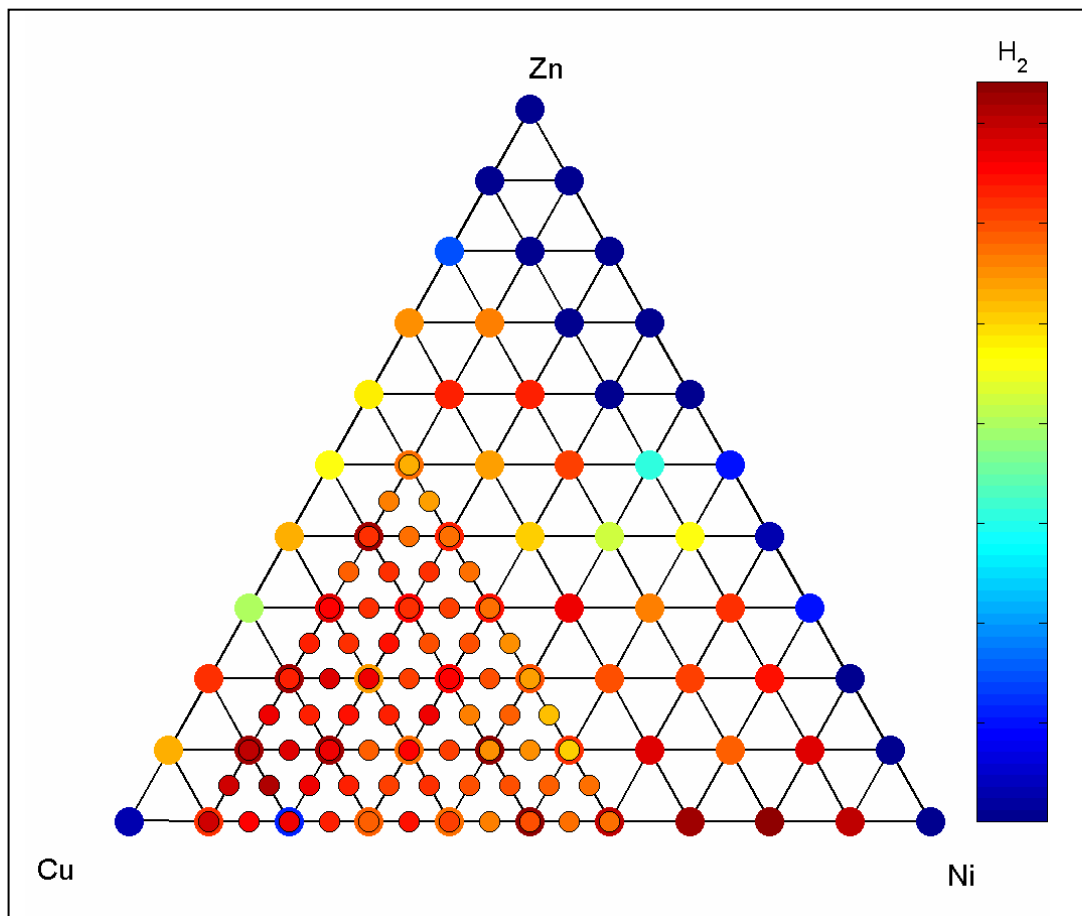
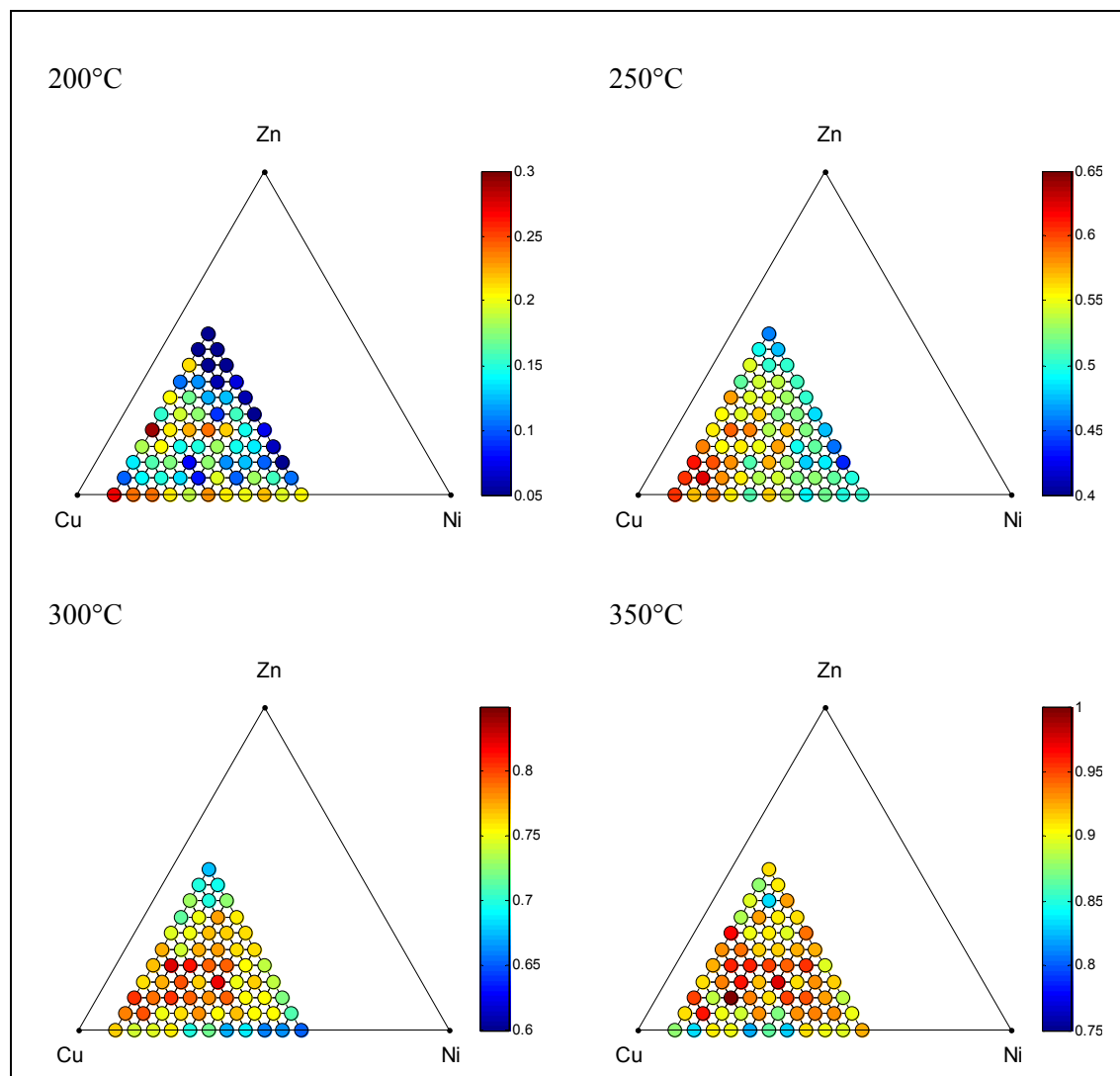


Abb. II.9: Vergleich: ternärer Composition Spread und Ausschnitt daraus

Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C

Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C

Farbliche Darstellung der Aktivität (Wasserstoffentwicklung) bei 250°C zur Prüfung der Reproduzierbarkeit. Die Farbskala ist nicht normiert sondern gibt die absolute H₂-Konzentration ohne Einheit an.



*Abb. II.10: Ergebnis des Ausschnitts des ternären Composition Spreads Cu-Ni-Zn
 Synthese: Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen: offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert
 über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C
 Farbliche Darstellung der Aktivität (Wasserstoffentwicklung) bei verschiedenen
 Temperaturen normiert auf den BASF-Referenz-Katalysator bei 350°C, wobei zur
 besseren Übersicht die Farbskalen der einzelnen Abbildungen an die jeweiligen
 Wertebereiche angepasst wurden. Der Abstand der Punkte beträgt entlang der Ver-
 bindungslinien 5 %. Die Grenzen des gesamten Cu-Ni-Zn-Systems werden durch die
 schwarzen Dreiecke symbolisiert.*

Die Ergebnisse dieses Ausschnitts des Cu-Ni-Zn-Systems bei verschiedenen Temperaturen stellt Abb. II.10 dar. Die Farbskalen zeigen, dass die Aktivitäten jeweils dicht beieinander lagen, aber im Vergleich verschiedener Temperaturen miteinander deutlich streuten. Dennoch war der Cu-reichere Bereich bei allen vier Temperaturen der aktivste. Dies erlaubte den Schluss, dass in diesem Bereich eine geringe Modifikation der Zusammensetzung innerhalb dieser drei Elemente keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hatte. Unter Berücksichtigung des hier nicht dargestellten

CO-Signals fiel die Wahl auf $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ als Katalysator für die weitere Optimierung. Dieser war bei 250°C bis 350°C einer der aktivsten und zeigte bei 250°C die größten Konzentrationen an H_2 und CO.

9.3. Untersuchung des $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Mischoxids im Strömungsrohrreaktor

Um das Ergebnis des Hochdurchsatz-Experimentes zu verifizieren und den tatsächlichen Umsatz zu bestimmen, wurde der Katalysator $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ nach der Ethylenglykol-Route gemäß Kap. 17.3 synthetisiert, bei 400°C an Luft kalziniert und im Strömungsrohrreaktor ohne und mit reduzierender Vorbehandlung getestet.

Die Methanoldosierung erfolgte über eine eisgekühlte Waschflasche mit 12,5 ml/min N_2 als Trägergas. Die Temperatur jedes Messpunktes wurde für 30 Minuten konstant gehalten, wobei in den Aufheizphasen zwischen den Messpunkten die Bypass-Strömung analysiert wurde. Es wurden zunächst 100 mg des Katalysators ohne Vorbehandlung eingesetzt. Im zweiten Experiment wurden weitere 100 mg frische Substanz zwei Stunden bei 200°C mit 20 Vol% H_2 in N_2 reduziert und anschließend dem gleichen Messprogramm unterzogen (siehe Kap. 16.2).

Durch die vorangehende Reduktion konnte der Umsatz enorm gesteigert werden: Bei 200°C wurden 49 % und ab 250°C über 90 % erreicht (Maximum: 96 % Umsatz bei 300°C). Unterhalb von 200°C war kein Umsatz festzustellen. Die Selektivität für Wasserstoff blieb unverändert bei 100 %, während sich die Selektivität für Kohlenmonoxid geringfügig verschlechterte (89-96 %, die restlichen Kohlenstoffatome wurden zu CO_2 oxidiert). Im Vergleich des reduzierten Katalysators mit dem BASF Referenzkatalysator (siehe Abb. II.5, Seite 44) zeigte letzterer außer bei 200°C einen größeren Umsatz. Die Selektivitäten für Wasserstoff waren mit jeweils 100 % identisch, während die Selektivität für Kohlenmonoxid bei $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ unwesentlich höher war. Das entdeckte Mischoxid reichte demnach an die Aktivität der Referenz heran und sollte im nächsten Schritt durch Dotierung optimiert werden.

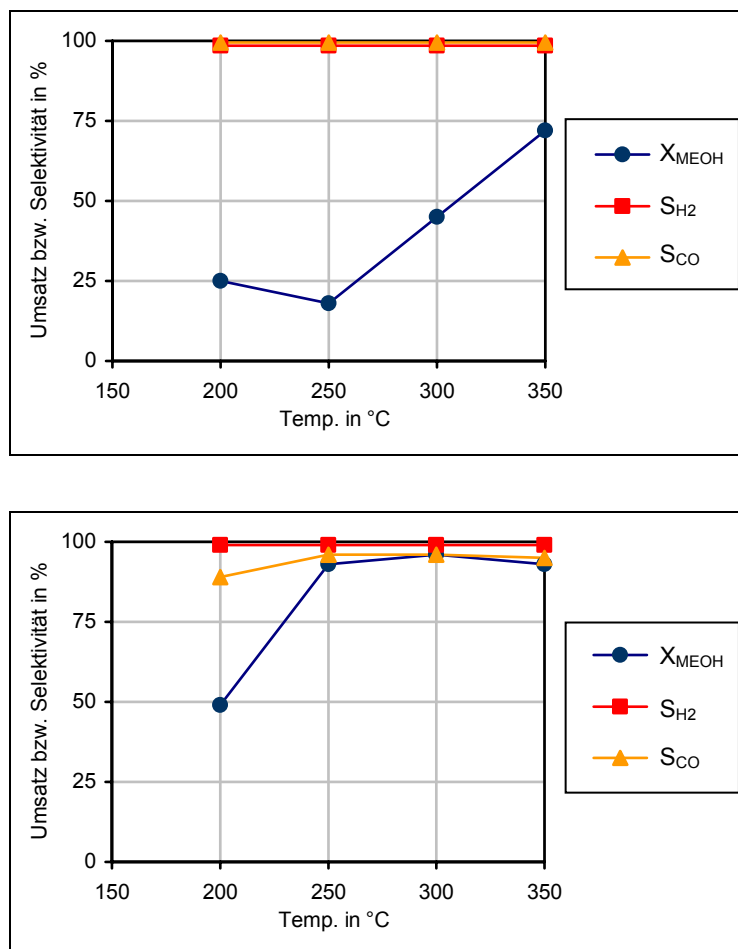


Abb. II.11: Untersuchung des Katalysators $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ im Strömungsrohrreaktor
Darstellung von Umsatz und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Reaktionsbedingungen siehe Text und Kap. 16.2, S. 102. Die obere Grafik zeigt das Ergebnis ohne Vorbehandlung, die untere das Ergebnis mit reduzierender Vorbehandlung des Katalysators. Als Nebenprodukt entstand CO_2 .

Die durchgeführte XRD-Untersuchung gab Aufschluss über die veränderte Aktivität. Nach der Synthese war hauptsächlich CuO und etwas NiO jedoch kein ZnO zu erkennen. Der Anteil des letzteren war entweder zu gering für eine Detektion, oder ZnO war im Gitter des CuO gelöst. Nach der Reaktion mit reduzierender Vorbehandlung war fast ausschließlich Cu und nur noch wenig CuO festzustellen. NiO war verschwunden, und es konnten weder Zn noch Ni entdeckt werden. Sollte sich Ni gebildet haben, so war dies vermutlich im Cu gelöst. Die Reduktion des CuO zu Cu deckte sich nicht nur mit Berichten in der Literatur,^[3, 24] sondern erlaubte auch den Schluss, dass metallisches Cu die hauptsächlich aktive Spezies war, was die unterschiedlichen Aktivitäten erklärte.

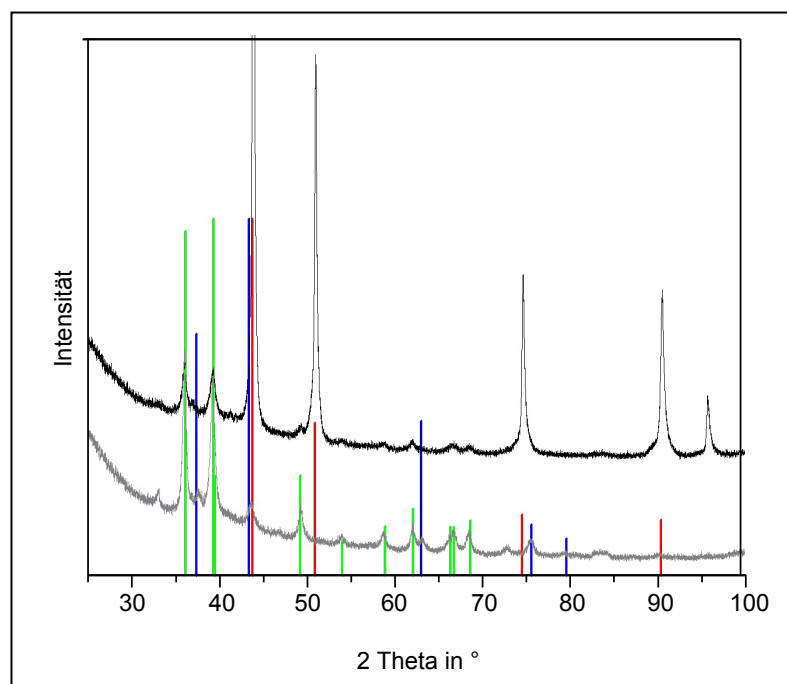


Abb. II.12: XRD-Untersuchung des $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Katalysators

Blau: NiO , Grün: CuO , Rot: Cu

Grau: Katalysator nach der Präparation nach Kap. 17.1.1

Schwarz: Katalysator nach der Untersuchung im Strömungsrohrreaktor mit vorheriger reduzierender Vorbehandlung

9.4. Dotierung von $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$

Zur weiteren Optimierung wurde der Katalysator mit 21 verschiedenen Metallen mit jeweils 2, 5 und 10 mol% dotiert. Durch das Hinzufügen des Dotierelementes in diesen drei verschiedenen Konzentrationen wurde eine gewisse Redundanz und damit eine höhere Verlässlichkeit der erhaltenen Daten gewährleistet. So konnten nicht nur Ausreißer leichter entdeckt werden, sondern zusätzlich konnten auch (z. B. bei In) Trends erkannt werden. Diese kombinatorische Vorgehensweise entsprach der „Representational Strategy“ (siehe Kap. 3.2.1, Seite 21): Zu dem bereits gefundenen lokalen Maximum im ternären System ($\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$) kam durch Dotierung mit einem vierten Element eine weitere Dimension des Suchraumes hinzu, was zu einem neuen lokalen Maximum führen sollte.

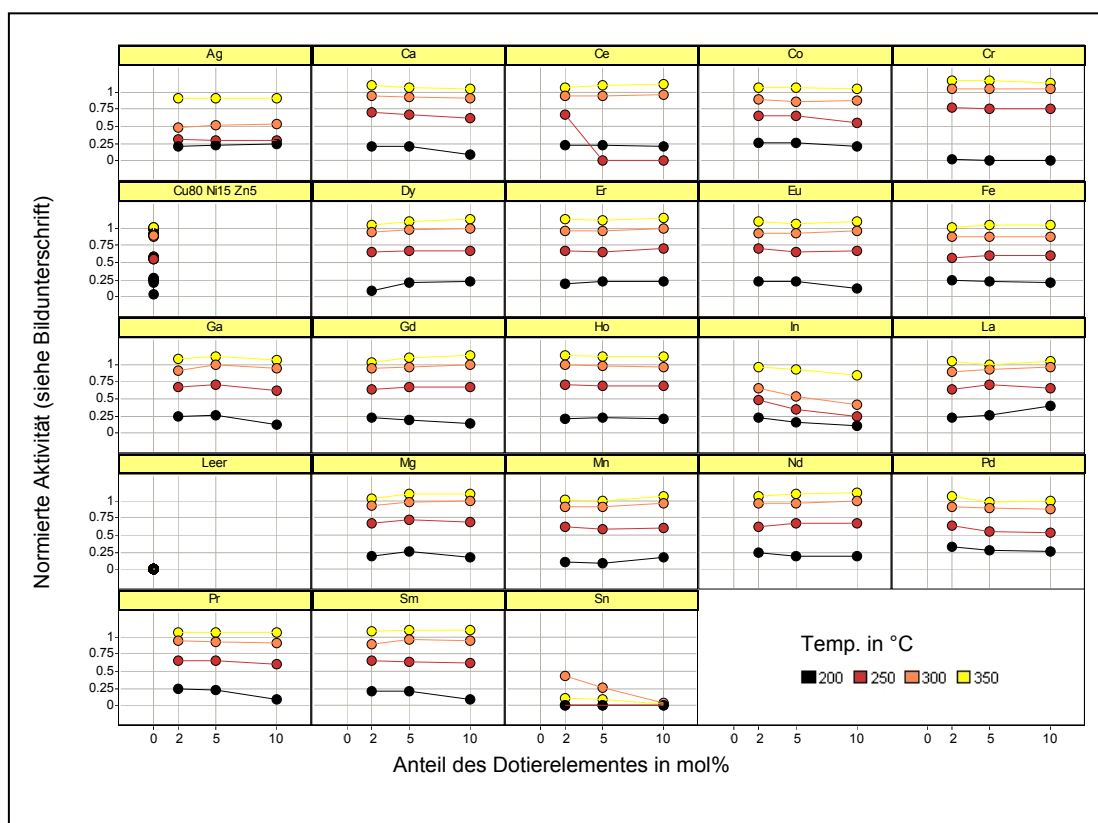


Abb. II.13: Dotierung des Katalysators $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ mit 21 verschiedenen Elementen
 Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, $0,063\text{ g/h}$ MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C
 In den einzelnen Feldern sind die Ergebnisse für jeweils ein Dotierelement zu sehen. Zum Vergleich wurde auch der undotierte $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ Katalysator und ein Leerloch (Hierbei überlappen sich die Punkte der verschiedenen Temperaturen.) dargestellt. Die x-Achse zeigt den Gehalt des Dotierelementes in mol%; die Temperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf den undotierten Katalysator bei 350°C normiert und auf der y-Achse dargestellt.

Die Abbildung zeigt das Ergebnis dieser Dotierung im Vergleich zur undotierten Substanz bei vier verschiedenen Temperaturen. In den meisten Fällen hatten Grad und Art der Dotierung keine Auswirkung auf die katalytische Aktivität. Während bei Sn die Aktivität drastisch sank und gegen null ging, konnte nur bei den Elementen Cr, Ga, Gd, Ho und Nd eine geringfügige Steigerung festgestellt werden. Da in der Literatur bereits Katalysatorsysteme basierend auf Cu und Zn existierten, ^[24, 25, 27] und offensichtlich keine signifikante Verbesserung des $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ Katalysators zu erreichen war, wurde die kombinatorische Entwicklung an dieser Stelle abgebrochen.

Mit den verwendeten Kombinatorik-Methoden war eine Optimierung der Zusammensetzung lediglich innerhalb der Elemente möglich, die zu Beginn im Pool der Aus-

gangselemente vorhanden waren. Daher war das Finden eines Katalysators, der die bereits in der Literatur bekannten Elemente Cu und Zn enthielt, eine Validierung der verwendeten Methode. Es folgte der erneute Beginn der kombinatorischen Schleife basierend auf einem größeren Pool an Ausgangselementen.

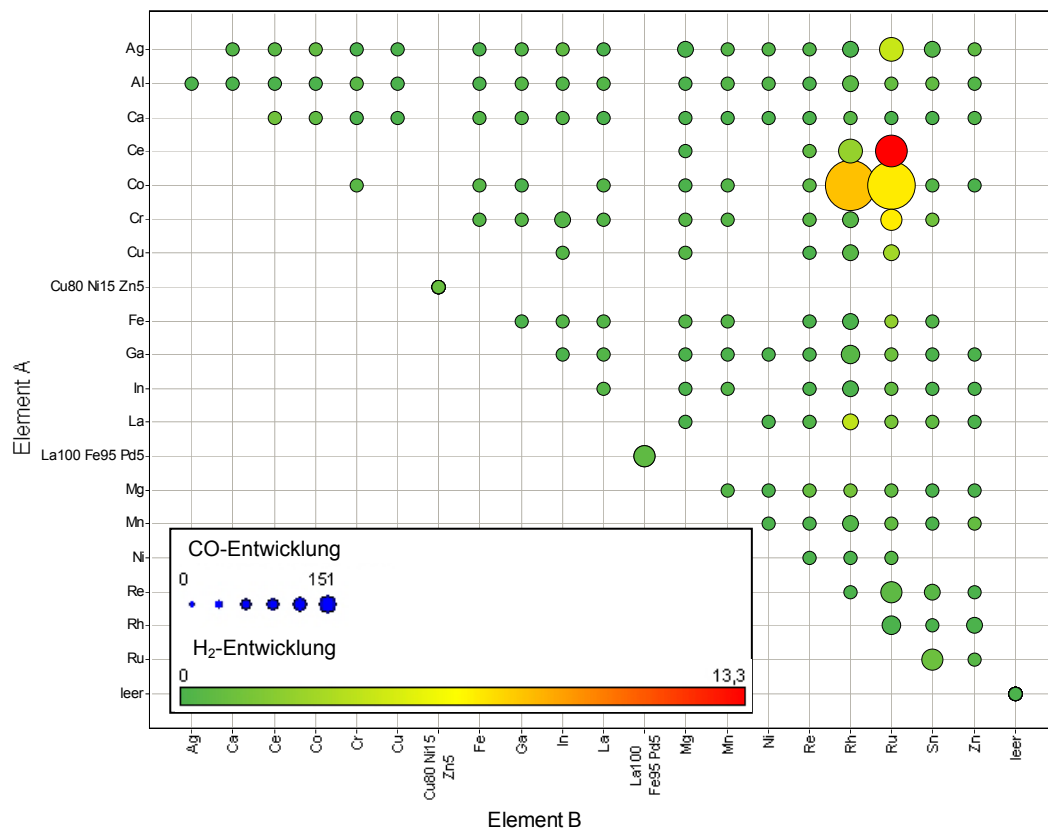
10. Neubeginn der kombinatorischen Schleife

10.1. Hochdiverse Bibliothek mit 50:50-Kombinationen

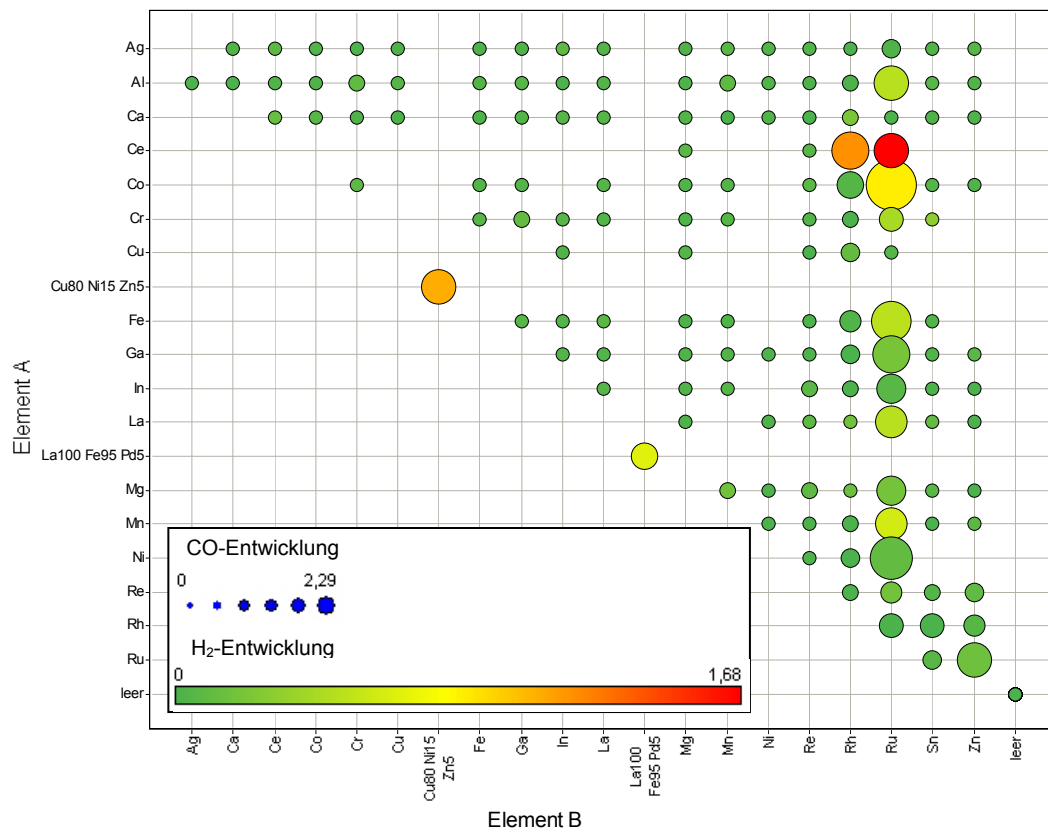
Da die Optimierung des $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Mischoxids nicht weiter verfolgt wurde, musste die kombinatorische Schleife neu begonnen werden. Während im ersten Durchlauf nur Elemente berücksichtigt wurden, die in den bereits existierenden Katalysatorbibliotheken des Primary Screening eine signifikante Aktivität zeigten, wurde nun von einer breiteren Basis ausgegangen: 19 verschiedene Elemente, darunter auch die selten in der Literatur genannten Edelmetalle Re, Rh und Ru. Diese Elemente wurden alle im Verhältnis 50:50 miteinander kombiniert, was dem kombinatorischen Werkzeug der „All-two-way-combinations“-Strategie entsprach (siehe Kap. 3.2.1, Seite 21). Eine weitergehende Variation der Zusammensetzungen hätte die Anzahl der zu testenden Proben über ein handhabbares Maß hinaus wachsen lassen. Die so nach der Ethylenglykol-Route (siehe Kap. 17.1.1, Seite 103) synthetisierte Bibliothek wurde bei vier verschiedenen Temperaturen untersucht, siehe Abb. II.14.

Wie erwartet erhöhte sich mit steigender Temperatur die Anzahl aktiver Katalysatoren sowie die Mengen an gebildetem Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Entsprechend den vorangegangenen Versuchen traf dies auch für den Katalysator $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ zu, welcher hier als Vergleich diente. Bei 200°C zeigten nur die Rh- und Ru-haltigen Substanzen eine signifikante Aktivität, besonders zusammen mit den Elementen Ag, Ce, Co und Cr. Bei 250°C wurden auch viele der übrigen Kombinationen mit Ru aktiv, sowie bei 300°C zusätzlich einige der Rh-haltigen. Diese Edelmetall-Katalysatoren wurden bei 350°C bzgl. der H_2 -Bildung von edelmetallfreien Verbindungen der Elemente Co, Cr, Fe und Ni übertroffen. Letztere zeigten somit bei dieser Temperatur auch eine höhere Aktivität bzgl. der Bildung von H_2 als $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$.

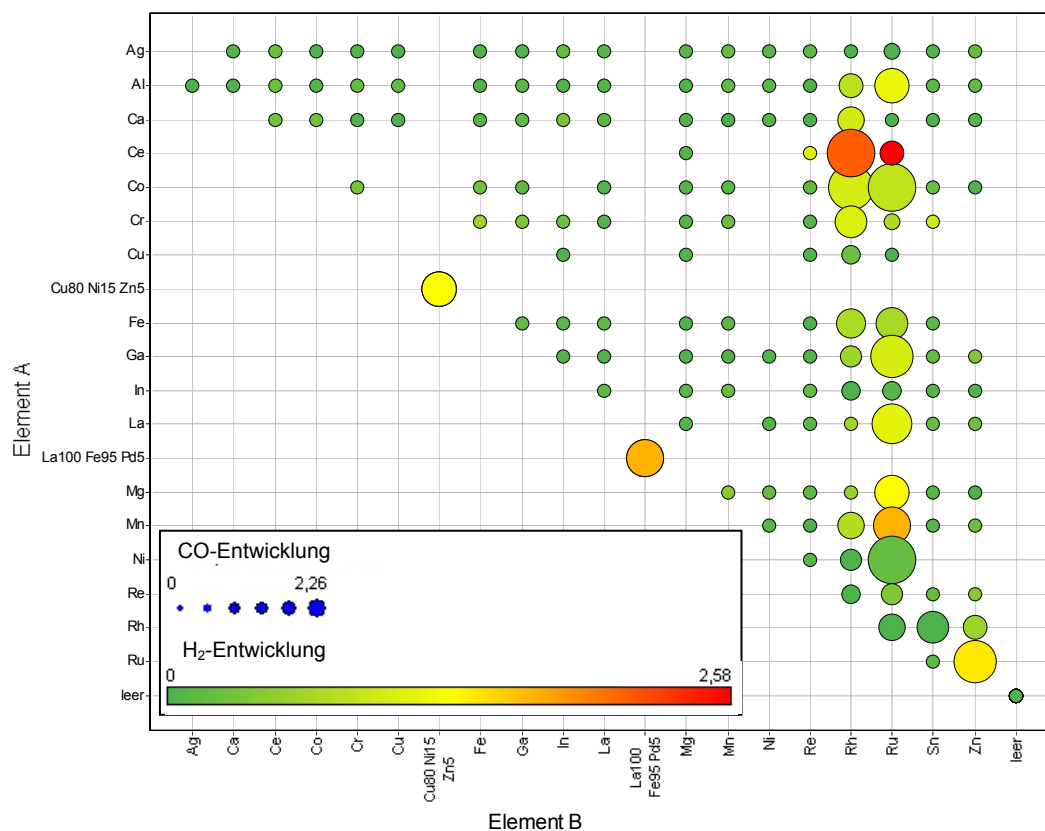
200°C



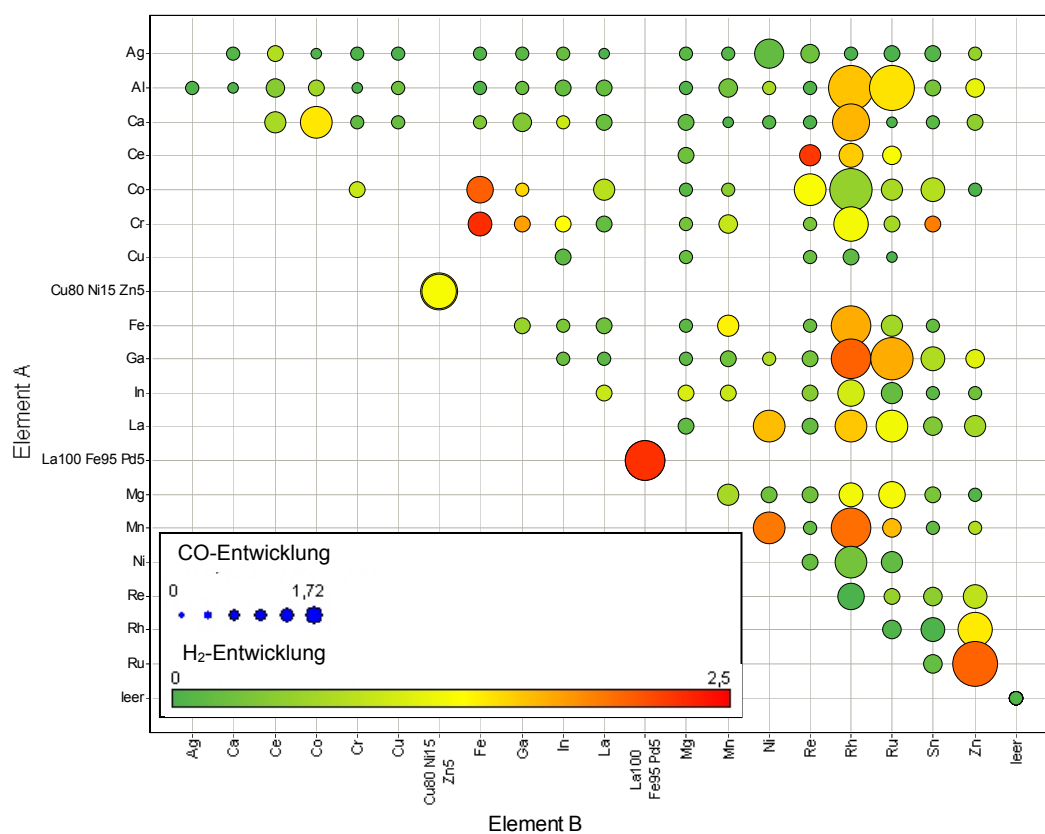
250°C



300°C



350°C



*Abb. II.14: Ergebnis der Bibliothek mit 50:50-Kombinationen aus 19 Elementen
Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h
MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C
Die x- und y-Achsen zeigen die Elemente der binären Paarungen. Die H₂-Entwicklung wird durch die Farbe, die CO-Entwicklung durch die Größe der Punkte wiedergegeben. Die Werte wurden auf Cu₈₀Ni₁₅Zn₅ bei der jeweiligen Temperatur normiert. Zum Vergleich wurden die Mischoxide Cu₈₀Ni₁₅Zn₅ und La₁₀₀Fe₉₅Pd₅ sowie ein Leerloch mit aufgenommen.*

Die aktiven Substanzen ließen sich in zwei Klassen einteilen:

1. Rh- und Ru-haltige Katalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen die höchsten Umsätze lieferten, während sie bei 350°C nur noch für CO die höchste Aktivität zeigten
2. edelmetallfreie Katalysatoren, die bei 350°C z. T. aktiver waren als die Vergleichssubstanz Cu₈₀Ni₁₅Zn₅ und damit mehr H₂ bildeten als die Rh- und Ru-Katalysatoren

Auf der untersuchten Bibliothek war neben den binären Mischoxiden der Katalysator La₁₀₀Fe₉₅Pd₅ enthalten, welcher einem Projekt über organische Kupplungsreaktionen entstammte (siehe Kap. 13.4, Seite 88). Er zeigte bei allen Versuchen eine deutliche CO-Entwicklung und mit steigender Temperatur eine zunehmende H₂-Bildung. Obwohl dieser Katalysator bei 350°C zu den aktivsten gehörte, wurde er für die Methanolspaltung nicht weiter verfolgt, da Pd-haltige Substanzen für diese Reaktion in der Literatur bereits ausführlich studiert wurden. [4, 13, 15]

Bei der Synthese der Re-haltigen Katalysatoren dieser Bibliothek trat ein Fehler auf, weshalb die entsprechenden Ergebnisse nicht verlässlich waren. Re wurde daher auf der siebten Bibliothek erneut untersucht.

Zur Visualisierung der Ergebnisse bot sich ein matrixförmiger Plot an, da jede Elementpaarung nur einmal als 50:50-Kombination auftrat. Die verwendeten Elemente wurden entlang der x- und y-Achsen des Diagramms aufgetragen, sodass an den jeweiligen Schnittpunkten über Farbe und Größe der Indikatoren zwei Informationen, nämlich die H₂- und CO-Entwicklung jedes einzelnen Katalysators, parallel dargestellt werden konnten. Die Normierung der Intensitäten und parallele Darstellung der Reaktionstemperaturen erlaubten den Vergleich und die Bewertung aller Substanzen der Bibliothek.

10.2. Optimierung durch binäre Composition Spreads

Von der vorangegangenen Bibliothek wurden die aktivsten Kombinationen bestimmt und auf den Katalysatorbibliotheken 6 und 7 als binäre Composition Spreads synthetisiert. Somit wurde erneut die „Representational Strategy“ angewandt (siehe Kap. 3.2.1, Seite 21): Den bereits gefundenen lokalen Maxima des Suchraumes in Form der aktivsten Elementkombinationen wurde eine weitere Dimension durch die Bestimmung der optimalen Zusammensetzungen aller Elementpaare hinzugefügt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Die besten dieser so zusammensetzungsoptimierten Substanzen wurden später im Strömungsrohrreaktor näher untersucht. Da in dem verwendeten Reaktorsystem Luftsauerstoff nicht restlos ausgeschlossen werden konnte, gab es eine starke Tendenz zur Oxidation von CO zu CO₂. Daher wurden bei ausgeprägter H₂-Bildung auch Katalysatoren mit geringerer CO-Selektivität als die der Referenz ausgewählt.

Der Composition Spread AgCo wurde außer bei 200°C mit zunehmendem Ag-Anteil aktiver und übertraf dort die Referenz. Er zeigte bei mittleren Temperaturen die größte CO-Selektivität der gesamten Bibliothek, weshalb Ag₉₀Co₁₀ für konventionelle Versuche ausgewählt wurde. Die AgIn-Katalysatoren zeichneten sich besonders durch ihre hohe Aktivität bei 300°C und 350°C aus. Dieser Composition Spread wurde mit zunehmendem Ag-Anteil inaktiver, und zeigte bei allen Zusammensetzungen eine geringere Selektivität für CO als die Referenz. Ag₁₀In₉₀ wurde als aktivster Katalysator gewählt. Die Elementkombination CaIn war in der Ca-reichen Hälfte ab 300°C deutlich aktiver als die Referenz Cu₈₀Ni₁₅Zn₅ mit einem Maximum bei Ca₅₀In₅₀, jedoch mit geringerer CO-Selektivität. Die an Co reichen CoCr-Katalysatoren konnten nur bei 200°C die Referenz übertreffen und zeigten dabei die größte CO-Selektivität der Bibliothek. Co₉₀Cr₁₀ wurde daher im Strömungsrohrreaktor untersucht. Die Elementpaarung CrIn zeigte mit zunehmendem Cr-Anteil eine abnehmende Wasserstoffbildung, war aber außer bei 250°C (z. T. deutlich) aktiver als die Referenz, wenn auch mit geringerer CO-Selektivität. Cr₁₀In₉₀ war dabei der aktivste Katalysator.

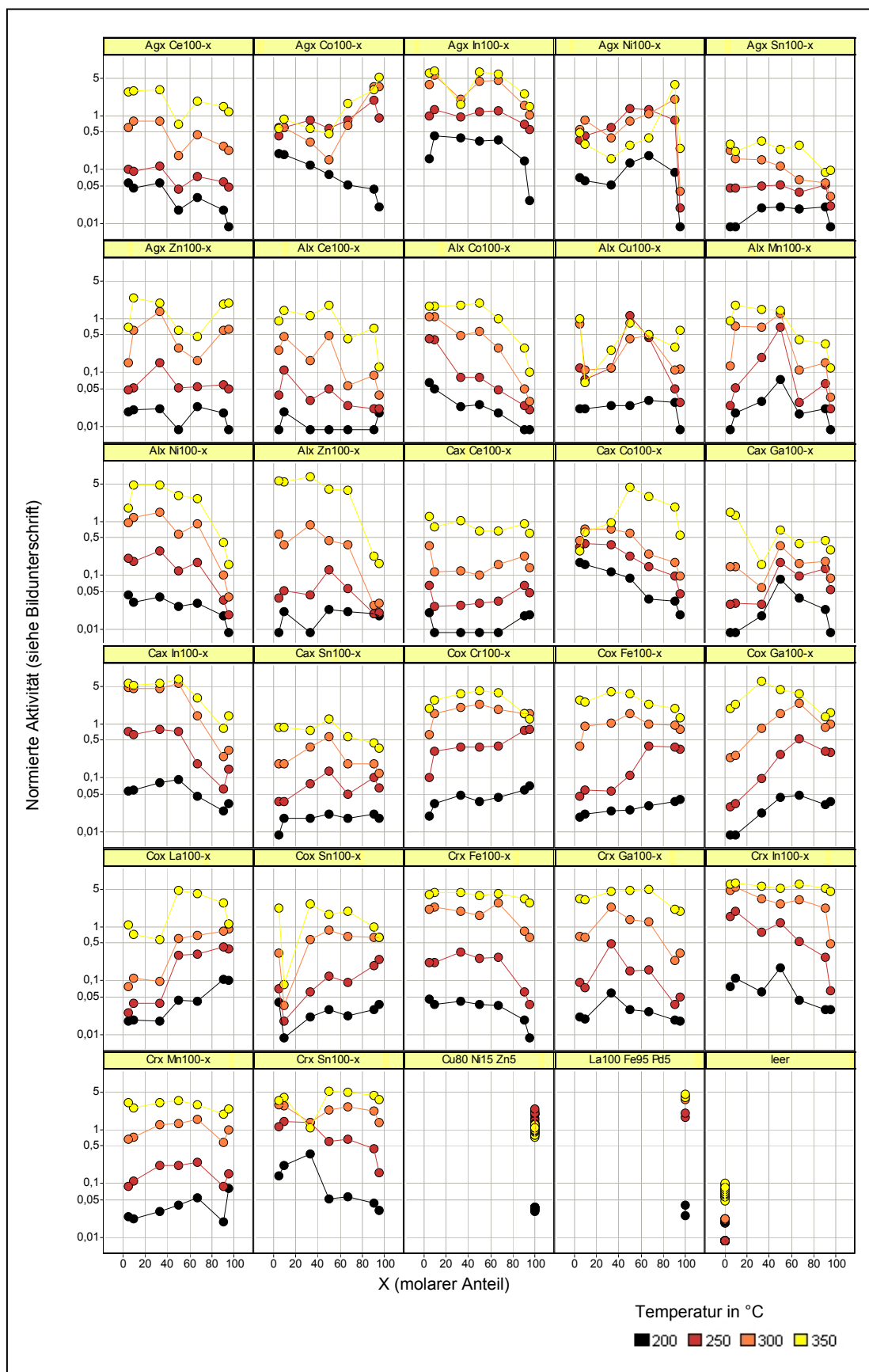


Abb. II.15: Ergebnis der sechsten Katalysatorbibliothek

*Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h
 MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C*

In den einzelnen Feldern sind die Ergebnisse für jeweils einen binären Composition Spread zu sehen. Die x-Achse zeigt den molaren Anteil X des ersten genannten Elementes (z. B. $\text{Ag}_X \text{Ce}_{100-X}$); die Temperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ bei 350°C normiert und auf der y-Achse logarithmisch aufgetragen. Neben den Composition Spreads sind zum Vergleich der $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Referenzkatalysator, der Katalysator $\text{La}_{100}\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$ und ein Leerloch dargestellt.

Die siebte Bibliothek wurde bei sechs Temperaturen untersucht, da einige der edelmetallhaltigen Katalysatoren bereits ab 150°C eine signifikante Aktivität zeigten. Die Aktivität sowie die Selektivitäten für H_2 und CO der CeRu-Katalysatoren stieg interessanterweise umgekehrt proportional zum Rutheniumanteil und war bei allen Temperaturen größer als die von $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$. Somit lag das Maximum bei $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$, während reines Ce_{100} in den vorangegangenen Versuchen inaktiv war. Ganz ähnlich verhielt es sich mit den Kombinationen aus Cr und Ru. Außer bei 150°C zeigte $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ annähernd gleiche Aktivitäten wie $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$. Die Katalysatoren aus Co und Ru zeigten keine klare Korrelation zwischen Umsatz und Edelmetallgehalt. Während bei hohen Temperaturen die H_2 -Bildung auf ähnlichem Niveau wie bei der Referenz lag, war sie bei niedrigen Temperaturen wie bereits bei den zuvor genannten um mehr als eine Größenordnung höher. Für Versuche im Strömungsrohrreaktor wurde $\text{Co}_{67}\text{Ru}_{33}$ gewählt. Im Composition Spread FeIn lag das Maximum bei $\text{Fe}_{33}\text{In}_{67}$. Ab 300°C entstand hier wesentlich mehr Wasserstoff (Maximum der Substanzen ohne Edelmetall) als bei $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$, weshalb dieser Katalysator trotz geringer CO-Mengen konventionell untersucht wurde. Von ähnlicher Aktivität waren die Ga-Zn-Kombinationen, welche außerdem die höchsten CO-Selektivitäten zeigten. Bei 250°C lag das Maximum bei $\text{Ga}_{50}\text{Zn}_{50}$, weshalb dieser Katalysator ausgewählt wurde. Besonders bei 300°C war InMn eine der aktivsten Paarungen bzgl. der H_2 -Bildung, während die Selektivität für CO gering war. Bis 250°C war $\text{In}_{67}\text{Mn}_{33}$ daraus der aktivste Katalysator.

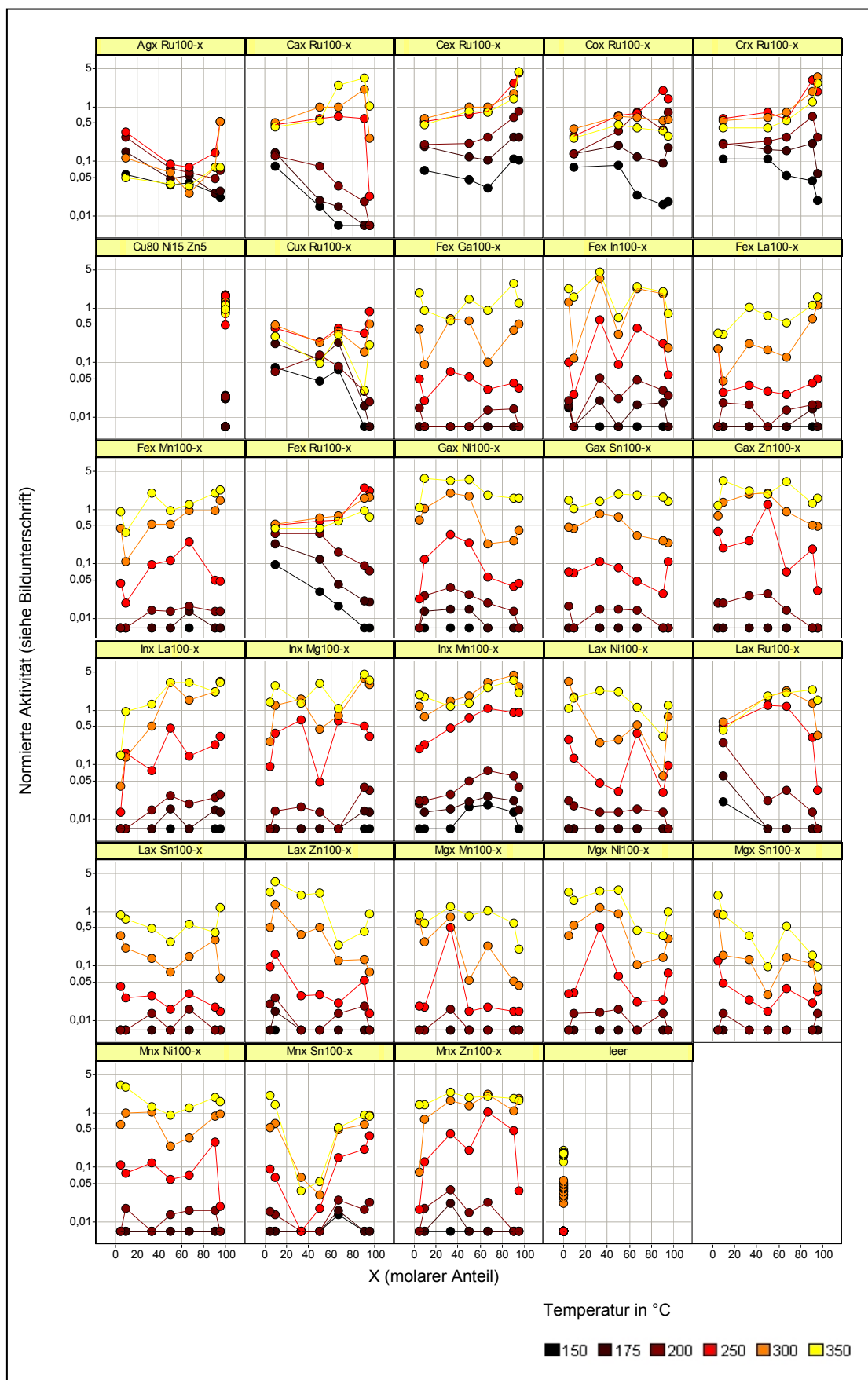


Abb. II.16: Ergebnis der siebten Katalysatorbibliothek

Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C

In den einzelnen Feldern sind die Ergebnisse für jeweils einen binären Composition Spread zu sehen. Die x-Achse zeigt den molaren Anteil X des ersten genannten Elementes (z. B. $\text{Ag}_X \text{Ru}_{100-X}$); die Temperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ bei 350°C normiert und auf der y-Achse logarithmisch aufgetragen. Neben den Composition Spreads sind zum Vergleich der $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Referenzkatalysator und ein Leerloch dargestellt.

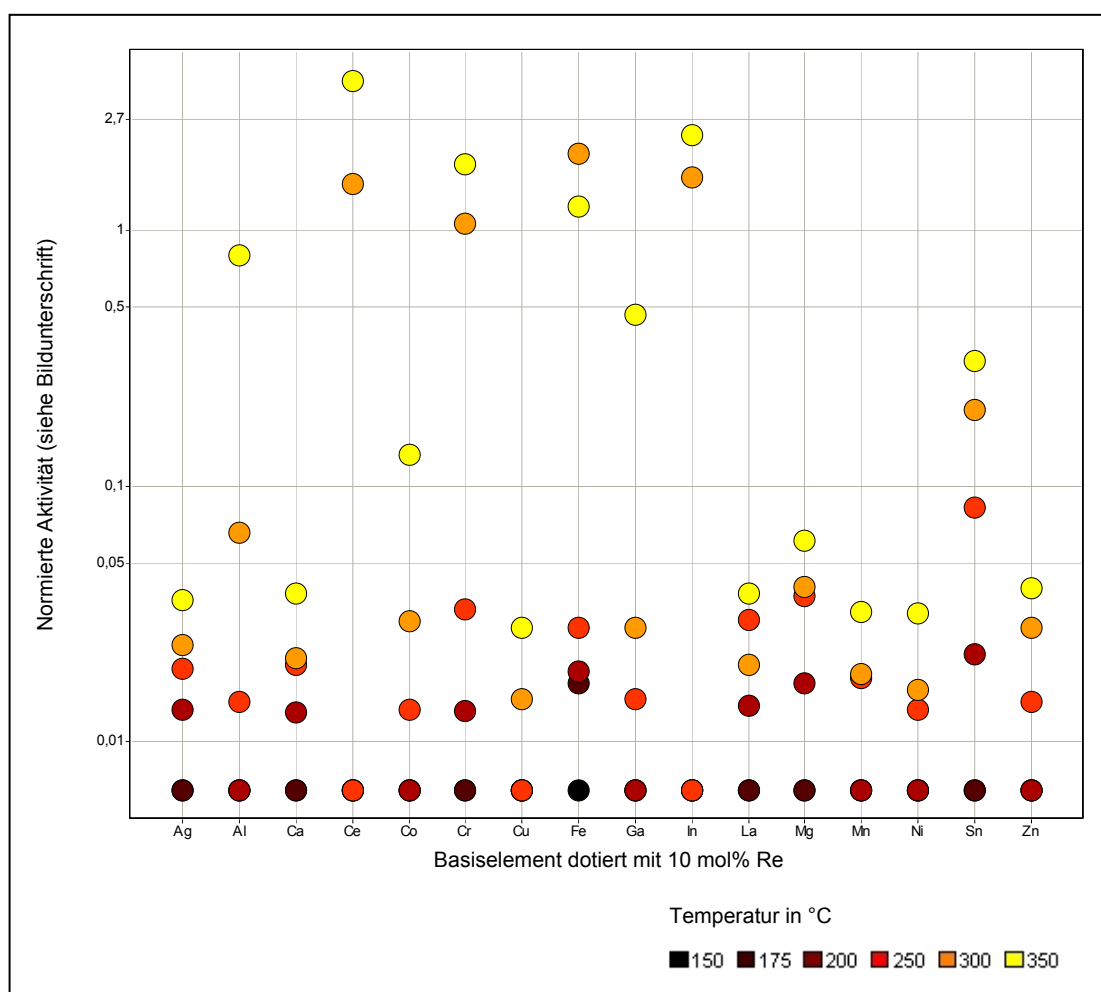


Abb. II.17: Ergebnis der Rheniumkatalysatoren der siebten Katalysatorbibliothek

Synthese (siehe Kap. 17.1.1): Ethylenglykol-Route, Kalzinierung an Luft bei 400°C
 Reaktionsbedingungen (siehe Kap. 16.1): offener Hochdurchsatz-Reaktor, 0,063 g/h MeOH, dosiert über CEM mit 8 ml/min Ar, Verdampfung bei 60°C

Die auf der x-Achse aufgelisteten Elemente wurden jeweils mit 10 mol% Re dotiert. Die Reaktionstemperatur ist farblich kodiert. Die Wasserstoff-Entwicklung wurde auf $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ bei 350°C normiert und auf der y-Achse logarithmisch aufgetragen.

Neben diesen Composition Spreads enthielt die siebte Bibliothek die 16 verwendeten Elemente dotiert mit 10 mol% Re. Deren Ergebnisse fasst Abb. II.17 zusammen. Signifikante Aktivitäten zeigten nur die Katalysatoren mit Al, Ce, Co, Cr, Fe, Ga, In und Sn, wobei $\text{Ce}_{90}\text{Re}_{10}$, $\text{Cr}_{90}\text{Re}_{10}$, $\text{Fe}_{90}\text{Re}_{10}$ und $\text{In}_{90}\text{Re}_{10}$ bereits ab 300°C sehr aktiv waren. Dennoch entstanden bei diesen im Vergleich zu den aktivsten Substanzen der Bibliotheken 6 und 7 deutlich weniger H_2 und CO , weshalb keiner dieser Katalysatoren für die nachfolgenden Versuche im Strömungsrohrreaktor ausgewählt wurde.

11. Untersuchungen im Strömungsrohrreaktor

11.1. Untersuchung der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur

Die bisherigen kombinatorischen Experimente führten zwar schnell zu einer Auswahl an aktiven Substanzen, eine quantitative Aussage über Umsatz und Selektivität konnte jedoch nur nach der Untersuchung im Strömungsrohrreaktor getroffen werden. Die vielversprechendsten Katalysatoren aus den Messungen der Bibliotheken 6 und 7 wurden hierfür herangezogen, und es ergab sich die folgende Auswahl aus elf Substanzen:

- | | | | |
|----|--------------------------------|-----|--------------------------------|
| 1. | $\text{Ag}_{10}\text{In}_{90}$ | 7. | $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ |
| 2. | $\text{Ag}_{90}\text{Co}_{10}$ | 8. | $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ |
| 3. | $\text{Ca}_{50}\text{In}_{50}$ | 9. | $\text{Fe}_{33}\text{In}_{67}$ |
| 4. | $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ | 10. | $\text{Ga}_{50}\text{Zn}_{50}$ |
| 5. | $\text{Co}_{67}\text{Ru}_{33}$ | 11. | $\text{In}_{67}\text{Mn}_{33}$ |
| 6. | $\text{Co}_{90}\text{Cr}_{10}$ | | |

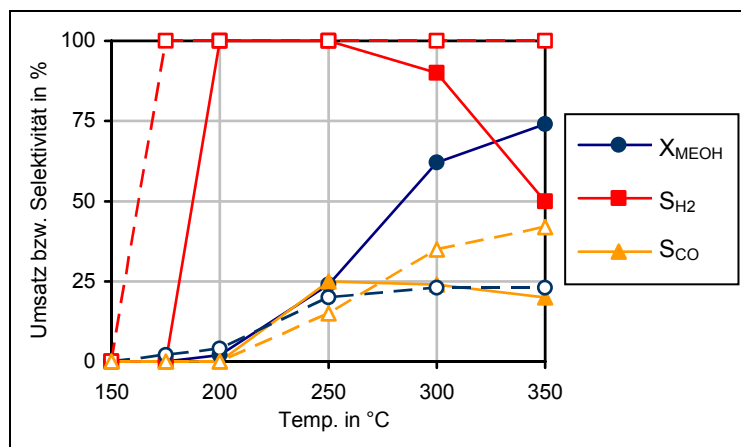
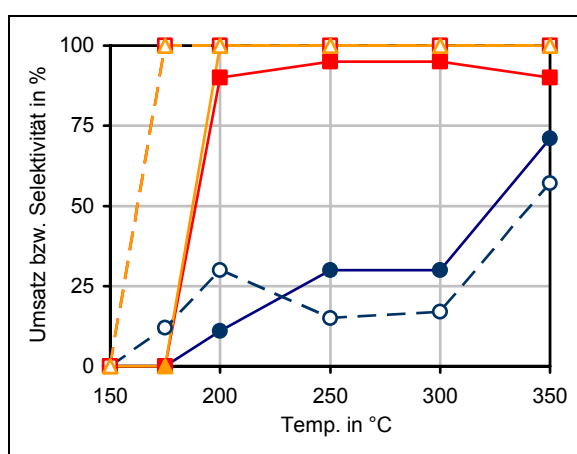
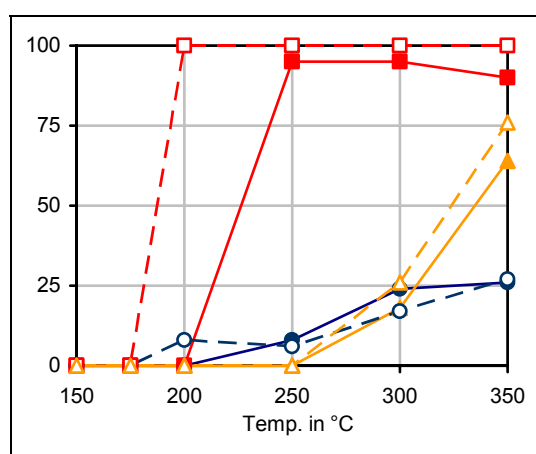
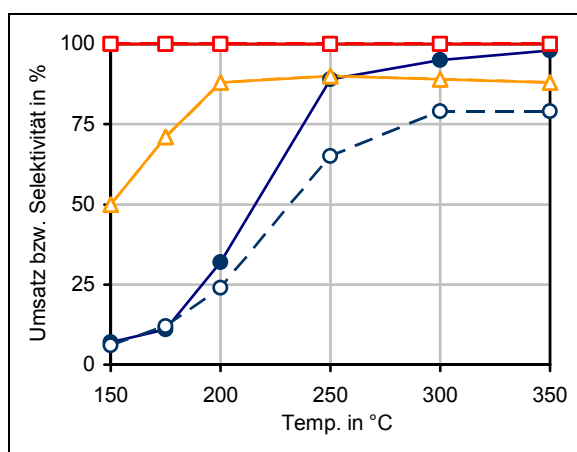
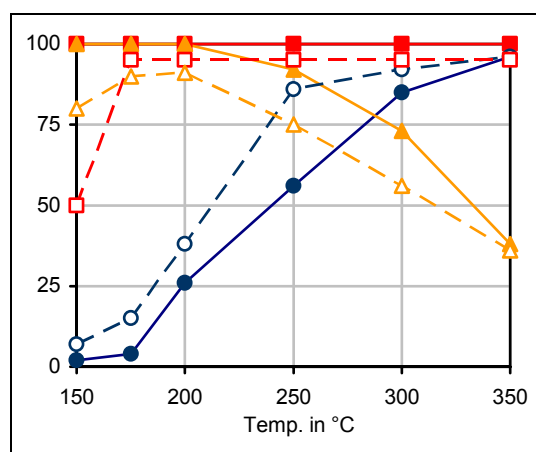
Diese wurden nach der Ethylenglykol-Route gemäß Kap. 17.3 synthetisiert, bei 400°C an Luft kalziniert und im Strömungsrohrreaktor ohne und mit reduzierender Vorbehandlung getestet (siehe Kap. 16.2, Seite 102).

Die Methanoldosierung erfolgte über eine eisgekühlte Waschflasche mit 12,5 ml/min N_2 als Trägergas. Die Temperatur jedes Messpunktes wurde für 30 Minuten konstant gehalten, wobei in den Aufheizphasen zwischen den Messpunkten die Bypass-

Strömung analysiert wurde. Wie bereits zuvor wurden zunächst 100 mg des Katalysators ohne Vorbehandlung eingesetzt. Danach wurden weitere 100 mg frische Substanz zwei Stunden bei 200°C mit 20 Vol% H₂ in N₂ reduziert und anschließend dem gleichen Messprogramm unterzogen (siehe Kap. 16.2). Die nachfolgende Abb. II.18 fasst diese Ergebnisse zusammen.

Beim Katalysator Ag₁₀In₉₀ konnte durch die Reduktion vor Versuchsbeginn der Umsatz bei hohen Temperaturen gesteigert werden und lag bei maximal 75 %. Die Selektivitäten für H₂ und CO verschlechterten sich. Bei Ag₉₀Co₁₀ war der Einfluss der Reduktion sehr gering. Bei sehr guten Selektivitäten lag der Umsatz bei mittleren Temperaturen jedoch nur bei 30 %. Ca₅₀In₅₀ war entgegen den Ergebnissen der Hochdurchsatzversuche kaum aktiv. Der Katalysator Co₉₀Cr₁₀ zeigte zwar gerade in der reduzierten Form sehr gute Umsätze, die Selektivitäten (besonders für H₂) verschlechterten sich ab 300°C deutlich. Hier trat vermehrt die Bildung von CH₄ und CO₂ statt H₂ und CO auf. Bei Fe₃₃In₆₇ waren die Umsätze bis 300°C gut, jedoch produzierte der Katalysator bei allen Temperaturen hauptsächlich CO₂ statt CO. Eine vorhergehende Reduktion hatte praktisch keinen Einfluss. Bei den Katalysatoren Ga₅₀Zn₅₀ und In₆₇Mn₃₃ hatte die Vorbehandlung zwar eine sehr positive Auswirkung, dennoch blieben die Umsätze sehr niedrig. Alle vorgenannten Substanzen blieben im Strömungsrohrreaktor anders als im Hochdurchsatzexperiment deutlich hinter dem Referenzkatalysator zurück und wurden daher nicht weiter betrachtet. Bei Co₆₇Ru₃₃ hatte die reduzierende Vorbehandlung einen negativen Einfluss auf den Umsatz, während die Selektivitäten etwas verbessert wurden. Da der Katalysator jedoch einen sehr hohen Edelmetallgehalt hatte und dennoch Substanzen mit nur 5 % Ru nicht übertreffen konnte, wurde auch er nicht weiter untersucht.

Die Vorbehandlung hatte bei Ce₉₅Ru₅ praktisch keinen Einfluss auf die bereits sehr guten Selektivitäten, konnte aber den Umsatz etwas steigern, sodass dieser Katalysator an die Referenzsubstanz heranreichte. Ebenso verhielt sich der Katalysator Cr₉₅Ru₅, der auch bei 350°C nahezu 100 % Umsatz erreichte. Bei Cr₁₀In₉₀ lag der Maximalumsatz nach der Vorbehandlung bei 95 % und damit auf dem Niveau der Referenz. Die Selektivität für CO blieb zwar unter 75 %, da dieser Katalysator jedoch frei von Edelmetallen war, wurde er wie Ce₉₅Ru₅ und Cr₉₅Ru₅ zu Langzeitversuchen herangezogen.

 $Ag_{10}In_{90}$  $Ag_{90}Co_{10}$  $Ca_{50}In_{50}$  $Ce_{95}Ru_5$  $Co_{67}Ru_{33}$

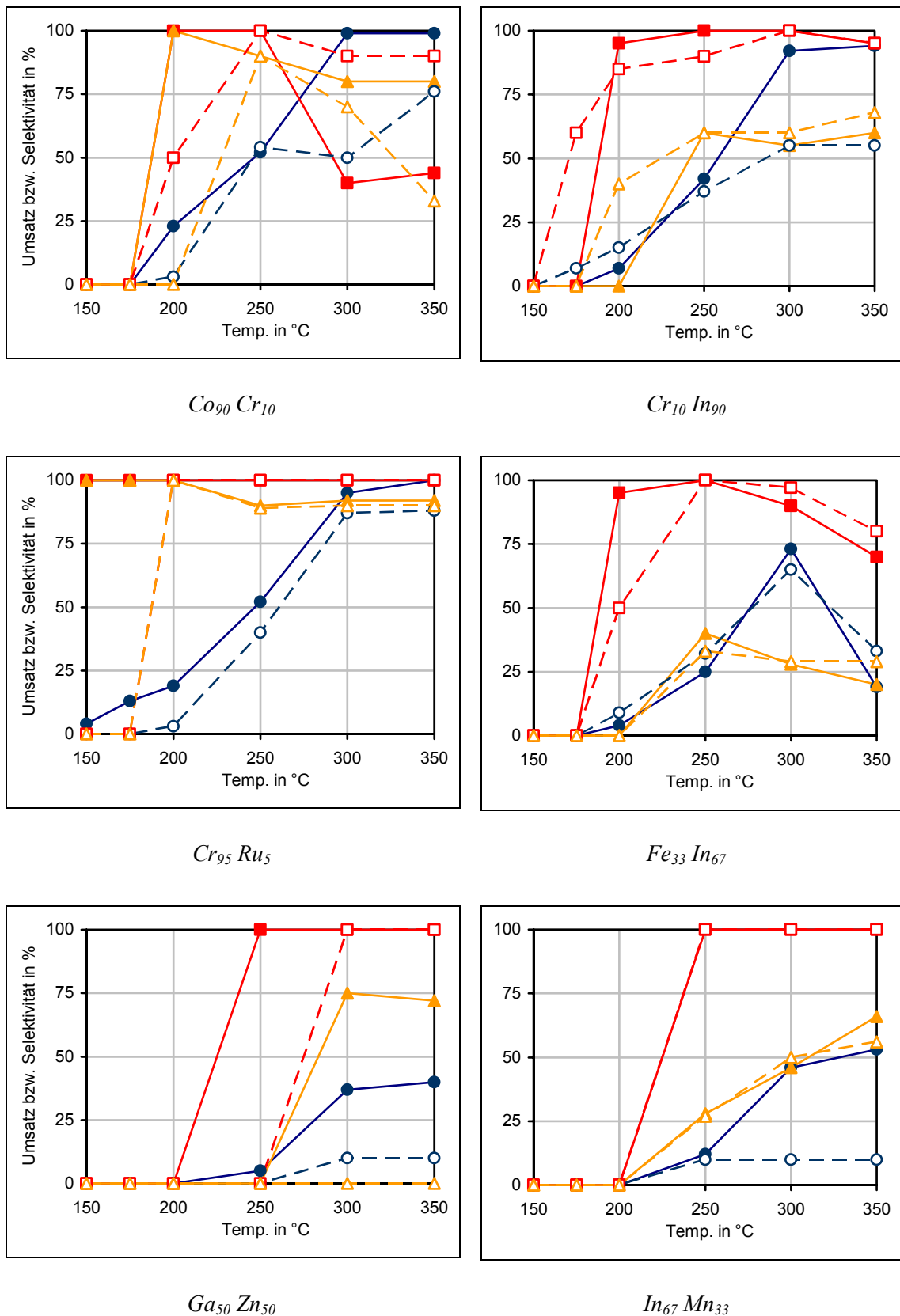


Abb. II.18: Ergebnisse der Versuche im Strömungsrohrreaktor

Darstellung von Umsatz und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Reaktionsbedingungen siehe Text und Kap. 16.2, S. 102. Die Ergebnisse ohne Vorbehandlung sind gestrichelt mit leeren Indikatoren, die Ergebnisse mit reduzierender Vorbehandlung mit durchgezogenen Linien und vollen Indikatoren gezeichnet.

Diese drei letztgenannten Katalysatoren wurden mittels XRD untersucht, um Aufschluss über die Phasenzusammensetzungen zu erhalten. So war bei $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ sowohl nach der Synthese als auch nach der Reaktion mit vorhergehender Reduktion nur CeO_2 deutlich zu erkennen. Es waren jedoch keine RuO_2 -Reflexe sichtbar, da die RuO_2 -Kristallite zu klein oder röntgenamorph vorlagen. Nach der Reaktion war bei genauer Untersuchung ein sehr breiter Peak, der wahrscheinlich metallischem Ru entsprach, zu erkennen. Dieser entstand entweder während der Vorbehandlung oder war in der vorhergehenden Messung nicht ausgeprägt genug. Jedenfalls deckte sich diese Beobachtung mit der Tatsache, dass sich die Aktivitäten durch die Reduktion nur unwesentlich änderten.

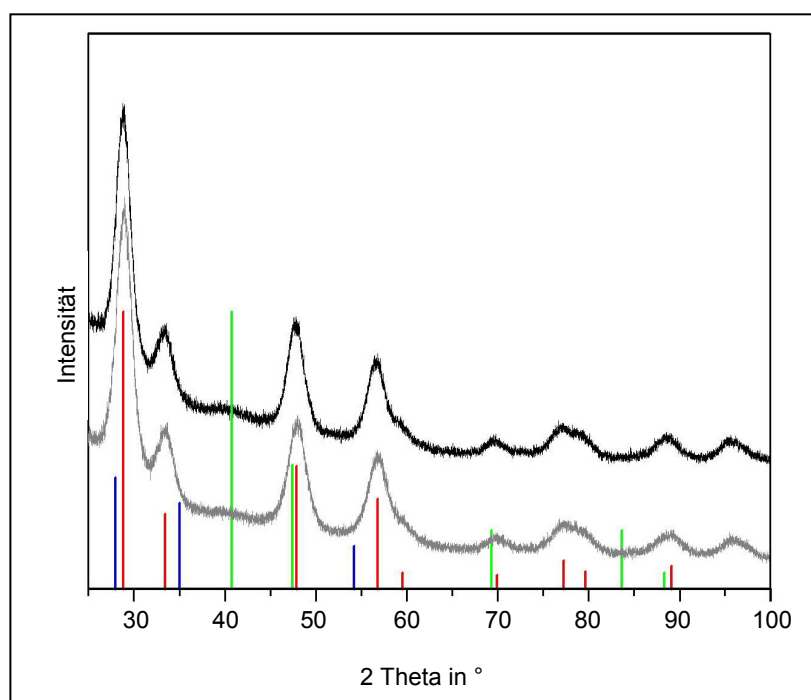


Abb. II.19: XRD-Untersuchung des $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysators

Rot: CeO_2 , Blau: RuO_2 , Grün: Ru

Grau: Katalysator nach der Präparation nach Kap. 17.1.1

Schwarz: Katalysator nach der Untersuchung im Strömungsrohrreaktor mit vorheriger reduzierender Vorbehandlung

Ähnlich wie bei $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ war auch bei $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ bei beiden Messungen lediglich Cr_2O_3 und weder Ru noch RuO_2 zu erkennen. Außerdem waren die Diffraktogramme der beiden Messungen identisch, sodass kein Hinweis auf die Ursache der leicht verbesserten Aktivität erhalten werden konnte.

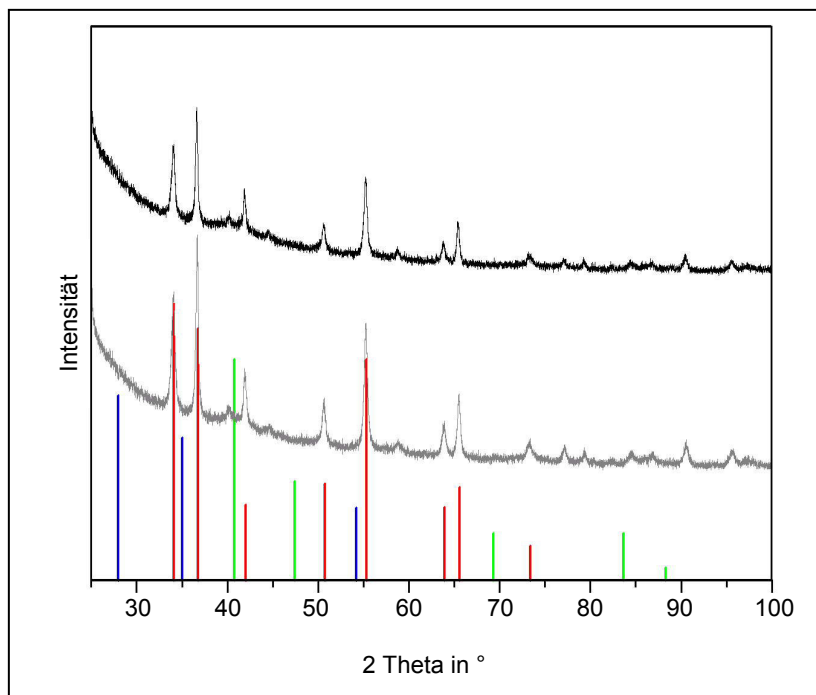


Abb. II.20: XRD-Untersuchung des $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysators

Rot: Cr_2O_3 , Blau: RuO_2 , Grün: Ru

Grau: Katalysator nach der Präparation nach Kap. 17.1.1

Schwarz: Katalysator nach der Untersuchung im Strömungsrohrreaktor mit vorheriger reduzierender Vorbehandlung

Bei $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ war bei keiner der beiden XRD-Messungen Cr oder Cr_2O_3 zu erkennen, da diese zu klein oder röntgenamorph vorlagen oder im Gitter des In gelöst waren. In der ersten Messung nach der Synthese waren die Peaks des In_2O_3 vorherrschend. Durch die Reduktion wurde dies zu metallischem In, wie die Peaks der zweiten Messung belegten. Ob diese Veränderung jedoch für die Zunahme der Aktivität verantwortlich war, steht nicht mit Sicherheit fest, da die XRD-Messungen keinen Aufschluss über evtl. Veränderungen des Cr_2O_3 und damit verbundene Aktivitätsverbesserungen geben konnten.

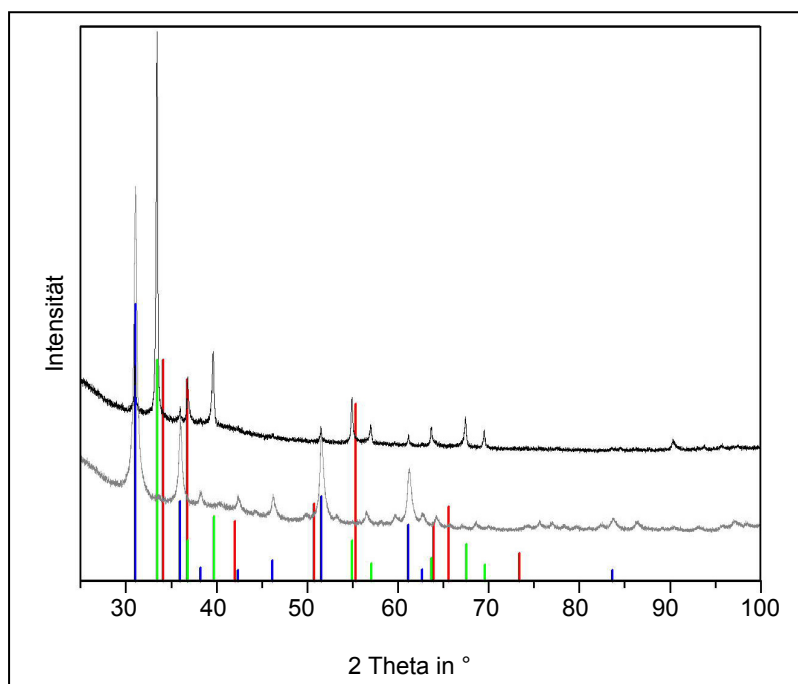


Abb. II.21: XRD-Untersuchung des $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ -Katalysators

Rot: Cr_2O_3 , Blau: In_2O_3 , Grün: In

Grau: Katalysator nach der Präparation nach Kap. 17.1.1

Schwarz: Katalysator nach der Untersuchung im Strömungsrohrreaktor mit vorheriger reduzierender Vorbehandlung

11.2. Langzeitversuche

In den bisherigen Versuchen im Strömungsrohrreaktor wurden nur die Anfangsaktivitäten der Substanzen untersucht, da die Temperatur jedes Messpunktes lediglich 30 Minuten konstant gehalten wurde. Für die Qualität eines Katalysators ist jedoch auch eine hohe Aktivität über einen Zeitraum von vielen Stunden bedeutend. Daher wurden mit fünf ausgesuchten Katalysatoren Versuche über 13-18 Stunden durchgeführt.

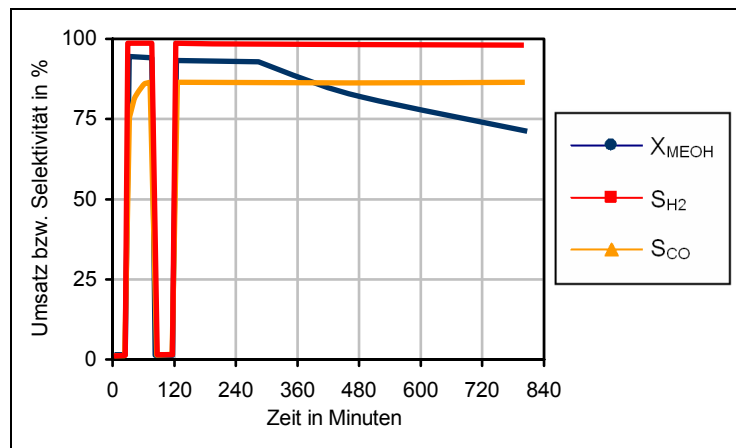
Sie wurden analog zu den Hochdurchsatzversuchen nach der Ethylenglykolroute synthetisiert. Von jedem Katalysator wurden 100 mg eingesetzt und vorab (außer BASF-Katalysator) gemäß Kap. 16.2 für zwei Stunden bei 200°C mit 20 Vol% H_2 in N_2 reduzierend vorbehandelt. Während den Langzeitversuchen herrschte eine konstante Reaktortemperatur von 300°C bei 4,5-5,5 Vol% Methanol in N_2 . Zu Beginn wurde für mindestens eine Stunde der Bypass gemessen und z. T. erfolgte während der 13- bis 18-stündigen Versuchsdauer eine weitere Bypass-Messung.

Der BASF-Referenzkatalysator war in den bisherigen Experimenten hoch aktiv. Im Langzeittest wiederholte sich dieses Ergebnis zunächst: Die H_2 -Selektivität lag bei nahezu 100 % und blieb konstant. Die Selektivität für CO stieg zu Beginn an und blieb dann bei 86 % ebenfalls konstant. Der Umsatz lag bei 93 %, fiel nach 280 Minuten jedoch ab und verschlechterte sich kontinuierlich, bis bei Versuchsende nach 800 Minuten nur noch 70 % des Methanols umgesetzt wurden. Durch diese Deaktivierung war der für die Methanol-Synthese entwickelte Katalysator unter diesen Bedingungen für die Spaltung von Methanol ungeeignet.

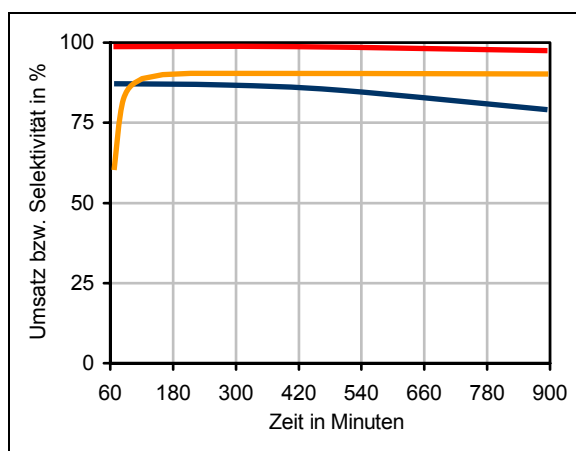
Die Substanz $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ zeigte ein ähnliches Verhalten. Die Selektivität für H_2 lag bei 100 % und blieb nahezu konstant, und die Selektivität für CO stieg schnell auf einen konstanten Wert von 90 %. Der Umsatz fiel von 88 % auf 80 %, jedoch deutlich langsamer als im Fall des Referenzkatalysators.

Bei $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ lag zwar ein konstanter Umsatz von fast 100 % vor, und die H_2 -Selektivität stieg im Verlauf der Messung kontinuierlich an, jedoch wurde das eingesetzte Methanol statt in H_2 und CO in etwas H_2 (Selektivität 25-30 %) und hauptsächlich CO_2 und CH_4 gespalten. Dieses Verhalten konnte später bei der Optimierung der Synthese von $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ (siehe Kap. 12) ebenfalls beobachtet werden, z. B. bei der mit 300°C kalzinierten Ethylenglykol-Route bei 350°C Reaktionstemperatur, bei hohen Temperaturen bei dem nach der Pentanon-Route sowie nach der Acetat-Route synthetisierten Katalysator. Interessanterweise entstand bei den durchgeführten Kurzzeitversuchen kein Methan (siehe Abb. II.18), obwohl es die gleiche Katalysatorcharge mit exakt gleicher Vorbehandlung war. Dies ließ den Schluss zu, dass Ru zwar für den Umsatz an Methanol sorgte, da in den Hochdurchsatzversuchen Cr_{100} und Ce_{100} inaktiv waren, die Elemente Ce und Cr jedoch für die Selektivität verantwortlich waren, was aus dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Substanzen mit je 5 % Ru hervor ging. Möglicherweise veränderte sich $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ durch die längere Wärmeeinwirkung (z. B. Gefügeveränderungen, Sinterprozesse), da auch die oben genannten Katalysatoren (Pentanon-, Acetat-Route) unterhalb 300°C hohe Selektivitäten für H_2 und CO zeigten.

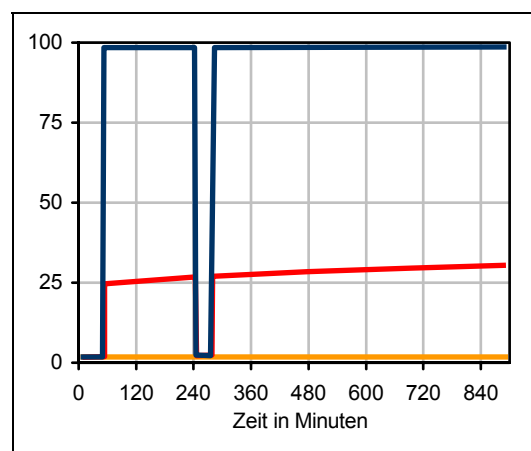
Der Umsatz von $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ betrug zu Beginn 96 %, fiel jedoch sehr schnell ab und blieb bei konstanten 18 %. Auch die Selektivitäten blieben hinter denen der Referenz zurück. Durch diese starke Deaktivierung innerhalb einer Stunde war dieser Katalysator trotz vielversprechender Ergebnisse in den vorherigen Versuchen ungeeignet für die Spaltung von Methanol.



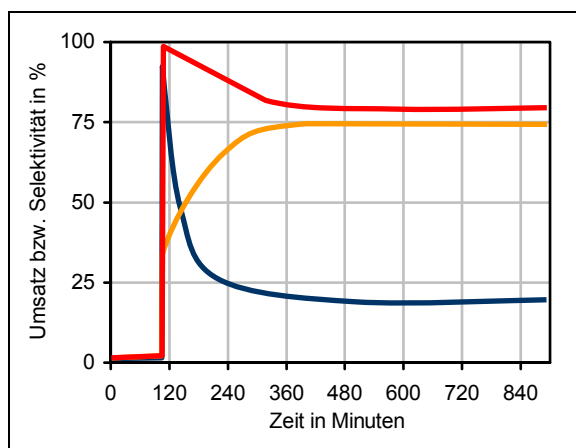
BASF Referenzkatalysator (zu Beginn zweimal Bypass)



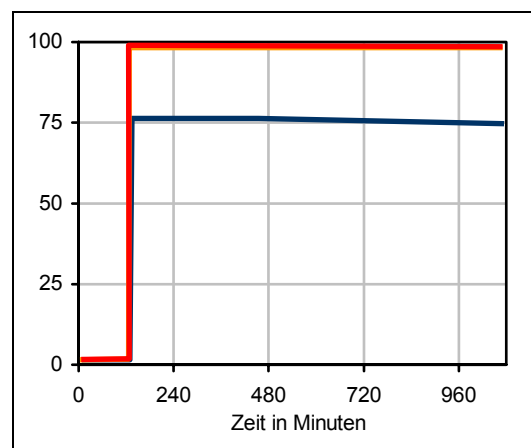
Ce₉₅Ru₅ (erste 60 Min. Bypass)



Ce₉₅Ru₅ (zu Beginn zweimal Bypass)



Cr₁₀In₉₀ (zu Beginn Bypass)



Cu₈₀Ni₁₅Zn₅ (zu Beginn Bypass)

*Abb. II.22: Ergebnisse der Langzeitversuche im Strömungsrohrreaktor bei 300°C
Darstellung von Umsatz und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Zeit
in Minuten. Reaktionsbedingungen siehe Text und Kap. 16.2, S. 102*

Der Katalysator $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ zeigte von Beginn an konstante Selektivitäten für H_2 und CO von über 99 %. Der Umsatz lag zwar im Vergleich zur Referenz und den Ru-haltigen Katalysatoren nur bei 75 %, blieb aber über 18 Stunden konstant. Damit war $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ der Katalysator mit der besten Langzeitstabilität bei sehr gutem Umsatz und maximalen Selektivitäten.

12. Optimierung der Synthese

Bis zu diesem Punkt wurde die katalytische Aktivität lediglich in Abhängigkeit der elementaren Zusammensetzung untersucht. Die Syntheseparameter blieben unverändert, d. h. es wurde die Ethylenglykol-Route mit anschließender Kalzinierung bei 400°C eingesetzt. Im nächsten Schritt wurde die Synthese der Substanzen variiert und die Auswirkung getestet. Hierzu wurden aufgrund der Ergebnisse im Strömungsrohrreaktor die drei interessantesten Katalysatoren ausgewählt: $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$, $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ und $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$.

Die Tests im Strömungsrohrreaktor mit schrittweiser Erhöhung der Temperatur und vorheriger Reduktion wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Versuche in Kap. 11.1, also ca. 5 Vol% MeOH und 100 mg Katalysator.

12.1. Ethylenglykol-Route: Einfluss der Kalzinierungstemperatur

Die Katalysatoren wurden synthetisiert wie unter Kap. 17.1.1 (siehe Seite 103) beschrieben. Die Kalzinierungstemperatur wurde von 400°C auf 300°C und 500°C verändert, um zu testen, wie diese die Aktivität der Substanzen beeinflusste. Die Aufheizraten der Ofenprogramme blieben unverändert.

Wie die nachfolgenden Diagramme zeigen, hatten die unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen bei $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ nur einen kleinen Einfluss. Die Kalzinierung bei 300°C verschlechterte den Umsatz bei Reaktionstemperaturen $>250^\circ\text{C}$ sowie die Selektivitäten bei niedrigen Temperaturen. Die Kalzinierung bei 500°C dagegen verschlechterte den Umsatz bei 200°C und 250°C deutlich. Die Selektivitäten unterschieden sich kaum von denen des bei 300°C kalzinierten Katalysators.

Die Aktivität des $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysators wurde durch die Variation der Kalzinierungstemperatur signifikant verändert. So blieb besonders der Umsatz des bei 500°C

kalzinierten Katalysators deutlich hinter dem des ursprünglichen Katalysators zurück. Den größten Unterschied zeigte das bei 300°C kalzinierte Mischoxid: Bei 350°C brachen die Selektivitäten ein, da statt H₂, CO und etwas CO₂ bei dieser Temperatur weniger H₂, mehr CO₂ und v. a. Methan gebildet wurden. Diese Veränderung der Produktsammensetzung konnte zuvor auch in den Langzeituntersuchungen von Cr₉₅Ru₅ beobachtet werden.

Bei dem Katalysator Cr₁₀In₉₀ veränderten sich die Selektivitäten nur geringfügig. Der Umsatz des bei 300°C kalzinierten Katalysators dagegen verschlechterte sich deutlich, besonders bei hohen Temperaturen, während der bei 500°C kalzinierte Katalysator nur bei 350°C einen Einbruch erkennen ließ. Letzteres könnte durch eine Veränderung der Phasen oder des Gefüges aufgrund der hohen Temperatur unter reduzierenden Bedingungen während der Reaktion verursacht worden sein.

Es wurde erwartet, dass unterschiedliche Kalzinierungstemperaturen Veränderungen der Größe der Katalysatoroberfläche bewirkten. Diese ist neben der temperaturabhängigen Bildung aktiver Phasen bzw. Zentren ebenfalls bedeutend und könnte eine Erklärung für die unterschiedlichen Aktivitäten sein. Zum Teil konnte dies mit den durchgeführten Oberflächenbestimmungen nach der BET-Methode bestätigt werden. Der Wert für Cr₉₅Ru₅ bei 400°C erfüllte nicht den Trend der wachsenden Oberfläche mit sinkender Temperatur. Dies war möglicherweise darauf zurück zu führen, dass nur wenig Substanz dieser Katalysatorcharge für die Oberflächenmessung zur Verfügung stand und diese dadurch an Genauigkeit und Verlässlichkeit verlor.

Obwohl die bei 300°C kalzinierten Katalysatoren eine hohe Oberfläche aufwiesen, waren sie dennoch nicht aktiver als die bei 400°C kalzinierten. Offensichtlich war eine große Oberfläche allein nicht ausschlaggebend für den Umsatz, sondern evtl. bildeten sich viele aktive Zentren erst bei 400°C bzw. verblieben bei 300°C zu viele organische Rückstände der Metallvorstufen.

	300°C	400°C	500°C
Ce ₉₅ Ru ₅	142 m ² /g	117 m ² /g	104 m ² /g
Cr ₉₅ Ru ₅	22 m ² /g	45 m ² /g	20 m ² /g
Cr ₁₀ In ₉₀	103 m ² /g	90 m ² /g	58 m ² /g

Tabelle II.2: BET-Oberflächen in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

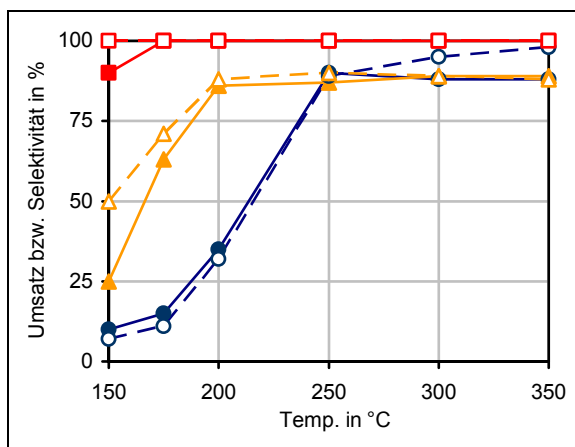
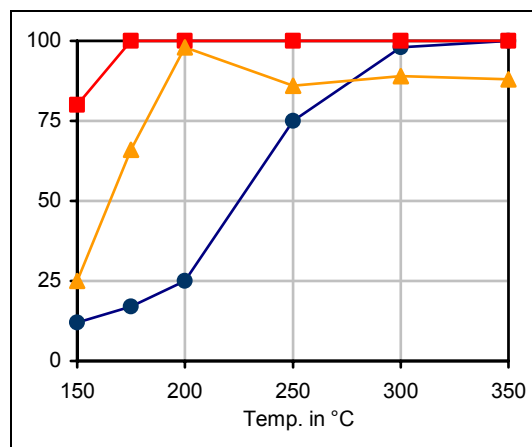
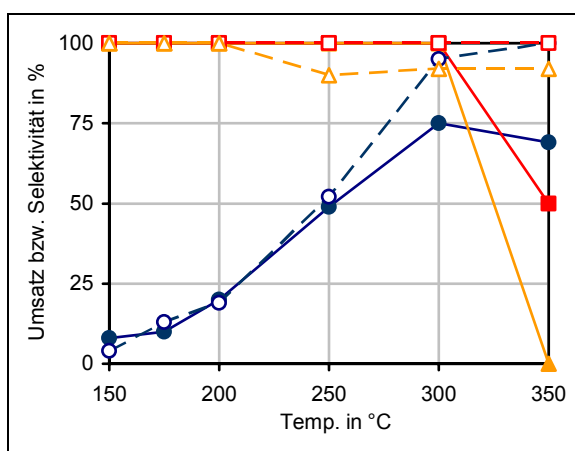
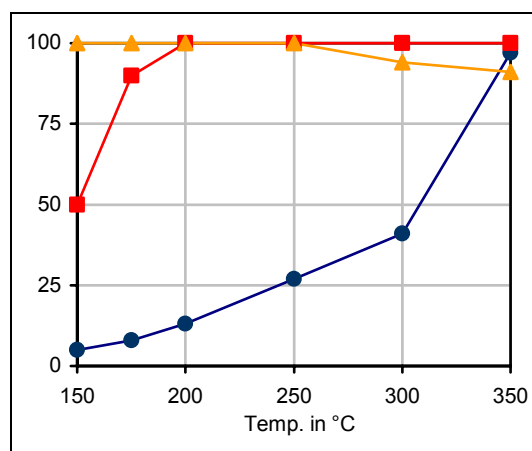
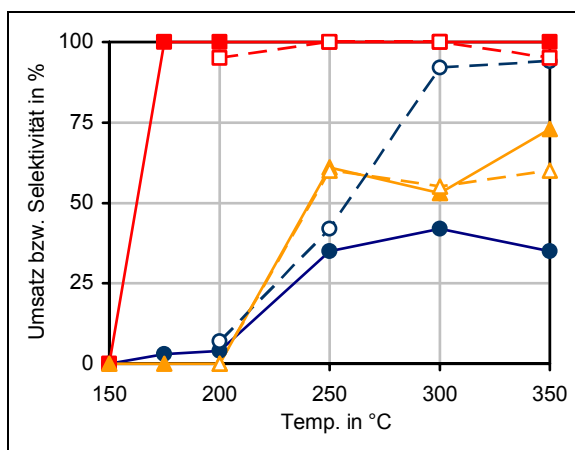
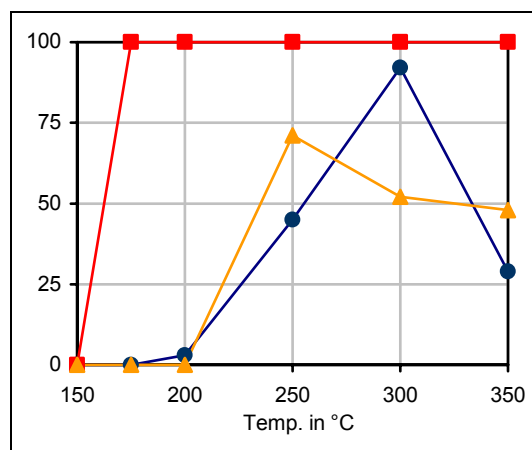
 $Ce_{95}Ru_5$ 300°C $Ce_{95}Ru_5$ 500°C $Cr_{95}Ru_5$ 300°C $Cr_{95}Ru_5$ 500°C $Cr_{10}In_{90}$ 300°C $Cr_{10}In_{90}$ 500°C

Abb. II.23: Ergebnisse der Variation der Kalzinierungstemperatur der Ethylenglykol-Route
 Temperaturabhängige Darstellung von Umsätzen und Selektivitäten in Prozent.
 Reaktionsbedingungen und Parameter der reduzierenden Vorbehandlung siehe
 Kap. 16.2, S. 102. Legende siehe Abb. II.24, S. 81. Die Werte der mit 400°C kalzi-
 nierten Katalysatoren sind mit gestrichelten Linien und leeren Punkten dargestellt.

Durch die Variation der Kalzinierungstemperatur ohne Veränderung weiterer Parameter der Ethylenglykol-Route konnte keine signifikante Verbesserung der Aktivität erzielt werden.

12.2. Pentanon-Route

Die Katalysatoren wurden gemäß Kap. 17.1.2 (siehe Seite 104) synthetisiert. Auch hier wurden die Nitrate der Metalle als Elementvorstufen verwendet, jedoch diente Methanol als Lösungsmittel. Dazu wurden 4-Hydroxy-4-methylpentanon-2 als Komplexbildner und Propionsäure gegeben. Es folgten eine Trocknung und Wärmebehandlung in Luftatmosphäre.

Bei der Verbindung $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ war der Umsatz im Vergleich zur Ethylenglykol-Route mit 400°C Kalzinierungstemperatur deutlich geringer. Der maximale Umsatz (bei 350°C) betrug lediglich 49 % im Gegensatz zu 98 %. Die H_2 -Selektivitäten waren identisch, während hier die CO-Selektivität mit 100 % bei Temperaturen $<300^\circ\text{C}$ deutlich größer war. Die Synthese mittels Pentanon-Route verschlechterte diesen Katalysator also und war keine Alternative.

Bei $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ dagegen konnte durch die Pentanon-Route eine Verbesserung des Umsatzes erzielt werden. Während er bei hohen Temperaturen dem des ursprünglichen Katalysators ähnelte, war er im Bereich $<300^\circ\text{C}$ signifikant höher. Bis 250°C war die Pentanon-Route also vorteilhaft, darüber jedoch brachen die Selektivitäten ein: statt H_2 und CO wurde hauptsächlich CH_4 gebildet (ähnlich wie bei $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ mittels Ethylenglykol-Route synthetisiert und bei 300°C kalziniert).

$\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ konnte mit dieser Synthese nicht dargestellt werden. Die Edukte bildeten zwar eine homogene Lösung, diese bildete jedoch nach zwei Tagen des Trocknens einen Niederschlag, weshalb die Synthese verworfen werden musste.

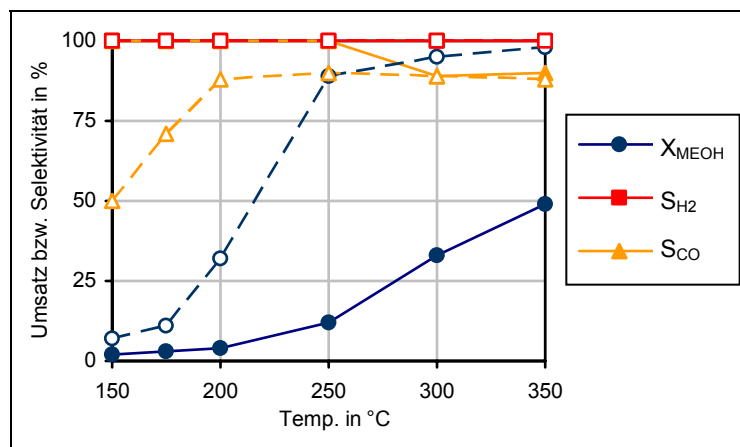
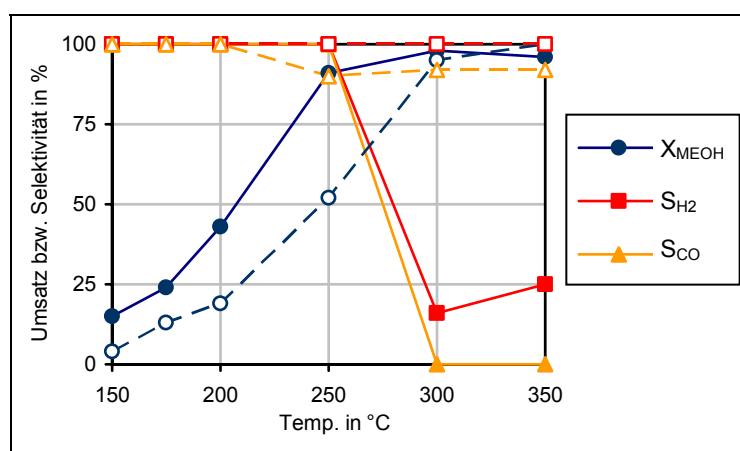
 $Ce_{95}Ru_5$  $Cr_{95}Ru_5$

Abb. II.24: Ergebnisse der Synthese nach der Pentanon-Route

Oben: $Ce_{95}Ru_5$, unten: $Cr_{95}Ru_5$

Darstellung von Umsätzen und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Reaktionsbedingungen und Parameter der reduzierenden Vorbehandlung siehe Kap. 16.2, S. 102. Die Werte der mittels Ethylenglykol-Route synthetisierten und bei 400°C kalzinierten Katalysatoren sind mit gestrichelten Linien und leeren Punkten dargestellt.

12.3. Acetat-Route

Die Katalysatoren wurden synthetisiert wie in Kap. 17.1.3 (siehe Seite 105) beschrieben. Es wurden Acetate und Acetylacetonate der Metalle als Elementvorstufen verwendet und in einer 1:1-Mischung aus Aceton und Propionsäure gelöst. Es folgte ein einfaches Mischen entsprechend den gewünschten molaren Verhältnissen sowie eine Trocknung und Kalzinierung an Luft.

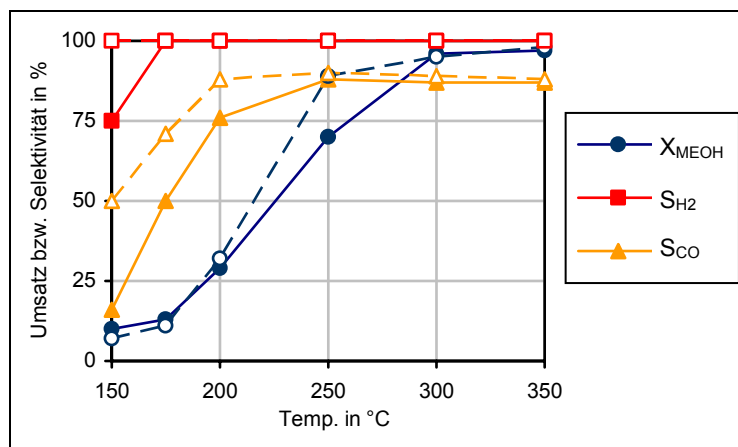
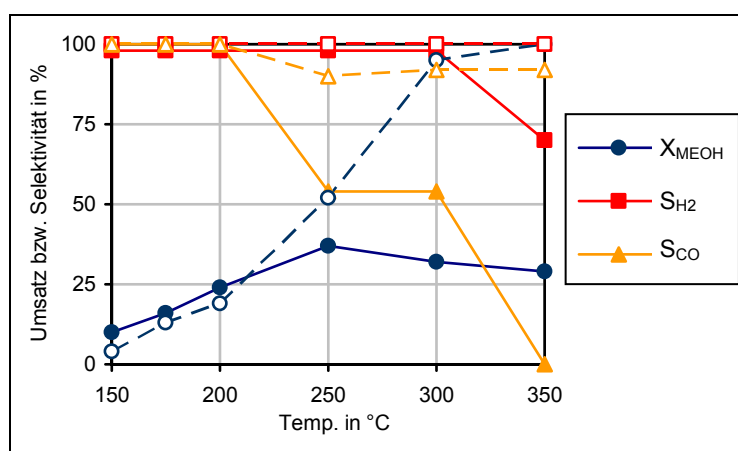
 $Ce_{95}Ru_5$  $Cr_{95}Ru_5$

Abb. II.25: Ergebnisse der Synthese nach der Acetat-Route

Oben: $Ce_{95}Ru_5$, unten: $Cr_{95}Ru_5$

Darstellung von Umsätzen und Selektivitäten in Prozent in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. Reaktionsbedingungen und Parameter der reduzierenden Vorbehandlung siehe Kap. 16.2, S. 102. Die Werte der mittels Ethylenglykol-Route synthetisierten und bei 400°C kalzinierten Katalysatoren sind mit gestrichelten Linien und leeren Punkten dargestellt.

Sowohl Umsatz als auch Selektivitäten waren bei $Ce_{95}Ru_5$ etwas schlechter als bei der Ethylenglykol-Route, besonders bei 250°C blieb der Umsatz zurück. Die Abweichung war jedoch wesentlich geringer als bei der Pentanon-Route.

Bei $Cr_{95}Ru_5$ war erneut zu erkennen, dass bei 350°C CH_4 statt CO gebildet wurde. Bereits bei 250°C und 300°C verringerte sich die CO-Selektivität zu Gunsten von CO_2 , während hier die H_2 -Selektivität jedoch noch unverändert blieb. Der Umsatz war ab 250°C deutlich geringer, was diesen Syntheseweg für $Cr_{95}Ru_5$ nicht in Frage kommen ließ.

$\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ konnte mit dieser Synthese ebenfalls nicht dargestellt werden. Wie bei der Pentanon-Route ergaben die Edukte zwar eine homogene Lösung, welche jedoch während des Trocknens einen Niederschlag bildete, weshalb die Synthese verworfen werden musste.

12.4. Zusammenfassung der Optimierung der Synthese

Der Katalysator $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ konnte wegen der Bildung von Niederschlägen nur mittels der Ethylenglykol-Route synthetisiert werden. Bei $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ und $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ konnte die Variation des Syntheseweges bzw. der Kalzinierungstemperatur nur in einem Fall bei niedrigen Reaktionstemperaturen eine Erhöhung der Aktivität erzielen. Die Umsätze waren z. T. deutlich geringer, und bei dem Katalysator $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ bildete sich bei hohen Temperaturen Methan statt CO. Somit war die Ethylenglykol-Route mit 400°C Kalzinierungstemperatur für die drei untersuchten Katalysatoren der optimale Syntheseweg.

13. Experimente zur Validierung der Hochdurchsatz-Versuchsaufbauten und Synthesen

13.1. Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren

Sowohl Gleichgewichtslage als auch Geschwindigkeit einer Reaktion waren abhängig von der Temperatur, wie die Versuche im Strömungsrohrreaktor deutlich belegten. Daher wurde eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Hochdurchsatz-Reaktor angestrebt, was mittels einer mit Sand gefüllten Bibliothek und einem Thermoelement überprüft wurde.

Abb. II.26 zeigt, dass die Temperaturverteilung des zuerst eingesetzten Reaktors des modifizierten Pipettierroboters (siehe Kap. 15.1.2, Seite 96) bei 300°C sehr homogen war. Es konnte kein Muster erkannt werden, und die Differenz der einzelnen Bibliothekslöcher betrug maximal 5°C. In Anbetracht der Messungenauigkeit, die mit $\pm 2^\circ\text{C}$ angesetzt werden musste, konnte von einem optimalen Aufbau ausgegangen werden.

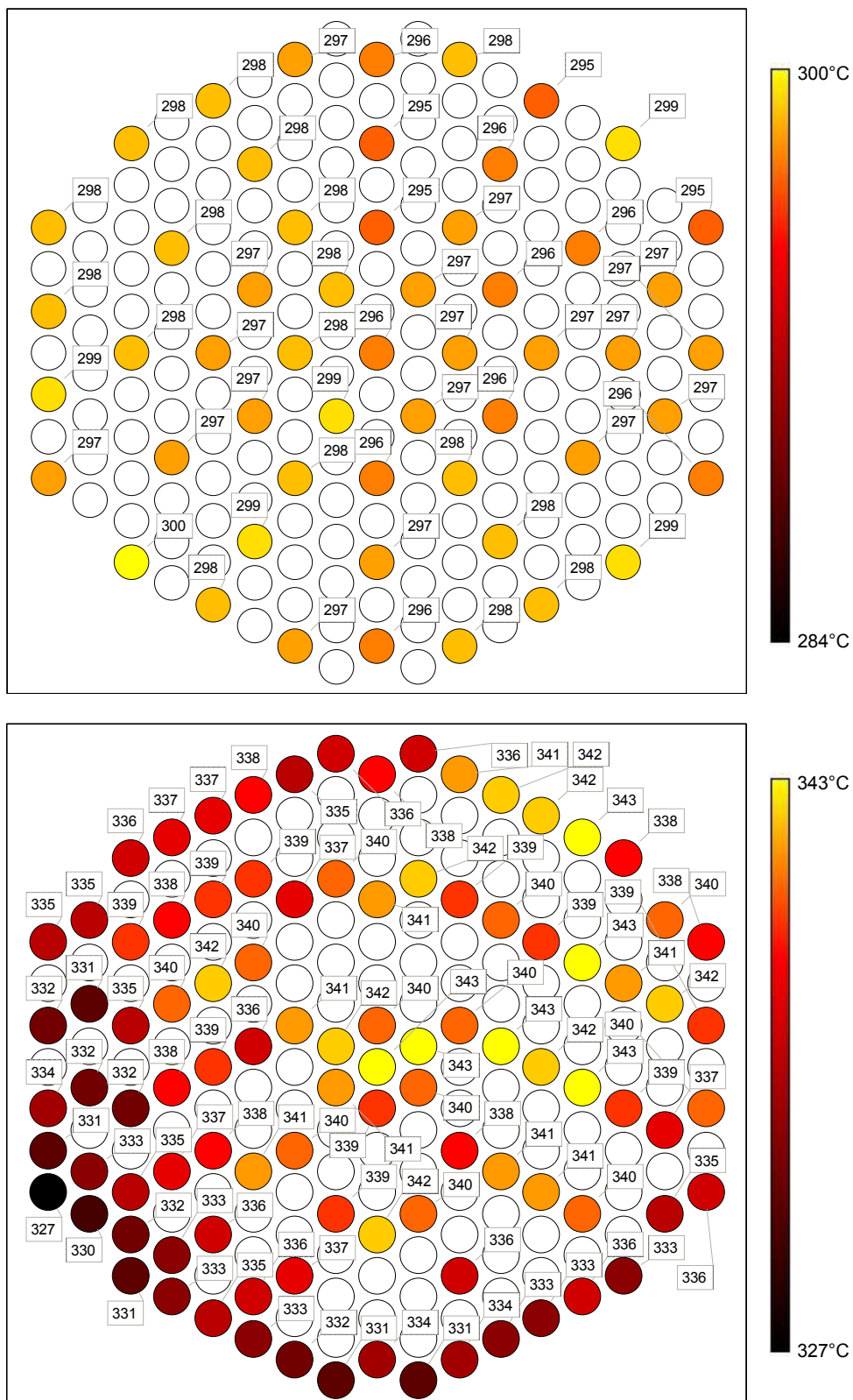


Abb. II.26: Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren

Oben: Reaktor des modifizierten Pipettierroboters, unten: Reaktor des später verwendeten xyz-Tisches. Beide Farbskalen umfassen die gleiche Temperaturdifferenz von 16°C. Beschreibung der identisch aufgebauten Reaktoren siehe Kap. 15.1.

Die Temperaturverteilung des Reaktors des später eingesetzten xyz-Tisches zeigte dagegen bei 350°C ein deutliches Muster. Die Mitte der Bibliothek war am heißesten, während die Ränder, besonders der in der Abbildung linke untere Rand, deutlich kälter waren. Es herrschte eine Differenz von 16°C mit einer Standardabweichung von 3,7°C. Die Ursache hierfür lag in einer nicht ausreichenden thermischen Isolierung des Reaktorunterbaus. Dennoch war dies für Hochdurchsatz-Experimente akzeptabel, besonders wenn durch eine zufällige Anordnung der Katalysatoren auf der Bibliothek dieser Fehler z. T. ausgeglichen wurde.

	Reaktor Roboter	Reaktor xyz-Tisch
Sollwert:	300°C	350°C
Maximum:	300°C	343°C
Minimum:	295°C	327°C
Max. Differenz:	5°C	16°C
Median:	297°C	338°C
Durchschnitt:	297,2°C	337,4°C
Standardabweichung:	1,1	3,7
Anzahl der Messpunkte:	54	96

Tabelle II.3: Statistik der Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren

13.2. Test einer einheitlich befüllten Bibliothek

Um die Auswirkung der inhomogenen Temperaturverteilung und die Reproduzierbarkeit der Messmethode zu testen, wurde im Reaktor des xyz-Tisches eine einheitlich befüllte Bibliothek untersucht. Bei dieser war etwa die Hälfte der Löcher mit Hopkalit (ein Mn-Cu-Oxid) gefüllt, die andere Hälfte verblieb als Leerlöcher. Abb. II.27 zeigt die farblich dargestellte H₂-Entwicklung dieser Bibliothek. Die Verteilung der Aktivitäten folgte nicht dem zuvor gemessenen Temperaturprofil. Offensichtlich waren noch weitere Faktoren wie Schwankungen der Eduktdosierung, Abweichungen der GC-Messungen und uneinheitliche Füllhöhe der Pulver für diese Streuung verantwortlich. Die Differenz zwischen höchster und niedrigster gemessener H₂-Konzentration betrug rund 32000 ppm, also etwa 25 % des Maximalwertes. Dies war für Hochdurchsatz-Experimente akzeptabel, insbesondere da durch die Betrachtung weiterer GC-Signale (z. B. Abnahme

des Eduktes) und die oft durch Composition Spreads vorhandene gewisse Redundanz Fehlinterpretationen der Ergebnisse reduziert werden konnten.

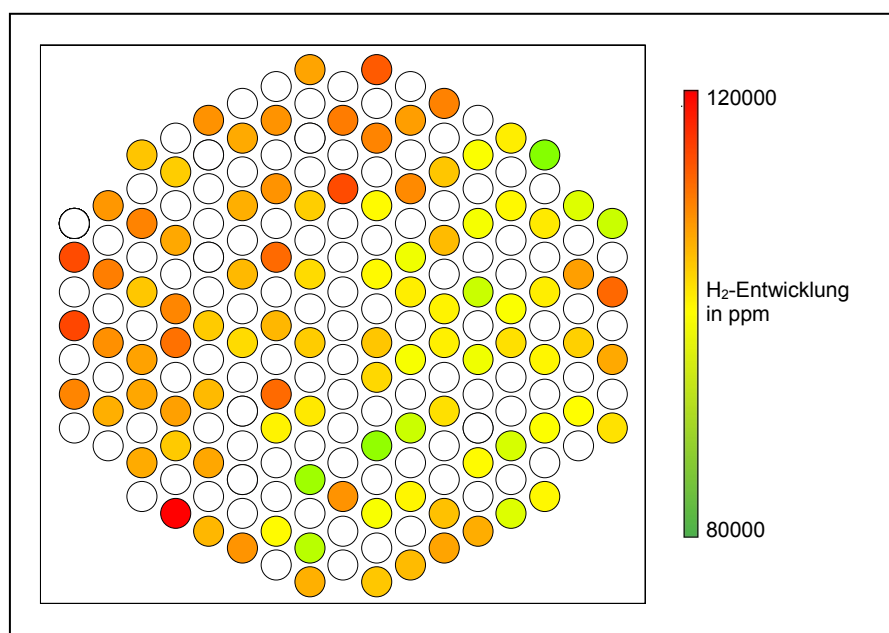


Abb. II.27: Ergebnis der Hopkalit-Bibliothek

Die Wasserstoffentwicklung ist farblich dargestellt. Weiße Positionen waren Leerlöcher und wurden nicht gemessen. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum betrug ca. 32000 ppm.

13.3. Vergleich zwischen manueller Synthese und Synthese mittels Roboter

Das Scale-Up von Sol-Gel-Syntheserouten ist nicht trivial. Die von der Größe des Ansatzes abhängigen Parameter können signifikante Auswirkungen auf die katalytische Aktivitäten der Pulver ausüben. So beeinflusst etwa das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen während der Trocknung die Poren- und Oberflächenstruktur. Es musste sicher gestellt werden, dass die Ergebnisse der mittels Pipettierroboter synthetisierten Substanzen auf die manuell in größeren Mengen hergestellten übertragbar waren. Daher wurden im Hochdurchsatz-Reaktor nach Kap. 17.2 und mittels Ethylenglykol-Route nach Kap. 17.3 hergestellte Proben miteinander verglichen. Das Ergebnis bei 250°C zeigt Abb. II.28. Von jeder Zusammensetzung waren zwei Proben auf der Bibliothek enthalten, jeweils eine manuell und eine mittels Pipettierroboter hergestellte. Jede dieser Proben wurde unmittelbar zweimal hintereinander gemessen, gefolgt von der Messung eines Leerlochs. Zur Kontrolle wurde der BASF-Referenzkatalysator mehrfach während des

Versuchs getestet, wodurch bemerkt wurde, dass der Methanolgehalt des Eduktgases während des Experiments langsam anstieg. Da jedoch die Proben gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Synthesewege direkt hintereinander vermessen wurden, und hier nur deren Vergleich untereinander entscheidend war, wurde diese Zunahme toleriert.

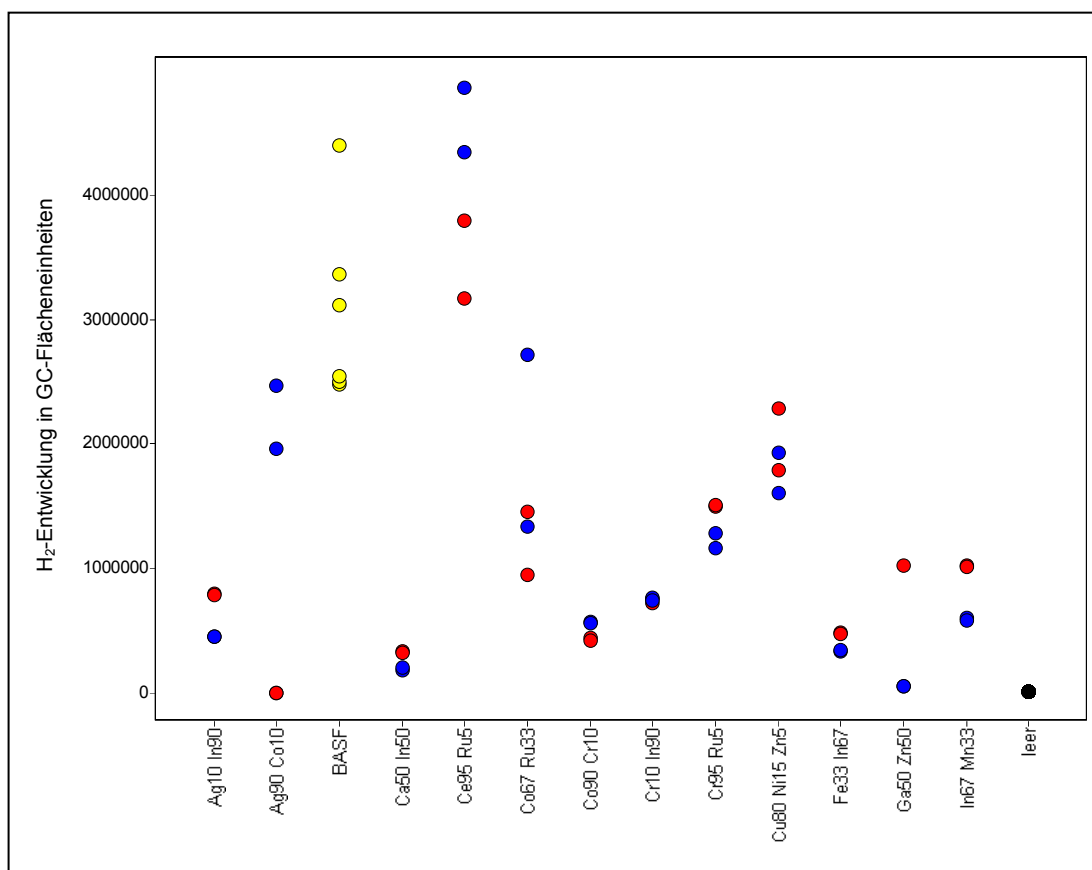


Abb. II.28: Vergleich zwischen manueller Synthese und Synthese mittels Pipettierroboter
Die H_2 -Entwicklung der Katalysatoren ist in GC-Flächeneinheiten auf der y-Achse aufgetragen. Auf der x-Achse sind die Zusammensetzungen der Katalysatoren aufgelistet, wobei die mittels Pipettierroboter hergestellten Pulver rot und die manuell hergestellten blau dargestellt sind. Jede Probe wurde zweimal unmittelbar hintereinander getestet. Die Referenzsubstanz ist gelb und das Leerloch schwarz gezeichnet. Beide wurden mehrfach gemessen.

Bis auf $Co_{67}Ru_{33}$ und den BASF-Katalysator lagen alle Wiederholungsmessungen nahe beieinander, was die gute Reproduzierbarkeit der Messmethode bzw. des Hochdurchsatz-Reaktors belegte. Ebenso lagen die Werte der verschiedenen Synthesewege bis auf den Ausreißer $Ag_{90}Co_{10}$ sehr nahe beieinander. Dies erlaubte den Schluss, dass die Ergebnisse der Robotersynthese auf die der manuellen Synthese übertragbar waren und letztere unverändert einsetzbar war.

13.4. Konstanz und Eignung der Dosierungseinrichtungen

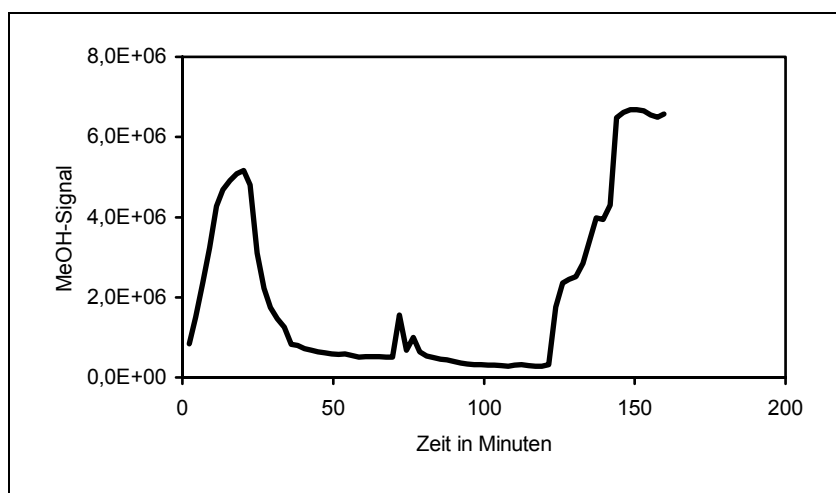
Gase mit sehr hoher Konstanz und Reproduzierbarkeit zu dosieren, ist mittels elektronischen Massendurchflussreglern problemlos zu realisieren. Flüssigkeiten entsprechend genau zu dosieren und zu verdampfen stellt dagegen wesentlich höhere Anforderungen an den Versuchsaufbau. Besonders in den Hochdurchsatz-Experimenten war eine sehr konstante Dosierung des dampfförmigen Methanols zwingend erforderlich, um die Ergebnisse der einzelnen Katalysatoren einer Messung vergleichen zu können. In den Versuchen mit dem Strömungsrohrreaktor war zwar ein stetiger Anstieg oder Abfall der Methanolkonzentration akzeptabel, aber auch hier durfte diese nicht sprunghaft schwanken. Es wurden daher drei mögliche Konzepte für die Eduktdosierung untersucht:

1. Spritzenpumpe mit beheiztem Mikromischer
2. Waschflasche
3. Elektronische Dosier- und Verdampfereinheit

13.4.1. Spritzenpumpe mit beheiztem Mikromischer

Kernstück dieser Pumpe war eine mit Methanol gefüllte 200 μ l-Spritze, deren Inhalt über einen mechanischen Vorschub in die angeschlossene Kapillare gedrückt wurde. Diese führte zu einem Mikromischer (IMM, Mainz), welcher dafür entwickelt wurde, Fluide bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten und Leitungsdurchmessern trotz laminarer Strömung homogen miteinander zu vermischen. Dieser war von einem Heizblock umschlossen, um eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Methanols zu gewährleisten und dieses zu verdampfen. Im Mikromischer traf der Dampf auf den Trägergasstrom (Argon, 8 mln/min), und die Mischung sollte homogen zum Reaktor gelangen.

Das Experiment zeigte jedoch, dass sich kein homogenes Gas-Dampf-Gemisch einstellte. Die Methanolkonzentration wurde mit einem Micro-Gaschromatographen überwacht und zeigte impulsartige Zu- und Abnahmen (siehe Abb. II.29). Dies deutete darauf hin, dass sich im Mischer Methanoltropfen bildeten, die schlagartig verdampften und vom Trägergas mitgerissen wurden. Variationen der Temperatur des Mikromischers und der Vorschubgeschwindigkeit der Pumpe erzielten keine Verbesserungen. Dieser Aufbau war damit ungeeignet.



*Abb. II.29: Methanoldosierung mittels Spritzenpumpe und beheiztem Mikromischer
Darstellung der Methanolkonzentration in GC-Flächeneinheiten über der Zeit. Gesamtdauer der Aufzeichnung ca. drei Stunden nach einer Vorlaufzeit von zwei Stunden.*

13.4.2. Waschflasche

Eine mit Methanol gefüllte Waschflasche mit Fritte zur Erzeugung feiner Gasbläschen wurde in einem Dewar-Gefäß mit Eis auf 0°C gekühlt. Durch sie wurde das Trägergas hindurch geleitet und so eine Methanolkonzentration von 4,5-5,5 Vol% unabhängig vom Volumenstrom erreicht. Dank der Kühlung blieb der Dampfdruck der Flüssigkeit bei wechselnden Umgebungstemperaturen gleich. Das Gas-Dampf-Gemisch wurde zum Reaktor geführt und mittels Micro-GC analysiert. Es zeigte zu Beginn einen deutlichen Anstieg der Methanolkonzentration durch Einstellung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts und anschließend aufgrund der Kühlung durch das hinzu gegebene Eis eine rasche Abnahme. Danach war über fünf Stunden eine geringere aber stetige Zunahme von ca. 10 % festzustellen.

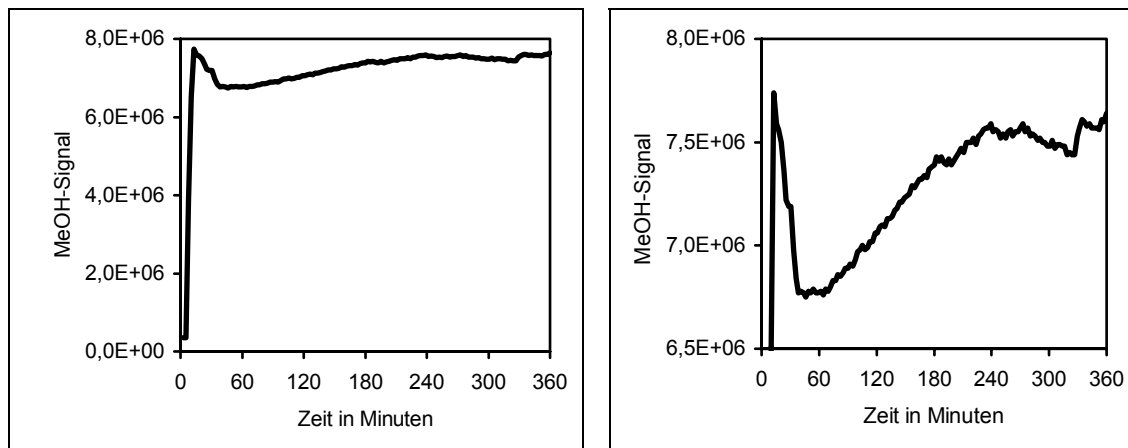


Abb. II.30: Methanoldosierung mittels eisgekühlter Waschflasche
Verlauf der Methanolkonzentration in GC-Flächeneinheiten über der Zeit. Gesamtdauer des Versuchs: sechs Stunden. Die rechte Abbildung zeigt eine vergrößerte Darstellung der y-Achse.

13.4.3. Elektronische Dosier- und Verdampfereinheit

Es wurde eine elektronische Dosier- und Verdampfereinheit (Bronkhorst, Liqui-Flow/CEM (Controlled Evaporation and Mixing)) eingesetzt, deren Aufbau und Funktionsweise in Kap. 15.1.1 auf Seite 94 beschrieben wird. Mit ihr konnte die Methanolkonzentration frei gewählt werden, da diese nicht vom Dampfdruck abhing. Hier zeigte die Analyse mittels Micro-GC eine sehr gute Konstanz und Reproduzierbarkeit: Über drei Stunden schwankte die Methanol-Konzentration (direkt linear zu den in Abb. II.31 dargestellten GC-Flächeneinheiten) lediglich um $\pm 1,5\%$ um den Mittelwert.

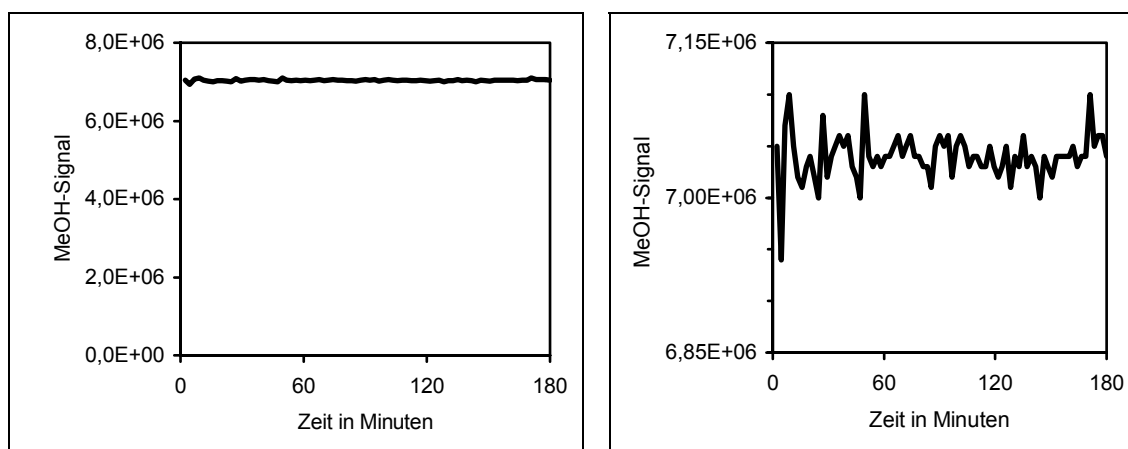


Abb. II.31: Methanoldosierung mittels Dosier- und Verdampfereinheit
Verlauf der Methanolkonzentration in GC-Flächeneinheiten über drei Stunden. Die rechte Abbildung zeigt eine vergrößerte Darstellung der y-Achse.

13.4.4. Ergebnis

Nur die elektronische Dosier- und Verdampfereinheit lieferte die Konstanz und Reproduzierbarkeit, die für die Hochdurchsatz-Experimente erforderlich waren. Die Dosierung über die Waschflasche konnte diese Konstanz nicht erreichen und zeigte nahezu immer Aufwärtstrends der Methanolkonzentration. Sie wurde daher nur zu Beginn der Arbeit im Hochdurchsatz verwendet. Sie war jedoch für den Einsatz am Strömungsrohrreaktor geeignet, da hier die Methanolkonzentration am Reaktoreingang mehrfach während der Experimente mittels Bypassleitung geprüft wurde. Ein Anstieg der Methanolkonzentration während des Experiments konnte so leicht korrigiert werden. Die Dosierung über eine Spritzenpumpe mit beheiztem Mikromischer erwies sich als ungeeignet und wurde nicht weiter verfolgt.

13.5. Sample Time des Micro-GC am Hochdurchsatzreaktor

Die Pumpe des Micro-GC saugte in dem verwendeten Aufbau des Hochdurchsatzreaktors die Gasmischung der einzelnen Mikroreaktionskammern an. Am Schluss dieses Saugprozesses wurde eine sehr kleine Probe davon in den GC-Säulen getrennt und analysiert. Die Dauer dieses Saugens war entscheidend und konnte beliebig variiert werden. Dabei musste die Pumpe stets lange genug aktiv sein, um die Gasmischung durch die dünne Kapillare zwischen Reaktor und GC zu transportieren. Wurde diese Zeit zu kurz gewählt, so wurde statt des aktuellen der vorherige Katalysator analysiert, was im Experiment durch einen Wechsel zwischen Leerloch und Katalysatorloch leicht festzustellen war. Ein deutlich zu lang gewählter Pumpeneinsatz hätte zu einer unerwünschten Verlängerung der Dauer des Gesamtexperiments und damit einer Beeinträchtigung des Durchsatzes geführt. Eine Bestimmung der minimal notwendigen Ansaugdauer mit einem am Ende der Kapillare aufgegebenen Wasserstoffsignal war nicht erfolgreich. Der so ermittelte Wert war aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Kapillare zu gering. In der Folge kam die zu analysierende Gasmischung des aktuellen Lochs nicht am Einspritzsystem des GC an sondern verweilte bis zum nächsten Pumpenzyklus in der Kapillare. Sie vermischte sich in der Zwischenzeit mit der Probe des vorangegangenen Zyklus, sodass bei der nächsten Probennahme ein Gemisch beider analysiert wurde. Dies äußerte sich in den Ergebnissen in einem Verschleppen der Signale und damit einer nicht tolerierbaren Verfälschung. Die tatsächlich notwendi-

ge Ansaugzeit konnte durch die Wiederholung mehrerer Leerlöcher im Wechsel mit einem Loch gefüllt mit einem hochaktiven Katalysator und der Betrachtung sowohl des Produkt- als auch des Eduktsignals ermittelt werden. Durch schrittweise Erhöhung der Pumpzeit verschwand das Verschleppen der Signale, sodass Leerlöcher unmittelbar nach dem aktiven Katalysator einen echten Blindwert mit null Produkt- und maximaler Eduktintensität zeigten. Durch weitere Erhöhung strebte die Produktkonzentration des aktiven Katalysators einem Maximum (und zusätzlich die Eduktkonzentration einem Minimum) zu. Der Zeitpunkt des Erreichens dieses Maximums war die korrekte Ansaugdauer, was in vorliegendem Aufbau 45 Sekunden entsprach.

14. $\text{La}_{100}\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$ – ein Katalysator für organische Kupplungsreaktionen

Der Katalysator $\text{La}_{100}\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$, der auf der sechsten Bibliothek eingesetzt wurde, entstammte einem Projekt über organische Kupplungsreaktionen. Ziel dieses Projektes, das zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kazmaier^h bearbeitet wurde, war die Durchführung von Suzuki- und Heck-Kupplungen mit heterogenen Katalysatoren in flüssiger Phase. Ausgehend von in der Literatur genannten Perovskiten wurden diese mit gleichen elementaren Zusammensetzungen als Mischoxide nach der Ethylenglykol-Route synthetisiert. Nach ersten vielversprechenden Versuchen wurden deren Zusammensetzungen kombinatorisch mittels robotergestützten Synthesen variiert.

$\text{La}_{100}\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$ war einer der aktivsten Katalysatoren für verschiedene Reaktionen und Substrate, wobei belegt werden konnte, dass in der Substratlösung ein Teil des Pd herausgelöst wurde und dieses kolloidal gelöste Pd die aktive Spezies war. Es handelte sich also nicht um einen echten heterogenen Katalysator sondern um einen „Slow-Release-Katalysator“. Details zu diesem Projekt sind in [86] zu finden. Der Katalysator zeigte sich auch für die Spaltung von Methanol aktiv (wie aufgrund des hohen Pd-Anteils zu erwarten, siehe Abb. II.14), wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da Pd-haltige Substanzen für diese Reaktion in der Literatur bereits ausführlich studiert wurden. [4, 13, 15]

^h Prof. Dr. U. Kazmaier, Lehrstuhl für organische Chemie, Universität des Saarlandes

III. Experimenteller Teil

15. Versuchsaufbau im Detail

Die in Kap. 5 vorgestellten Versuchsaufbauten werden hier genauer beschrieben und mit zusätzlichen Abbildungen verdeutlicht.

15.1. Hochdurchsatz-Experiment

Die Hochdurchsatzversuche wurden in einem Reaktor durchgeführt, der unter Nutzung von Katalysatorbibliotheken durch ausgeprägte Miniaturisierung, Parallelisierung und Automatisierung die sequentielle Untersuchung von bis zu 207 Substanzen in einem Experiment gestattete. Der Versuchsaufbau war nach oben offen, sodass Spuren der umgebenden Atmosphäre zu den Katalysatoren und unbestimmte Mengen der Produkt- und Eduktgase aus dem Reaktor hinaus gelangen konnten. Aufgrund dieser Bauweise war eine Quantifizierung der Umsätze nicht möglich, jedoch konnten durch den direkten Vergleich der Proben untereinander sowie mit Referenzsubstanzen aktive von inaktiven unterschieden und relativ bewertet werden.

15.1.1. Eduktdosierung

Für diese relative Bewertung war eine sehr konstante Dosierung des dampfförmigen Methanols unerlässlich, da ausgeprägte Schwankungen des Eduktstroms die Ergebnisse unzulässig verfälscht hätten. Proben gegen Ende eines Hochdurchsatzexperimentes hätten nicht mit denen zu Beginn verglichen werden können. Versuche zeigten, dass die Verdampfung über eine mit Methanol gefüllte Waschflasche dieses Kriterium nicht ausreichend erfüllte, weshalb eine elektronische Dosier- und Verdampfereinheit Verwendung fand, die diese Konstanz über die Gesamtdauer mehrerer aufeinander folgender Messungen lieferte (Bronkhorst, Liqui-Flow/CEM (Controlled Evaporation and Mixing)).ⁱ

Methanol wurde in einem Autoklaven (200 ml Volumen) vorgelegt. Über der Flüssigkeit stehendes Argon presste mit Überdruck (1 bar) das Methanol über ein Tauchrohr zu einem Massen-Durchfluss-Controller für Flüssigkeiten, welcher über ein Ventil die

ⁱ Bzgl. Konstanz und Reproduzierbarkeit der Dosierungsmethoden siehe Kap. 13.4, Seite 88

gewünschte Menge dosierte. Diese wurde durch eine Düse (Bohrung 0,1 mm) in feine Tröpfchen vernebelt. Argon, über einen weiteren Massen-Durchfluss-Controller (MFC) geregelt, riss diese Tröpfchen mit und passierte eine Verdampferstrecke (beheizte Rohrwendel). Über beheizte Kapillaren gelangte das homogene Methanoldampf-Argon-Gemisch zum Reaktor.

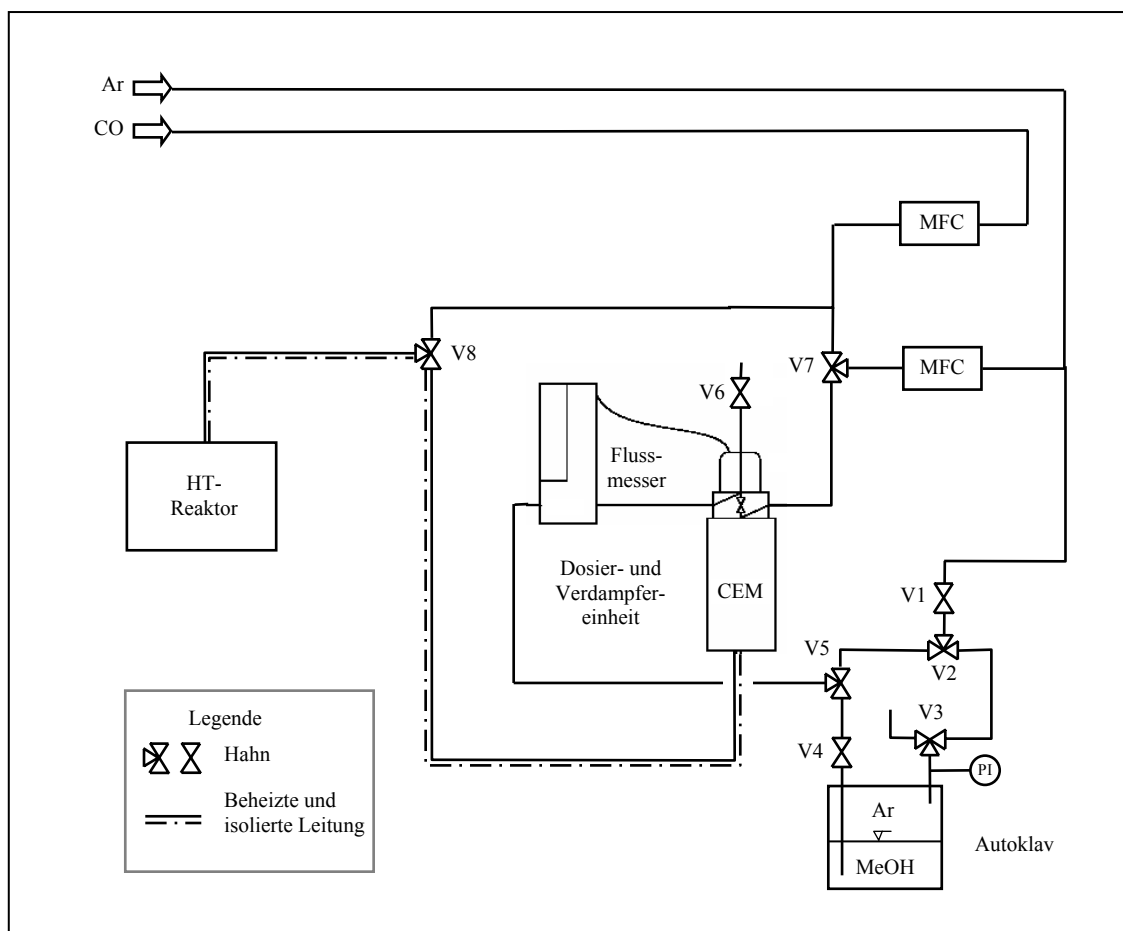


Abb. III.1: Vereinfachtes Fließbild der Methanoldosierung im Hochdurchsatz-Experiment
 Argon diene als Trägergas des Methanols und als Druckpolster im Autoklaven, der mit einer Druckanzeige ausgestattet war (Symbol „PI“). Die Ventile V3 und V6 mündeten zur Entlüftung in die Atmosphäre. CO konnte zur Prüfung des GC direkt zum Reaktor geleitet werden. GC und Kapillare zwischen GC und Reaktor sind nicht dargestellt.

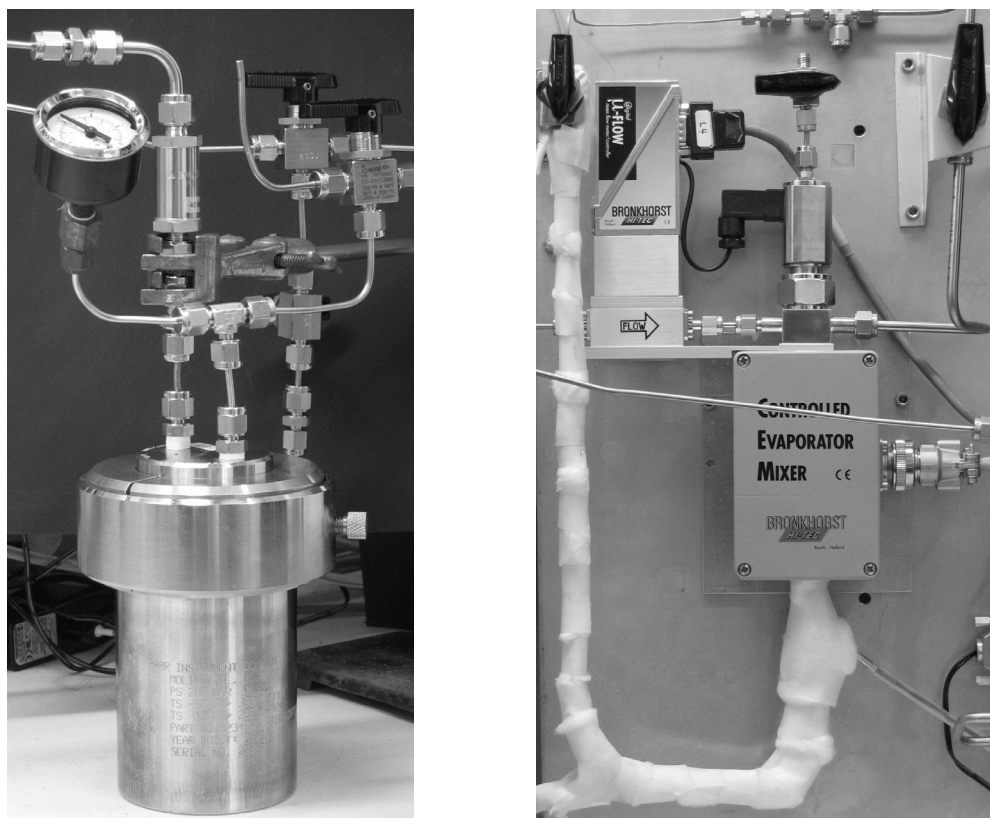


Abb. III.2: Fotos des Autoklaven und der elektronischen Dosiereinheit

Links ist der Autoklav zur Vorlage des Methanols abgebildet. Die Leitung im Vordergrund mit Entlüftungskapillare und Manometer baut mit Argon 1 bar Überdruck auf, der das Methanol durch die Leitung im Hintergrund zur Dosiereinheit presst. Das rechte Foto zeigt diese Dosiereinheit. Von links strömendes Methanol passiert die Einheit zur Volumenstrommessung und wird hinter dem Regelventil (in der Mitte) von Argon aus der rechten Leitung mitgerissen. Darunter schließt sich die Verdampfereinheit mit beheizter und isolierter Kapillare an, welche zur Hohnadel des Hochdurchsatzreaktors führt.

15.1.2. Reaktor

Im Hochdurchsatz-Experiment wurden Bibliotheken verwendet: Platten aus Edelstahl oder Schiefer mit 207 Vertiefungen, die die Katalysator-Pulver enthielten (Foto einer Bibliothek, siehe Abb. II.1, Seite 36). Abmessungen:

- Durchmesser der Bibliothek: 100 mm
- Dicke: 6 mm
- Durchmesser der Vertiefungen: 3,5 mm
- Tiefe: 2 mm

Den Aufbau des Reaktors gibt Abb. II.2 (siehe Seite 37) wieder. Er wurde durch eine elektrische Heizung mit Thermoelement unterhalb der Bibliothek beheizt. Zur Wärme-

isolation lag in direktem Kontakt auf der Bibliothek eine 12 mm dicke keramische Maske, die zusätzlich Mikroreaktionskammern mit den Katalysator-Pulvern als Böden formte. Darüber befand sich zur Führung der Reaktor-Hohlnadel, die der Zufuhr der Reaktionsmischung zu den Katalysatoren bzw. der gasförmigen Proben vom Reaktor zur Analyse diente, eine 5 mm dicke Maske aus Edelstahl. Die Bohrungen beider Masken waren auf den Oberseiten konisch gesenkt.

Die Hohlnadel enthielt ein Bündel bestehend aus Kapillaren und einem Heizdraht. Durch die Eduktkapillare strömte das Methanoldampf-Argon-Gemisch von der Dosiereinrichtung zum Katalysator. Die Atmosphäre in der Mikroreaktionskammer wurde verdrängt, und die Reaktion der Methanolspaltung fand statt. Durch eine weitere Kapillare wurde eine Probe, bestehend aus Produkt und nicht umgesetztem Edukt sowie Spuren der umgebenden Luft, zum Micro-Gaschromatograph zwecks Analyse gesaugt.

Während eines Experiments bewegte sich diese Hohlnadel von einer Mikroreaktionskammer zur nächsten, sodass alle Substanzen der Bibliothek sequentiell auf ihre katalytische Aktivität untersucht wurden. In dieser Arbeit wurden dafür zwei verschiedene Systeme eingesetzt:

1. ein modifizierter Pipettierroboter (Tecan Miniprep), der bei fixiertem Reaktorblock die Hohlnadel bewegte
2. ein xyz-Tisch (in drei Dimensionen beweglich), der den Reaktorblock bewegte, während die Hohlnadel fest montiert war

Im Verlauf dieser Arbeit wurde der Pipettierroboter durch den xyz-Tisch ersetzt, da letzterer präzisere Positionierungen erlaubte. Dadurch konnten die Löcher der Führungsmaske kleiner dimensioniert werden, was den Zutritt des Luftsauerstoffs in die Mikroreaktionskammern und somit die Oxidation des Methanols als Nebenreaktion verringerte.

15.1.3. Steuerung

Die Steuerung des Reaktors (xyz-Tisch bzw. Roboter) erfolgte über „IRTestRig“, eine von Scheidtmann entwickelte Software.^[84] Sie unterstützte den Anwender beim Erstellen von Sequenzen, nach denen die einzelnen Proben der Bibliotheken angefahren wurden. Zur Kontrolle und Verifizierung wurden ausgewählte Löcher (z. B. Leerlöcher und Referenzsubstanzen) mehrfach während eines Experimentes wiederholt.

Zur Synchronisation der Analyse mittels Gaschromatograph und der Bewegung der Nadel sendete die Software „IRTestRig“ ein entsprechendes Signal (Trigger) zum GC, mit dem die Probennahme startete. Pro Loch wiederholte sich folgender Zyklus:

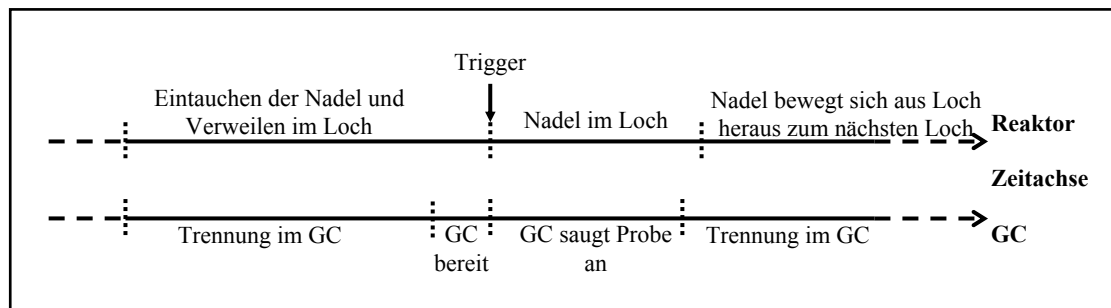


Abb. III.3: Synchronisation von Gaschromatograph und Reaktorsteuerung im Hochdurchsatz-Experiment
Parallele Zeitachsen für GC- und Reaktorsteuerung mit Trigger-Signal zum Start der Probennahme

Es wurde auch der Regler der Reaktorheizung angesteuert. Dadurch war es möglich, nach abgeschlossener Messung einer Bibliothek automatisiert die Temperatur zu verändern und nach Erreichen des Sollwertes die Messung bei dieser neuen Temperatur zu wiederholen. Dank des hohen Grades der Automatisierung und der Sicherheit des Versuchsaufbaus konnten Messungen über Nacht erfolgen. So wurde ein Durchsatz von bis zu sechs Messungen innerhalb von vier Tagen (d. h. vollständig gefüllte Katalysatorbibliothek bei sechs verschiedenen Temperaturen) erzielt.

Die Sollwerte des Massen-Durchfluss-Controller (MFC) zur Argon-Dosierung sowie der Regeleinheit des Verdampfersystems (Fluss und Temperatur) wurden manuell eingegeben. Die Kapillarbegleitheizungen wurden mittels Temperaturanzeigen und Transformatoren manuell gesteuert. Eine Regelung war hier nicht notwendig.

15.1.4. Analyse

Zur Analyse der Edukt- und Produktgase diente ein Zweikanal-Micro-Gaschromatograph (Varian, CP4900), dessen Pumpe die Gasproben vom Reaktor über eine beheizte Kapillare ansaugte. Aufgrund der Länge dieser Kapillare betrug die Ansaugdauer (Sample Time) 45 Sekunden.^j Über ein Injektorsystem wurde eine kleine, von der

^j Bzgl. Bedeutung und Bestimmung der Sample Time siehe Kap. 13.5, Seite 91

Injektionszeit abhängige Menge der Gasprobe auf die Chromatographensäulen aufgegeben und getrennt. Nachfolgende Tabelle zeigt die Parameter des Micro-GC:

Säule:	MS5, 10 Meter	5CB, 8 Meter
Stationäre Phase:	Molsieb 500 pm	Dimethylpolysiloxan
Detektion von:	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO	CO ₂ , MeOH, H ₂ O
Säulentemp.:	70°C	60°C
Säulendruck:	170 kPa	100 kPa
Injektortemp.:	60°C	60°C
Injektionszeit:	40 ms	30 ms
Backflush:	10 ms	-
Dauer der Trennung:	80-120 s	50 s
Temp. Sample Line:	60°C	60°C
Trärgas:	Ar	Ar

Tabelle III.1: Parameter des Zweikanal-Micro-Gaschromatographen

Um eine Kondensation der Methanol-Dämpfe und des gebildeten Wassers zu vermeiden, wurde die Kapillare vom Reaktor zum Micro-GC beheizt. Ohne Beheizung wäre die gemessene Methanolkonzentration nicht dem Reaktionsverlauf gefolgt sondern hätte dem Sättigungsdampfdruck des in der Kapillare kondensierten Methanols entsprochen. Auch kondensiertes Wasser hätte die Analyse verfälscht, weshalb mittels eines Heizdrahtes eine konstante Temperatur von 100°C eingestellt wurde.

15.2. Strömungsrohrreaktor

Zur Quantifizierung von Umsätzen und Selektivitäten der Katalysatoren wurden Experimente in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt.

15.2.1. Edukt dosierung

Die Anforderungen an die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Edukt dosierung waren bei diesem Aufbau geringer als bei den Hochdurchsatz-Versuchen, da hier mittels Bypass die Methanolkonzentration am Reaktoreingang mehrfach während der Experi-

mente geprüft wurde.^k Die Dosierung und Verdampfung des flüssigen Methanols konnte daher über einer Waschflasche mit Fritte erfolgen, die in einem Dewar-Gefäß mit Eis auf 0°C gekühlt und isoliert wurde. Stickstoff diente als Trägergas, welches zur Sättigung durch das Methanol hindurch strömte. Entsprechend dem Dampfdruck des Methanols bei 0°C wurde somit unabhängig vom Stickstoff-Volumenstrom eine Konzentration von ca. 4,5-5,5 Vol% erreicht. Alle Gase, d. h. Stickstoff als Trägergas, Wasserstoff zur Reduktion der Proben und synthetische Luft zur Oxidation (um abgeschiedenen Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche zu entfernen), wurden über Massen-Durchfluss-Controller (MFC) geregelt (siehe Abb. II.4, Seite 42).

15.2.2. Reaktor

Abb. II.3 auf Seite 40 zeigt den Aufbau des Strömungsrohrreaktors. Dort werden auch die Bestandteile des Reaktors mit ihrer Funktion detailliert beschrieben.

15.2.3. Steuerung

Der Versuchsaufbau mit allen Durchflussreglern, Temperaturfühlern und Heizelementen wurde über eine PC-gestützte Regeleinheit der Firma HiTec Zang gesteuert. So konnten nicht nur alle wichtigen Parameter aufgezeichnet sondern auch gewisse Abläufe (z. B. Temperaturprogramme, reduzierende Vorbehandlung) automatisiert werden. Einzig die Temperaturregelung der Begleitheizung der Kapillare zum GC erfolgte über einen separaten Regler mit manueller Sollwert-Eingabe.

15.2.4. Analyse

Wie im Hochdurchsatz-Experiment wurden die Edukt- und Produktgase mit einem Zweikanal-Micro-Gaschromatograph analysiert (Varian, CP4900, siehe Kap. 15.1.4, Seite 98), der mit den gleichen Säulen und Parametern betrieben wurde. Lediglich die Probennahmezeit betrug 60 statt 45 Sekunden, da die Kapillare zum GC länger war. Nach vorheriger Kalibrierung konnten den Peaks der Chromatogramme die entspre-

^k Bzgl. Konstanz und Reproduzierbarkeit der Dosierungsmethoden siehe Kap. 13.4, Seite 88

chenden Konzentrationen der Gase zugeordnet und somit Umsatz und Selektivität der Reaktion quantifiziert werden.

Ähnlich wie im Hochdurchsatz-Experiment wurde eine Kondensation der Methanol-Dämpfe und des entstandenen Wassers durch Beheizung der Kapillare zum Micro-GC verhindert. Ohne Beheizung folgte die gemessene Methanolkonzentration nicht dem Reaktionsverlauf (d. h. nur geringer Unterschied zwischen Gasstrom aus Reaktor und aus Bypass) sondern entsprach dem Sättigungsdampfdruck des an der Kapillar-Innenwand kondensierten Methanols. Mittels eines Heizbandes wurde eine konstante Temperatur von 100°C erreicht.

16. Experimente

16.1. Experimente im Hochdurchsatzreaktor

Während eines Experimentes wurden mehrfach Leerlöcher und Löcher mit der Referenzsubstanz wiederholt, üblicherweise zu Beginn und Ende der Messung sowie nach je etwa 50 Proben. Anhand der Leerlöcher konnten die Blindwerte bestimmt sowie die einzelnen Chromatogramme den jeweiligen Katalysatoren zugeordnet werden, falls eine Probennahme übersprungen wurde. Dies kam in ca. 0,1 % aller Fälle vor, wenn der Micro-GC aufgrund der Datenverarbeitung bei Eintreffen des Startsignals noch nicht zur nächsten Probennahme bereit bzw. die Parameter noch nicht equilibriert waren. Mit Hilfe der Signale der Referenzsubstanzen konnte die Stabilität der Methanoldosierung geprüft werden. Waren hier deutliche Fluktuationen (Unterschiede $>3\sigma$ des Mittelwerts) oder ein klarer Trend (Anstieg oder Abfall) zu erkennen, so musste die Messung verworfen und wiederholt werden.

Zur Bewertung der einzelnen Proben wurden deren Signale für H_2 , CO, CO_2 , H_2O und Methanol mit denen der Referenzsubstanz verglichen. Neben hohen Umsätzen waren hohe Selektivitäten für CO und besonders H_2 das Ziel. Jede Bibliothek wurde bei vier, manche bei sechs Temperaturen vermessen: (150, 175), 200, 250, 300, 350/400 °C. Beim Hochheizen des Reaktors wurde die Temperatur bei 100°C für zehn Minuten gehalten, um adsorbierte Feuchtigkeit langsam zu desorbieren. Ein schnelles Entweichen des Wassers konnte die Katalysatorpulver auseinander „sprengen“ und aus der Bibliothek heraus schleudern. Es erfolgte keine weitere Vorbehandlung. Alle Kapillaren

wurden auf 100°C geheizt, und die Temperatur des Verdampfers der Methanol-Dosiereinheit betrug 60°C. Es wurden 0,063 g/h mit 8 ml/min Argon dosiert. Zu Beginn der Arbeit wurde auch in den Hochdurchsatz-Experimenten das Edukt über eine Waschflasche dosiert. Argon strömte mit 8 ml/min durch das auf 0°C temperierte Methanol und ergab so eine Konzentration von 4,5-5,5 Vol%.

16.2. Experimente im Strömungsrohrreaktor

Standardmäßig wurden die Experimente im Strömungsrohrreaktor mit 100 mg Katalysator und 100-200 µm Korngröße durchgeführt. Das Trägergas Stickstoff strömte mit 12,5 ml/min¹ durch die eisgekühlte Waschflasche, was eine Methanolkonzentration von 4,5-5,5 Vol% (mittels GC bestimmt) und eine WHSV (Weight Hourly Space Velocity: Massenstrom des Eduktgases dividiert durch die Masse des Katalysators bezogen auf eine Stunde) von 10 h⁻¹ ergab. Ähnliche Parameter wurden auch in der Literatur berichtet.^[22, 87]

Während eines Kurzzeitexperimentes wurde die Reaktortemperatur schrittweise angehoben, wobei jede Temperatur für mindestens 30 Minuten konstant blieb. Während den Heizphasen zwischen diesen Messpunkten wurde das Eduktgas durch den Bypass am Reaktor vorbei geleitet und analysiert. Zur Berechnung von Umsatz und Selektivität wurde zu jeder Temperatur das nächste Bypass-Signal herangezogen.

Wurden die Katalysatoren einer reduzierenden Vorbehandlung unterzogen, so geschah dies für zwei Stunden bei 200°C unter einem Strom von 5 ml/min Wasserstoff und 20 ml/min Stickstoff. Während des Hochheizens floss nur Stickstoff, und nach der Reduktion wurde der Reaktor für 90 Minuten mit 30 ml/min Stickstoff gespült.

In den durchgeführten Langzeitversuchen herrschte eine konstante Reaktortemperatur von 300°C, alle weiteren Parameter blieben unverändert. Zu Beginn erfolgte jeweils für mindestens eine Stunde eine Bypass-Messung, die z. T. während der 13- bis 18-stündigen Versuchsdauer wiederholt wurde. Vor den Langzeitexperimenten wurde eine reduzierende Vorbehandlung (außer BASF-Referenzkatalysator) unter o. g. Bedingungen durchgeführt.

¹ Volumenstrom in Milliliter pro Minute unter Normbedingungen, d. h. 0°C und 1 bar Absolutdruck

17. Synthesen

17.1. Syntheserouten

Die Katalysatoren wurden nach drei verschiedenen Routen synthetisiert, die nachfolgend aufgeführt sind.

17.1.1. Ethylenglykol-Route

Als Elementvorstufen wurden neben Chloriden fast ausschließlich Nitratre der Metalle verwendet. Diese wurden in einer Mischung aus Ethylenglykol (EG) und Wasser gelöst und mit Salpetersäure (65 %) versetzt. Mit der Summe der Metallionen (hier x und y) gleich 1 ergaben sich folgende molare Verhältnisse:

Metall X	:	Metall Y	:	H ₂ O	:	EG	:	HNO ₃
x	:	y	:	40	:	20	:	4
<1	:	=1-x	:		:		:	

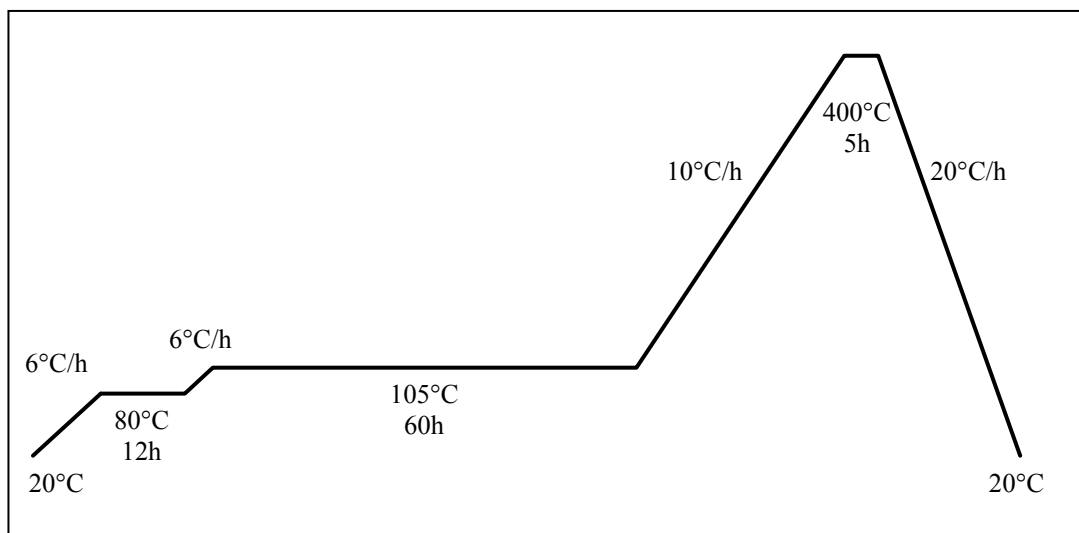


Abb. III.4: Ofenprogramm der Ethylenglykol-Route

Darstellung des Temperaturverlaufes mit Angabe der Temperaturen, Rampen und Haltezeiten

In der anschließenden Wärmebehandlung (siehe Abb. III.4) wurde Ethylenglykol zu Oxalsäure oxidiert, an deren doppelt an die Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoffatome die Metallkationen ankoppelten. Durch Polykondensation ergab sich ein Polyester-Netzwerk. Die anschließende Kalzinierung an Luft entfernte weitgehend die Stick-

stoff- und Kohlenstoffanteile, sodass ein amorphes mikroporöses Mischoxid entstand. In den Versuchen zur Optimierung der Synthese wurde außer bei 400°C auch bei 300°C und 500°C kalziniert (siehe Kap. 12.1).

17.1.2. Pentanon-Route

Die Pentanon-Route wurde zur Herstellung von $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ und $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ zwecks Optimierung der Synthesewege eingesetzt. Als Elementvorstufen wurden die Nitratre der Metalle verwendet und 0,5 bzw. 0,1 M in Methanol im Ultraschallbad gelöst.^[88] Diese Lösungen wurden zu 4-Hydroxy-4-methylpentanon-2 (diente als Komplexbildner, KB) hinzu gegeben, und es wurde Propionsäure (PS) zugetropft. Mit der Summe der Metallionen (hier x und y) gleich 1 ergaben sich folgende molaren Verhältnisse:

Metall X	:	Metall Y	:	KB	:	PS
x	:	y	:	3	:	0,02
<1		=1-x				

Die Ansätze wurden zwei Stunden gerührt, sechs Tage bei 50°C getrocknet und anschließend folgendem Temperaturprogramm in Luftatmosphäre unterzogen:

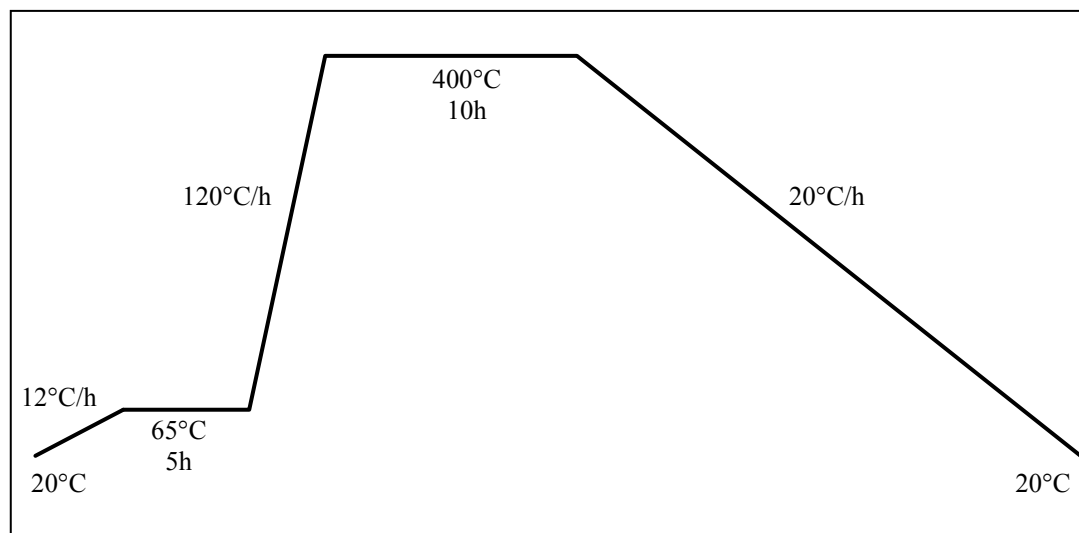


Abb. III.5: Ofenprogramm der Pentanon-Route
Darstellung des Temperaturverlaufes mit Angabe der Temperaturen, Rampen und Haltezeiten

17.1.3. Acetat-Route

Diese Syntheseroute wurde in Anlehnung an ^[89] entwickelt und ebenfalls zur Herstellung von Ce_9Ru_5 und Cr_9Ru_5 zur Syntheseoptimierung eingesetzt. Als Elementvorstufen wurden Acetate und Acetylacetonate der Metalle verwendet, 0,25 bzw. 0,1 M in einer 1:1-Mischung aus Propionsäure und Aceton gelöst und aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wurde die verdampfte Menge des Lösungsmittelgemisches durch Wiegen aufgefüllt. Die erhaltenen Lösungen wurden entsprechend der gewünschten molaren Verhältnisse gemischt und zwei Wochen bei 50°C getrocknet. Anschließend wurden sie nach folgendem Temperaturprogramm in Luft kalziniert:

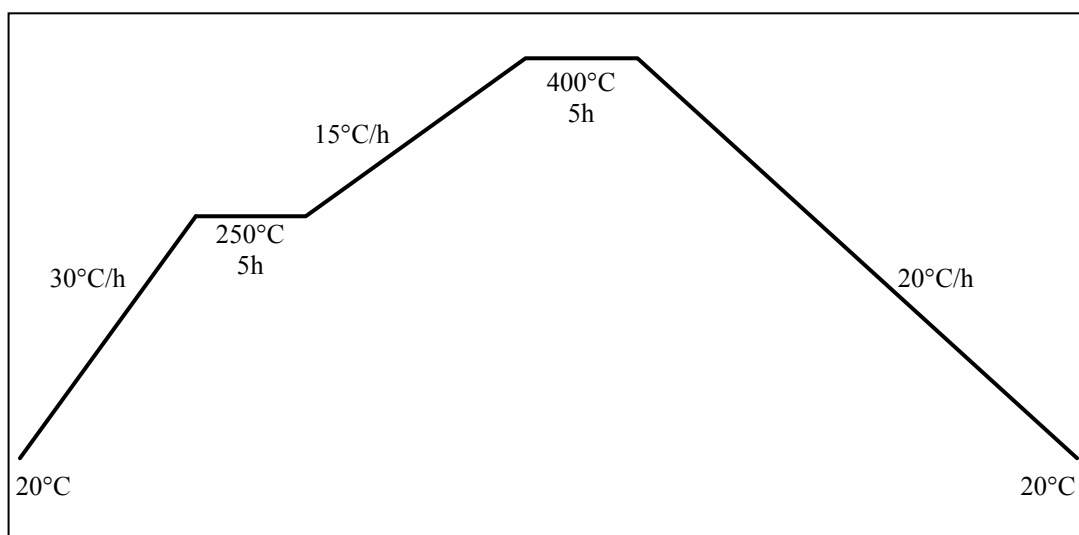


Abb. III.6: Ofenprogramm der Acetat-Route

Darstellung des Temperaturverlaufes mit Angabe der Temperaturen, Rampen und Haltezeiten

17.2. Synthesen mittels Pipettierroboter

Die Herstellung der Katalysatoren für die Hochdurchsatz-Experimente erfolgte nach der Ethylenglykol-Route mittels Pipettierroboter (Zinsser Analytic Lissy). Das Design der Synthesen (Layout der Bibliotheken, Berechnung der zu pipettierenden Volumina etc.) wurde durch die von Scheidtmann entwickelte Software „Plattenbau“ unterstützt,^[90] wobei die so erstellten Dateien im csv-Format direkt zum Roboter exportiert werden konnten. Dieser pipettierte die Precursor-Lösungen in Gläschen mit 2 ml Volumen, wie sie in der Gaschromatographie verwendet werden. In diesen folgte auch die

anschließende Behandlung im Ofen (Kalzinierung bei 400°C). Die so erhaltenen Pulver wurden manuell gemörst und in die Bibliotheksplatten eingefüllt, wobei wenige Milligramm jedes Katalysators ausreichten.

17.3. Synthesen für konventionelle Untersuchungen

Für konventionelle Untersuchungen wurden 300 bis 1500 mg der Katalysatoren ohne Roboterunterstützung nach obigen Rezepten in Bechergläsern hergestellt. In diesen erfolgte auch die Behandlung im Ofen. Nach den Synthesen wurden die Pulver gemörst und in drei Siebfraktionen getrennt: <100 µm, 100-200 µm und >200 µm Korngröße. Edelmetallhaltige Pulver wurden nur gesiebt.

18. Charakterisierung der Katalysatoren

18.1. Oberflächenbestimmung

Die Oberflächen der Katalysatorpulver wurden mit einer Fisons Instruments Sorptomatic nach der Multipunkt-BET-Methode bestimmt. Die entsprechenden Büretten samt Pulver wurden vor den Messungen über Nacht ausgeheizt. Die Adsorption erfolgte mit Stickstoff bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77,4 K).

18.2. XRD-Untersuchungen

Zur Untersuchung der kristallinen Phasen der Katalysatoren wurden XRD-Messungen (X-Ray Diffraction, Röntgenstreuung) durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Huber G670 Guinier Image Plate System. Es wurden Flachpräparate in Transmission mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54056 Å gemessen. Das Gerät zeigte eine Nullpunktverschiebung um $-0,5^\circ$, welche in den abgebildeten Diagrammen korrigiert wurde. Die Daten der Referenzphasen entstammten der JCPDS-Kartei.

IV. Zusammenfassung und Ausblick

19. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren für die Spaltung von Methanol zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die einen möglichst geringen Gehalt an Edelmetallen aufweisen sollten. Ihre Aktivität wurde bei Temperaturen zwischen 150°C und 350°C mit der eines Cu-Zn-basierten Katalysators zur Methanolsynthese verglichen, der auch für die untersuchte Reaktion hohe Umsätze zeigte.

Verbesserte Katalysatoren könnten in der Solid Oxide Fuel Cell, einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, eingesetzt werden, um eingespeistes Methanol intern an der Anode in die verwertbaren Gase H_2 und CO zu zerlegen. Dadurch könnten die Probleme bei Transport und Lagerung des sonst üblichen Energieträgers Wasserstoff umgangen werden. Des Weiteren werden diese neuen Materialien in weiteren Arbeiten als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Katalysatoren für die direkte Synthese von Methanol aus H_2 und CO dienen. Theoretisch sollte ein Katalysator positive Auswirkung auf beide Richtungen einer Gleichgewichtsreaktion ausüben. Die unter erhöhtem Druck ablaufende Synthese ist jedoch schwieriger zu untersuchen als ihre Rückreaktion.

Zur Beschleunigung dieses Entwicklungsprozesses wurden Methoden der kombinatorischen Chemie und Hochdurchsatz-Experimente eingesetzt. Letztere basierten auf der Miniaturisierung der Katalysatorsysteme, die zusammen mit einer Automatisierung der Versuchsaufbauten die schnelle quasi-parallele Untersuchung vieler verschiedener Substanzen in einem Experiment erlaubten. Zu diesem Zweck wurde ein Aufbau eingesetzt, der mittels orts aufgelöster Gaschromatographie gestattete, bis zu 207 Substanzen in schneller sequentieller Folge in einer Bibliothek auf ihre katalytische Aktivität zu testen. Diese Bibliotheken wurden mittels einer modifizierten Sol-Gel-Route hergestellt, die sich durch ihre flüssigen Ausgangsstoffe auszeichnete. Dadurch war der Einsatz eines Pipettierroboters möglich, der den Zeitbedarf und die Fehleranfälligkeit der Synthesen minimierte. Die kombinatorische Chemie bedient sich intelligenter Strategien, um einen quasi unendlichen Suchraum zu erforschen. Die Dimensionen dieses Suchraumes repräsentieren die Parameter der Katalysatoren wie Syntheseroute, Zusammensetzung etc. In dieser Arbeit wurden verschiedene dieser Strategien eingesetzt. Neben den Hochdurchsatz-Experimenten wurden auch konventionelle Versuche in einem Gasphasen-Strömungsrohrreaktor durchgeführt. Dadurch konnten die temperaturabhängi-

gen Umsätze und Selektivitäten nicht nur qualitativ (wie im verwendeten Hochdurchsatz-Aufbau) sondern auch quantitativ betrachtet werden. Diesen Untersuchungen ging die Präparation der zu testenden Substanzen im Gramm-Maßstab voraus, wobei verschiedene Syntheserouten Anwendung fanden.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Untersuchung von bereits in der Forschungsgruppe existierenden Katalysatorbibliotheken, deren Auswahl sich auf den Stand der Wissenschaft stützte. Daraus resultierte das Design der ersten neuen Bibliothek: Die zuvor aktiven Elemente wurden ausgewählt und miteinander kombiniert. Diese Selektion und Kreuzung ist ein Werkzeug genetischer Algorithmen und ähnelt der natürlichen Evolution. Die resultierenden Elementpaare wurden als binäre Composition Spreads synthetisiert, d. h. diskrete Gradienten zweier chemischer Elemente. Ergänzend zu dieser ersten wurde eine zweite Bibliothek mit binären Composition Spreads synthetisiert, sodass beide Bibliotheken Kombinationen der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, La, Mn, Ni, Sn und Zn enthielten. Bei deren Untersuchung zeigten einige Paare vielversprechende Aktivität. Herausragend waren jedoch alle Cu, Ni oder Zn enthaltenden Kombinationen.

Diese drei Elemente wurden selektiert und miteinander in Form eines ternären Composition Spreads zunächst mit 10 % Schrittweite und danach zur genaueren Untersuchung als Ausschnitt daraus mit 5 % Schrittweite gekreuzt. Die besten Katalysatoren lagen im Cu-reichen Gebiet, in dem eine leichte Veränderung der Zusammensetzung kaum Auswirkung auf die Aktivität hatte. Es wurde das Mischoxid $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ gewählt und im Strömungsrohrreaktor untersucht. Es erzielte bei 350°C einen Umsatz von 96 %, eine H_2 -Selektivität von 100 % und eine CO-Selektivität von 96 %. Als Nebenprodukt entstand nur CO_2 . Somit lag dieser Katalysator auf Niveau der Referenz und konnte diese im Langzeittest über 18 Stunden dank gleichbleibender Aktivität sogar übertreffen. Versuche der Dotierung mit einem vierten Element erzielten keine weitere signifikante Verbesserung.

Mit den verwendeten Kombinatorik-Methoden war eine Optimierung der Zusammensetzung lediglich innerhalb der Elemente möglich, die zu Beginn im Pool der Ausgangselemente vorhanden waren. Daher war das Finden eines Katalysators, der die bereits in der Literatur bekannten Elemente Cu und Zn enthielt, eine Validierung der verwendeten Methode. Es folgte der erneute Beginn der kombinatorischen Entwicklung basierend auf einem größeren Pool an Ausgangselementen, dem nun auch Edelmetalle angehörten.

So wurden 19 Elemente im Verhältnis 50:50 miteinander gekreuzt und bei 150°C bis 350°C getestet. Bei tieferen Temperaturen waren fast ausschließlich die Rh und Ru enthaltenden Substanzen aktiv, während sie mit steigender Temperatur zunehmend von edelmetallfreien übertroffen wurden. Es fand eine Selektion der vielversprechendsten Elementpaare statt, deren Zusammensetzungen im nächsten Schritt durch binäre Composition Spreads optimiert wurden. Dies führte zu elf Katalysatoren (basierend auf den Elementen Ce, Co, Cr, In, Ru und Zn) mit ähnlicher oder höherer Aktivität als die des zuvor entdeckten $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$. Deren Untersuchung im Strömungsrohrreaktor zeigte z. T. von den Hochdurchsatz-Experimenten abweichende Ergebnisse. Ursache hierfür war die Tatsache, dass im Hochdurchsatz-Reaktor lediglich die Anfangsaktivität der Katalysatoren getestet und damit eine rasche Deaktivierung erst im konventionellen Versuch entdeckt werden konnte.

Die interessantesten unter diesen elf Substanzen waren $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$, $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ und $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$. Sie zeigten in den Kurzzeitversuchen bei hohen Temperaturen nahezu 100 % Umsatz und sehr gute Selektivitäten, während sie in den Langzeittests schlechter abschnitten als $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$. So waren Selektivitäten und Umsatz von $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ zwar zu Beginn sehr gut, jedoch begann nach sieben Stunden eine allmähliche Deaktivierung. Im Falle des $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ -Katalysators trat diese Deaktivierung deutlich früher und schneller ein, sodass nach sechs Stunden nur noch 18 % des Methanols umgesetzt wurden. Bei $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ lag zwar ein konstanter Umsatz von fast 100 % vor, jedoch wurde das eingesetzte Methanol statt in H_2 und CO in etwas H_2 (Selektivität 25-30 %) und hauptsächlich CO_2 und CH_4 gespalten. Dies legte den Schluss nahe, dass Ce und Cr entscheidend auf die Selektivität der Katalysatoren einwirkten. Eine spätere Variation der Synthesewege erzielte keine signifikante Verbesserung der Aktivitäten dieser drei Katalysatoren.

Das Ziel dieser Arbeit wurde demnach erreicht. Der entwickelte $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Katalysator zeigte eine sehr gute Aktivität, die zudem über 18 Stunden konstant blieb und damit die Referenzsubstanz deutlich übertraf. Die genannten Elemente waren zwar in der Literatur bekannt, jedoch war diese Kombination noch unveröffentlicht. Die oft berichtete rasche Deaktivierung von Cu- und Zn-Katalysatoren konnte nicht beobachtet werden. Der entdeckte $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysator war in der Literatur ebenfalls unbekannt und übertraf die Referenz trotz leichter Deaktivierung im Langzeittest.

20. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Katalysatoren für die Spaltung von Methanol entwickelt werden, die an die Aktivität der gewählten Referenzsubstanz heranreichten und sie z. T. sogar übertrafen. Die Fortsetzung dieser Entwicklung in zukünftigen Arbeiten könnte die weitere Optimierung der Zusammensetzung der besten Katalysatoren z. B. durch Dotierung umfassen. Ebenso wäre eine tiefer gehende Charakterisierung sinnvoll, um so Hinweise auf die katalytisch aktiven Spezies und deren Verteilung in den Mischoxiden zu erhalten. Mit diesen Kenntnissen wäre u. a. eine weitere Optimierung der Syntheseparameter denkbar, aber auch kinetische Untersuchungen könnten interessant sein.

Ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die ursprüngliche Motivation ist die Untersuchung der Aktivität der Katalysatoren für die Synthese von Methanol aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, was im Rahmen einer Diplomarbeit ^[91] fortgeführt wurde. Für weitere Studien könnte der für Überdruck geeignete Strömungsrohrreaktor aus der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

V. Anhang und Verzeichnisse

21. Belegungspläne der Katalysatorbibliotheken

Die Katalysatoren sind auf den Bibliotheken in einem hexagonalen Muster angeordnet und mit XY-Koordinaten definiert. Nachfolgende Abbildung verdeutlicht dieses Koordinatensystem.

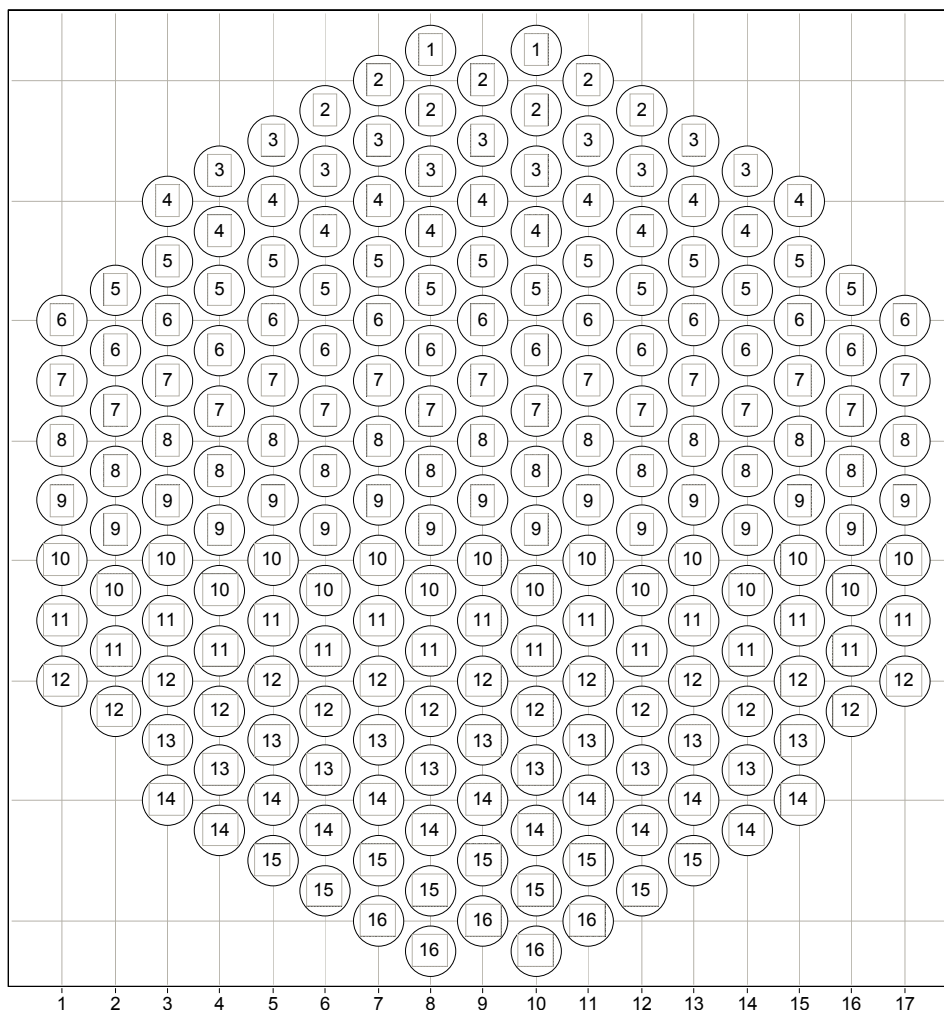


Abb. V.1: Koordinatensystem der Katalysatorbibliotheken

Zu sehen ist die hexagonale Anordnung der 207 Katalysatoren. Die X-Koordinaten sind am unteren Rand, die Y-Koordinaten in den Kreisen aufgeführt.

Nachfolgend sind die Belegungspläne der synthetisierten Bibliotheken aufgelistet. Nicht alle Bibliotheken sind vollständig gefüllt. Leere Positionen sind z. T. nicht aufgeführt, zu erkennen an der nicht bis Koordinate (17, 12) fortgesetzten Liste.

21.1. Bibliothek 1

Die Bibliothek enthält mehrere binäre Composition Spreads der Elemente Ce, Co, Cu, Ga, In, La, Mn, Ni und Zn. Auf Position (17, 7) befindet sich der BASF Referenz-Katalysator. Des Weiteren sind zum Vergleich ein Al-Cu-Zn- und ein Rh-Al-Katalysator sowie ein Pd-haltiger La-Mn-Perovskit eingefüllt.

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	5	9	Ce90 Co 10
1	7	Ce100	5	10	Ce80 Co 20
1	8	Ce98 Cu2	5	11	Ce70 Co 30
1	9	Ce95 Cu5	5	12	Ce60 Co 40
1	10	Ce90 Cu10	5	13	Ce50 Co 50
1	11	Ce80 Cu20	5	14	Ce40 Co 60
1	12	Ce70 Cu30	5	15	Ce30 Co 70
2	5	Ce60 Cu40	6	2	Ce20 Co 80
2	6	Ce50 Cu50	6	3	Ce10 Co 90
2	7	Ce98 Ni2	6	4	Ce5 Co 95
2	8	Ce95 Ni5	6	5	Ce2 Co 98
2	9	Ce90 Ni10	6	6	Ce98 Zn 2
2	10	Ce80 Ni20	6	7	Ce95 Zn 5
2	11	Ce70 Ni30	6	8	Ce90 Zn 10
2	12	Ce60 Ni40	6	9	Ce80 Zn 20
3	4	Ce50 Ni50	6	10	Ce70 Zn 30
3	5	Ce98 Ga2	6	11	Ce60 Zn 40
3	6	Ce95 Ga5	6	12	Ce50 Zn 50
3	7	Ce90 Ga10	6	13	Ce40 Zn 60
3	8	Ce80 Ga20	6	14	Ce30 Zn 70
3	9	Ce70 Ga30	6	15	Ce20 Zn 80
3	10	Ce60 Ga40	7	2	Ce10 Zn 90
3	11	Ce50 Ga50	7	3	Ce5 Zn 95
3	12	Ce40 Ga60	7	4	Ce2 Zn 98
3	13	Ce30 Ga70	7	5	Ce98 La 2
3	14	Ce20 Ga80	7	6	Ce95 La 5
4	3	Ce10 Ga90	7	7	Ce90 La 10
4	4	Ce5 Ga95	7	8	Ce80 La 20
4	5	Ce2 Ga98	7	9	Ce70 La 30
4	6	Ce98 In2	7	10	Ce50 La 50
4	7	Ce95 In5	7	11	Ce30 La 70
4	8	Ce90 In10	7	12	Ce20 La 80
4	9	Ce80 In20	7	13	Ce10 La 90
4	10	Ce70 In30	7	14	Ce5 La 95
4	11	Ce60 In40	7	15	Ce2 La 98
4	12	Ce50 In50	7	16	Ce98 Mn 2
4	13	Ce40 In60	8	1	Ce95 Mn 5
4	14	Ce30 In70	8	2	Ce90 Mn 10
5	3	Ce20 In80	8	3	Ce80 Mn 20
5	4	Ce10 In90	8	4	Ce70 Mn 30
5	5	Ce5 In95	8	5	Ce50 Mn 50
5	6	Ce2 In98	8	6	Ce30 Mn 70
5	7	Ce98 Co 2	8	7	Ce20 Mn 80
5	8	Ce95 Co 5	8	8	Ce10 Mn 90

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
8	9	Ce5 Mn 95	12	2	Zn98 Ni2
8	10	Ce2 Mn 98	12	3	Zn95 Ni5
8	11	Ni100	12	4	Zn90 Ni10
8	12	Ni98 Cu2	12	5	Zn80 Ni20
8	13	Ni95 Cu5	12	6	Zn70 Ni30
8	14	Ni90 Cu10	12	7	Zn60 Ni40
8	15	Ni80 Cu20	12	8	Zn50 Ni50
8	16	Ni70 Cu30	12	9	Zn40 Ni60
9	2	Ni60 Cu40	12	10	Zn30 Ni70
9	3	Ni50 Cu50	12	11	Zn20 Ni80
9	4	Ga100	12	12	Zn10 Ni90
9	5	Ga98 Cu2	12	13	Zn5 Ni95
9	6	Ga95 Cu5	12	14	Zn2 Ni98
9	7	Ga90 Cu10	12	15	La100
9	8	Ga80 Cu20	13	3	La98 Cu2
9	9	Ga70 Cu30	13	4	La95 Cu5
9	10	Ga60 Cu40	13	5	La90 Cu10
9	11	Ga50 Cu50	13	6	La80 Cu20
9	12	Co100	13	7	La70 Cu30
9	13	Co98 Cu2	13	8	La60 Cu40
9	14	Co95 Cu5	13	9	La50 Cu50
9	15	Co90 Cu10	13	10	Mn98 Cu2
9	16	Co80 Cu20	13	11	Mn95 Cu5
10	1	Co70 Cu30	13	12	Mn90 Cu10
10	2	Co60 Cu40	13	13	Mn80 Cu20
10	3	Co50 Cu50	13	14	Mn70 Cu30
10	4	Co98 Ni2	13	15	Mn60 Cu40
10	5	Co95 Ni5	14	3	Mn50 Cu50
10	6	Co90 Ni10	14	4	Mn100
10	7	Co80 Ni20	14	5	Mn98 La2
10	8	Co70 Ni30	14	6	Mn95 La5
10	9	Co60 Ni40	14	7	Mn90 La10
10	10	Co50 Ni50	14	8	Mn80 La20
10	11	Co40 Ni60	14	9	Mn70 La30
10	12	Co30 Ni70	14	10	Mn60 La40
10	13	Co20 Ni80	14	11	Mn55 La45
10	14	Co10 Ni90	14	12	Mn50 La50
10	15	Co5 Ni95	14	13	Mn45 La55
10	16	Co2 Ni98	14	14	Mn40 La60
11	2	Zn100	15	4	Mn30 La70
11	3	Zn98 Cu2	15	5	Mn20 La80
11	4	Zn95 Cu5	15	6	Mn10 La90
11	5	Zn90 Cu10	15	7	Mn5 La95
11	6	Zn80 Cu20	15	8	Mn2 La98
11	7	Zn70 Cu30	15	9	Mn0 La100
11	8	Zn60 Cu40	15	10	In100
11	9	Zn50 Cu50	15	11	In98 Ni2
11	10	Zn40 Cu60	15	12	In95 Ni5
11	11	Zn30 Cu70	15	13	In90 Ni10
11	12	Zn20 Cu80	15	14	In85 Ni15
11	13	Zn10 Cu90	16	5	In80 Ni20
11	14	Zn5 Cu95	16	6	In98 Co 2
11	15	Zn2 Cu98	16	7	In95 Co 5
11	16	Zn0 Cu100	16	8	In90 Co 10

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
16	9	In80 Co 20	17	8	Al3 Zn32 Cu65
16	10	In70 Co 30	17	9	La35 Mn45 Pd20
16	11	In60 Co 40	17	10	leer
16	12	In50 Co 50	17	11	Rh1 Al99
17	6	leer	17	12	leer
17	7	BASF MeOH-Syn-Kat			

Tabelle V.1: Belegungsplan der ersten Katalysatorbibliothek

21.2. Bibliothek 2

Die Bibliothek enthält mehrere binäre Composition Spreads der Elemente Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn und Zn. Daneben wurde ein ternärer Composition Spread der Elemente Cu, Ni und Zn synthetisiert. Der Anteil jedes dieser drei Elementes wurde dabei von 0 bis 100 % in 10 %-Schritten variiert. Als Referenz dienen der BASF-Katalysator auf Position (17, 9) sowie der Pd-haltige La-Mn-Perovskit auf Position (17, 11).

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	4	4	Zn95 Cr5
1	7	Ce100	4	5	Zn90 Cr10
1	8	Ce95 Cr5	4	6	Zn75 Cr25
1	9	Ce90 Cr10	4	7	Zn50 Cr50
1	10	Ce75 Cr25	4	8	Zn25 Cr75
1	11	Ce50 Cr50	4	9	Zn10 Cr90
1	12	Ce25 Cr75	4	10	Zn5 Cr95
2	5	Ce10 Cr90	4	11	Fe100
2	6	Ce5 Cr95	4	12	Fe95 Ce5
2	7	Ce0 Cr100	4	13	Fe90 Ce10
2	8	Cu100	4	14	Fe75 Ce25
2	9	Cu95 Cr5	5	3	Fe50 Ce50
2	10	Cu90 Cr10	5	4	Fe25 Ce75
2	11	Cu75 Cr25	5	5	Fe10 Ce90
2	12	Cu50 Cr50	5	6	Fe5 Ce95
3	4	Cu25 Cr75	5	7	Sn100
3	5	Cu10 Cr90	5	8	Sn95 Ce5
3	6	Cu5 Cr95	5	9	Sn90 Ce10
3	7	Ni100	5	10	Sn75 Ce25
3	8	Ni95 Cr5	5	11	Sn50 Ce50
3	9	Ni90 Cr10	5	12	Sn25 Ce75
3	10	Ni75 Cr25	5	13	Sn10 Ce90
3	11	Ni50 Cr50	5	14	Sn5 Ce95
3	12	Ni25 Cr75	5	15	Fe95 Cu5
3	13	Ni10 Cr90	6	2	Fe90 Cu10
3	14	Ni5 Cr95	6	3	Fe75 Cu25
4	3	Zn100	6	4	Fe50 Cu50

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
6	5	Fe25 Cu75	9	14	Zn5 Fe95
6	6	Fe10 Cu90	9	15	Sn95 Ni5
6	7	Fe5 Cu95	9	16	Sn90 Ni10
6	8	Ni100	10	1	Sn75 Ni25
6	9	Ni98 Cu2	10	2	Sn50 Ni50
6	10	Ni95 Cu5	10	3	Sn25 Ni75
6	11	Ni90 Cu10	10	4	Sn10 Ni90
6	12	Ni85 Cu15	10	5	Sn5 Ni95
6	13	Ni80 Cu20	10	6	Zn95 Sn5
6	14	Ni75 Cu25	10	7	Zn90 Sn10
6	15	Ni70 Cu30	10	8	Zn75 Sn25
7	2	Ni65 Cu35	10	9	Zn50 Sn50
7	3	Ni60 Cu40	10	10	Zn25 Sn75
7	4	Ni55 Cu45	10	11	Zn10 Sn90
7	5	Ni50 Cu50	10	12	Zn5 Sn95
7	6	Ni45 Cu55	10	13	Zn100
7	7	Ni40 Cu60	10	14	Ni10 Zn90
7	8	Ni35 Cu65	10	15	Ni20 Zn80
7	9	Ni30 Cu70	10	16	Ni30 Zn70
7	10	Ni25 Cu75	11	2	Ni40 Zn60
7	11	Ni20 Cu80	11	3	Ni50 Zn50
7	12	Ni15 Cu85	11	4	Ni60 Zn40
7	13	Ni10 Cu90	11	5	Ni70 Zn30
7	14	Ni5 Cu95	11	6	Ni80 Zn20
7	15	Ni2 Cu98	11	7	Ni90 Zn10
7	16	Ni0 Cu100	11	8	Ni100
8	1	Sn95 Cu5	11	9	Cu10 Zn90
8	2	Sn90 Cu10	11	10	Cu10 Ni10 Zn80
8	3	Sn75 Cu25	11	11	Cu10 Ni20 Zn70
8	4	Sn50 Cu50	11	12	Cu10 Ni30 Zn60
8	5	Sn25 Cu75	11	13	Cu10 Ni40 Zn50
8	6	Sn10 Cu90	11	14	Cu10 Ni50 Zn40
8	7	Sn5 Cu95	11	15	Cu10 Ni60 Zn30
8	8	Zn60 Cu40	11	16	Cu10 Ni70 Zn20
8	9	Zn50 Cu50	12	2	Cu10 Ni80 Zn10
8	10	Zn40 Cu60	12	3	Cu10 Ni90
8	11	Zn30 Cu70	12	4	Cu20 Zn80
8	12	Zn20 Cu80	12	5	Cu20 Ni10 Zn70
8	13	Zn10 Cu90	12	6	Cu20 Ni20 Zn60
8	14	Zn5 Cu95	12	7	Cu20 Ni30 Zn50
8	15	Zn2 Cu98	12	8	Cu20 Ni40 Zn40
8	16	Ni95 Fe5	12	9	Cu20 Ni50 Zn30
9	2	Ni90 Fe10	12	10	Cu20 Ni60 Zn20
9	3	Ni75 Fe25	12	11	Cu20 Ni70 Zn10
9	4	Ni50 Fe50	12	12	Cu20 Ni80
9	5	Ni25 Fe75	12	13	Cu30 Zn70
9	6	Ni10 Fe90	12	14	Cu30 Ni10 Zn60
9	7	Ni5 Fe95	12	15	Cu30 Ni20 Zn50
9	8	Zn95 Fe5	13	3	Cu30 Ni30 Zn40
9	9	Zn90 Fe10	13	4	Cu30 Ni40 Zn30
9	10	Zn75 Fe25	13	5	Cu30 Ni50 Zn20
9	11	Zn50 Fe50	13	6	Cu30 Ni60 Zn10
9	12	Zn25 Fe75	13	7	Cu30 Ni70
9	13	Zn10 Fe90	13	8	Cu40 Zn60

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
13	9	Cu40 Ni10 Zn50	15	8	Cu80 Ni20
13	10	Cu40 Ni20 Zn40	15	9	Cu90 Zn10
13	11	Cu40 Ni30 Zn30	15	10	Cu90 Ni10
13	12	Cu40 Ni40 Zn20	15	11	Cu100
13	13	Cu40 Ni50 Zn10	15	12	Co90 Cu10
13	14	Cu40 Ni60	15	13	Co75 Cu25
13	15	Cu50 Zn50	15	14	Co50 Cu50
14	3	Cu50 Ni10 Zn40	16	5	Co25 Cu75
14	4	Cu50 Ni20 Zn30	16	6	Co10 Cu90
14	5	Cu50 Ni30 Zn20	16	7	Co5 Cu95
14	6	Cu50 Ni40 Zn10	16	8	Mn90 Cu10
14	7	Cu50 Ni50	16	9	Mn75 Cu25
14	8	Cu60 Zn40	16	10	leer
14	9	Cu60 Ni10 Zn30	16	11	leer
14	10	Cu60 Ni20 Zn20	16	12	leer
14	11	Cu60 Ni30 Zn10	17	6	Mn5 Cu95
14	12	Cu60 Ni40	17	7	leer
14	13	Cu70 Zn30	17	8	leer
14	14	Cu70 Ni10 Zn20	17	9	BASF MeOH-Syn-Kat
15	4	Cu70 Ni20 Zn10	17	10	leer
15	5	Cu70 Ni30	17	11	La35 Mn45 Pd20
15	6	Cu80 Zn20	17	12	leer
15	7	Cu80 Ni10 Zn10			

Tabelle V.2: Belegungsplan der zweiten Katalysatorbibliothek

21.3. Bibliothek 3

Zuerst wurde ein Ausschnitt aus dem ternären Cu-Ni-Zn-Spread in 5 %-Schritten synthetisiert. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse wurde die Verbindung $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ als aussichtsreichster Katalysator gewählt. Danach wurde dieser zu 2 %, 5 % und 10 % dotiert, wie an der Schreibweise mit Klammern zu erkennen ist.

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	2	12	Cu45 Ni20 Zn35
1	7	Cu40 Ni10 Zn50	3	4	Cu45 Ni25 Zn30
1	8	Cu40 Ni15 Zn45	3	5	Cu45 Ni30 Zn25
1	9	Cu40 Ni20 Zn40	3	6	Cu45 Ni35 Zn20
1	10	Cu40 Ni25 Zn35	3	7	Cu45 Ni40 Zn15
1	11	Cu40 Ni30 Zn30	3	8	Cu45 Ni45 Zn10
1	12	Cu40 Ni35 Zn25	3	9	Cu45 Ni50 Zn5
2	5	Cu40 Ni40 Zn20	3	10	Cu45 Ni55
2	6	Cu40 Ni45 Zn15	3	11	Cu50 Ni10 Zn40
2	7	Cu40 Ni50 Zn10	3	12	Cu50 Ni15 Zn35
2	8	Cu40 Ni55 Zn5	3	13	Cu50 Ni20 Zn30
2	9	Cu40 Ni60	3	14	Cu50 Ni25 Zn25
2	10	Cu45 Ni10 Zn45	4	3	Cu50 Ni30 Zn20
2	11	Cu45 Ni15 Zn40	4	4	Cu50 Ni35 Zn15

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
4	5	Cu50 Ni40 Zn10	8	2	Ag5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
4	6	Cu50 Ni45 Zn5	8	3	Ag10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
4	7	Cu50 Ni50	8	4	Ca2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
4	8	Cu55 Ni10 Zn35	8	5	Ca5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
4	9	Cu55 Ni15 Zn30	8	6	Ca10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
4	10	Cu55 Ni20 Zn25	8	7	Ce2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
4	11	Cu55 Ni25 Zn20	8	8	Ce5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
4	12	Cu55 Ni30 Zn15	8	9	Ce10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
4	13	Cu55 Ni35 Zn10	8	10	Co2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
4	14	Cu55 Ni40 Zn5	8	11	Co5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
5	3	Cu55 Ni45	8	12	Co10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
5	4	Cu60 Ni10 Zn30	8	13	Cr2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
5	5	Cu60 Ni15 Zn25	8	14	Cr5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
5	6	Cu60 Ni20 Zn20	8	15	Cr10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
5	7	Cu60 Ni25 Zn15	8	16	Dy2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
5	8	Cu60 Ni30 Zn10	9	2	Dy5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
5	9	Cu60 Ni35 Zn5	9	3	Dy10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
5	10	Cu60 Ni40	9	4	Er2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
5	11	Cu65 Ni10 Zn25	9	5	Er5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
5	12	Cu65 Ni15 Zn20	9	6	Er10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
5	13	Cu65 Ni20 Zn15	9	7	Eu2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
5	14	Cu65 Ni25 Zn10	9	8	Eu5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
5	15	Cu65 Ni30 Zn5	9	9	Eu10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
6	2	Cu65 Ni35	9	10	Fe2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
6	3	Cu70 Ni10 Zn20	9	11	Fe5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
6	4	Cu70 Ni15 Zn15	9	12	Fe10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
6	5	Cu70 Ni20 Zn10	9	13	Ga2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
6	6	Cu70 Ni25 Zn5	9	14	Ga5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
6	7	Cu70 Ni30	9	15	Ga10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
6	8	Cu75 Ni10 Zn15	9	16	Gd2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
6	9	Cu75 Ni15 Zn10	10	1	Gd5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
6	10	Cu75 Ni20 Zn5	10	2	Gd10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
6	11	Cu75 Ni25	10	3	Ho2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
6	12	Cu80 Ni10 Zn10	10	4	Ho5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
6	13	Cu80 Ni15 Zn5	10	5	Ho10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
6	14	Cu80 Ni20	10	6	In2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
6	15	Cu85 Ni10 Zn5	10	7	In5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	2	Cu85 Ni15	10	8	In10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
7	3	Cu90 Ni10	10	9	La2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
7	4	leer	10	10	La5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	5	leer	10	11	La10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
7	6	leer	10	12	Mg2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
7	7	leer	10	13	Mg5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	8	leer	10	14	Mg10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
7	9	leer	10	15	Mn2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
7	10	leer	10	16	Mn5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	11	leer	11	2	Mn10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
7	12	leer	11	3	Nd2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
7	13	leer	11	4	Nd5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	14	leer	11	5	Nd10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
7	15	leer	11	6	Pd2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
7	16	leer	11	7	Pd5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
7	17	leer	11	8	Pd10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
8	1	Ag2 (Cu80 Ni15 Zn5)98	11	9	Pr2 (Cu80 Ni15 Zn5)98

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
11	10	Pr5 (Cu80 Ni15 Zn5)95	11	14	Sm10 (Cu80 Ni15 Zn5)90
11	11	Pr10 (Cu80 Ni15 Zn5)90	11	15	Sn2 (Cu80 Ni15 Zn5)98
11	12	Sm2 (Cu80 Ni15 Zn5)98	11	16	Sn5 (Cu80 Ni15 Zn5)95
11	13	Sm5 (Cu80 Ni15 Zn5)95	12	2	Sn10 (Cu80 Ni15 Zn5)90

Tabelle V.3: Belegungsplan der dritten Katalysatorbibliothek

21.4. Bibliothek 4

Enthalten sind vier binäre Composition Spreads der Elemente Co, Cu, La und Mn. Die Katalysatoren ab Koordinate (9, 5) wurden nachträglich eingefüllt, wobei jede Zusammensetzung doppelt vorhanden ist: einmal aus einer Hochdurchsatz-Synthese mittels Pipettierroboter (HT) und einmal aus einer konventionellen Synthese für die Versuche im Strömungsrohrreaktor stammend. Damit wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse beim Scale-Up der Synthese untersucht.

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	4	6	Cu3 Mn97
1	7	Co100	4	7	Mn100
1	8	Co97 Mn3	4	8	Co100
1	9	Co95 Mn5	4	9	Co97 La3
1	10	Co90 Mn10	4	10	Co95 La5
1	11	Co85 Mn15	4	11	Co90 La10
1	12	Co75 Mn25	4	12	Co85 La15
2	5	Co67 Mn33	4	13	Co75 La25
2	6	Co50 Mn50	4	14	Co67 La33
2	7	Co34 Mn66	5	3	Co50 La50
2	8	Co25 Mn75	5	4	Co34 La66
2	9	Co15 Mn85	5	5	Co25 La75
2	10	Co10 Mn90	5	6	Co15 La85
2	11	Co5 Mn95	5	7	Co10 La90
2	12	Co3 Mn97	5	8	Co5 La95
3	4	Mn100	5	9	Co3 La97
3	5	Cu100	5	10	La100
3	6	Cu97 Mn3	5	11	Cu100
3	7	Cu95 Mn5	5	12	Cu97 La3
3	8	Cu90 Mn10	5	13	Cu95 La5
3	9	Cu85 Mn15	5	14	Cu90 La10
3	10	Cu75 Mn25	5	15	Cu85 La15
3	11	Cu67 Mn33	6	2	Cu75 La25
3	12	Cu50 Mn50	6	3	Cu67 La33
3	13	Cu34 Mn66	6	4	Cu50 La50
3	14	Cu25 Mn75	6	5	Cu34 La66
4	3	Cu15 Mn85	6	6	Cu25 La75
4	4	Cu10 Mn90	6	7	Cu15 La85
4	5	Cu5 Mn95	6	8	Cu10 La90

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
6	9	Cu5 La95	9	13	leer
6	10	Cu3 La97	9	14	Ce95 Ru5 konv.
6	11	La100	9	15	leer
6	12	Cu85 Ni15 Zn5	9	16	leer
6	13	leer	10	1	leer
6	14	leer	10	2	leer
6	15	leer	10	3	Co67 Ru33 HT
7	2	leer	10	4	leer
7	3	leer	10	5	Co67 Ru33 konv.
7	4	leer	10	6	leer
7	5	leer	10	7	BASF MeOH-Syn-Kat
7	6	leer	10	8	leer
7	7	leer	10	9	Co90 Cr10 HT
7	8	leer	10	10	leer
7	9	leer	10	11	Co90 Cr10 konv.
7	10	leer	10	12	leer
7	11	leer	10	13	leer
7	12	leer	10	14	leer
7	13	leer	10	15	leer
7	14	leer	10	16	leer
7	15	leer	11	2	leer
7	16	leer	11	3	leer
8	1	leer	11	4	Cr10 In90 HT
8	2	leer	11	5	leer
8	3	leer	11	6	Cr10 In90 konv.
8	4	leer	11	7	leer
8	5	Ag10 In90 HT	11	8	Cr95 Ru5 HT
8	6	leer	11	9	leer
8	7	Ag10 In90 konv.	11	10	Cr95 Ru5 konv.
8	8	leer	11	11	leer
8	9	Ag90 Co10 HT	11	12	Fe33 In67 HT
8	10	leer	11	13	leer
8	11	Ag90 Co10 konv.	11	14	Fe33 In67 konv.
8	12	leer	11	15	leer
8	13	leer	11	16	leer
8	14	leer	12	2	leer
8	15	leer	12	3	leer
8	16	leer	12	4	leer
9	2	leer	12	5	Ga50 Zn50 HT
9	3	leer	12	6	leer
9	4	Ca50 In50 HT	12	7	Ga50 Zn50 konv.
9	5	leer	12	8	leer
9	6	Ca50 In50 konv.	12	9	In67 Mn33 HT
9	7	leer	12	10	leer
9	8	Cu80 Ni15 Zn5 HT	12	11	In67 Mn33 konv.
9	9	leer	12	12	leer
9	10	Cu80 Ni15 Zn5 konv.	12	13	leer
9	11	leer	12	14	leer
9	12	Ce95 Ru5 HT	12	15	leer

Tabelle V.4: Belegungsplan der vierten Katalysatorbibliothek

21.5. Bibliothek 5

Die Bibliothek enthält binäre Verbindungen. Alle der 19 verwendeten Elemente werden im Verhältnis 50:50 miteinander kombiniert. Zusätzlich ist der Katalysator $\text{La}_{100}\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$ aufgenommen (siehe Kap. 14)

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	5	10	Ca50 Rh50
1	7	Al50 Ag50	5	11	Ca50 Ru50
1	8	Al50 Ca50	5	12	Ca50 Sn50
1	9	Al50 Co50	5	13	Ca50 Zn50
1	10	Al50 Cr50	5	14	Co50 Cr50
1	11	Al50 Cu50	5	15	Co50 Fe50
1	12	Al50 Fe50	6	2	Co50 Ga50
2	5	Al50 Ga50	6	3	Co50 La50
2	6	Al50 In50	6	4	Co50 Mg50
2	7	Al50 La50	6	5	Co50 Mn50
2	8	Al50 Mg50	6	6	Co50 Re50
2	9	Al50 Mn50	6	7	Co50 Rh50
2	10	Al50 Ni50	6	8	Co50 Ru50
2	11	Al50 Re50	6	9	Co50 Sn50
2	12	Al50 Rh50	6	10	Co50 Zn50
3	4	Al50 Ru50	6	11	Cr50 Fe50
3	5	Al50 Sn50	6	12	Cr50 Ga50
3	6	Al50 Zn50	6	13	Cr50 In50
3	7	Ag50 Ca50	6	14	Cr50 La50
3	8	Ag50 Co50	6	15	Cr50 Mg50
3	9	Ag50 Cr50	7	2	Cr50 Mn50
3	10	Ag50 Cu50	7	3	Cr50 Re50
3	11	Ag50 Fe50	7	4	Cr50 Rh50
3	12	Ag50 Ga50	7	5	Cr50 Ru50
3	13	Ag50 In50	7	6	Cr50 Sn50
3	14	Ag50 La50	7	7	Cu50 In50
4	3	Ag50 Mg50	7	8	Cu50 Mg50
4	4	Ag50 Mn50	7	9	Cu50 Re50
4	5	Ag50 Ni50	7	10	Cu50 Rh50
4	6	Ag50 Re50	7	11	Cu50 Ru50
4	7	Ag50 Rh50	7	12	Fe50 Ga50
4	8	Ag50 Ru50	7	13	Fe50 In50
4	9	Ag50 Sn50	7	14	Fe50 La50
4	10	Ag50 Zn50	7	15	Fe50 Mg50
4	11	Ca50 Co50	7	16	Fe50 Mn50
4	12	Ca50 Cr50	8	1	Fe50 Re50
4	13	Ca50 Cu50	8	2	Fe50 Rh50
4	14	Ca50 Fe50	8	3	Fe50 Ru50
5	3	Ca50 Ga50	8	4	Fe50 Sn50
5	4	Ca50 In50	8	5	Ga50 In50
5	5	Ca50 La50	8	6	Ga50 La50
5	6	Ca50 Mg50	8	7	Ga50 Mg50
5	7	Ca50 Mn50	8	8	Ga50 Mn50
5	8	Ca50 Ni50	8	9	Ga50 Ni50
5	9	Ca50 Re50	8	10	Ga50 Re50

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
8	11	Ga50 Rh50	10	15	Re50 Rh50
8	12	Ga50 Ru50	10	16	Re50 Ru50
8	13	Ga50 Sn50	11	2	Re50 Sn50
8	14	Ga50 Zn50	11	3	Re50 Zn50
8	15	In50 La50	11	4	Rh50 Ru50
8	16	In50 Mg50	11	5	Rh50 Sn50
9	2	In50 Mn50	11	6	Rh50 Zn50
9	3	In50 Re50	11	7	Ru50 Sn50
9	4	In50 Rh50	11	8	Ru50 Zn50
9	5	In50 Ru50	11	9	Al50 Ce50
9	6	In50 Sn50	11	10	Ag50 Ce50
9	7	In50 Zn50	11	11	Ca50 Ce50
9	8	La50 Mg50	11	12	Ce50 Mg50
9	9	La50 Ni50	11	13	Ce50 Re50
9	10	La50 Re50	11	14	Ce50 Rh50
9	11	La50 Rh50	11	15	Ce50 Ru50
9	12	La50 Ru50	11	16	leer
9	13	La50 Sn50	12	2	La100 Fe95 Pd5, Korngröße: 100-200 µm
9	14	La50 Zn50	12	3	La100 Fe95 Pd5, Korngröße: >200 µm
9	15	Mg50 Mn50	12	4	leer
9	16	Mg50 Ni50	12	5	leer
10	1	Mg50 Re50	12	6	leer
10	2	Mg50 Rh50	12	7	leer
10	3	Mg50 Ru50	12	8	leer
10	4	Mg50 Sn50	12	9	leer
10	5	Mg50 Zn50	12	10	leer
10	6	Mn50 Ni50	12	11	leer
10	7	Mn50 Re50	12	12	leer
10	8	Mn50 Rh50	12	13	leer
10	9	Mn50 Ru50	12	14	leer
10	10	Mn50 Sn50	12	15	leer
10	11	Mn50 Zn50	13	6	Cu80 Ni15 Zn5
10	12	Ni50 Re50			
10	13	Ni50 Rh50			
10	14	Ni50 Ru50			

Tabelle V.5: Belegungsplan der fünften Katalysatorbibliothek

21.6. Bibliothek 6

Die besten Katalysatoren aus den Experimenten mit Bibliothek 5 sind hier zur Optimierung der Zusammensetzung als binäre Composition Spreads enthalten.

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	1	11	Ag67 Ce33
1	7	Ag5 Ce95	1	12	Ag90 Ce10
1	8	Ag10 Ce90	2	5	Ag95 Ce5
1	9	Ag33 Ce67	2	6	Al5 Ce95
1	10	Ag50 Ce50	2	7	Al10 Ce90

X	Y	Zusammensetzung
2	8	Al33 Ce67
2	9	Al50 Ce50
2	10	Al67 Ce33
2	11	Al90 Ce10
2	12	Al95 Ce5
3	4	Ca5 Ce95
3	5	Ca10 Ce90
3	6	Ca33 Ce67
3	7	Ca50 Ce50
3	8	Ca67 Ce33
3	9	Ca90 Ce10
3	10	Ca95 Ce5
3	11	Ag90 Zn10
3	12	Ag90 Ni10
3	13	Cr5 In95
3	14	Ag10 Zn90
4	3	Co67 Cr33
4	4	Cr50 Sn50
4	5	Co33 Fe67
4	6	Cr95 Ga5
4	7	Ag33 Co67
4	8	Ag10 Ni90
4	9	Cr50 Fe50
4	10	Al67 Ni33
4	11	Cr33 In67
4	12	Co50 La50
4	13	Co95 Fe5
4	14	Al95 Co5
5	3	Ag5 Sn95
5	4	Ag67 Ni33
5	5	Ag50 Sn50
5	6	Al10 Ni90
5	7	Cr50 Ga50
5	8	Ca33 Co67
5	9	Cr33 Fe67
5	10	Al67 Zn33
5	11	Al50 Zn50
5	12	Al10 Zn90
5	13	Al67 Mn33
5	14	Cr67 In33
5	15	Ag5 Co95
6	2	Al33 Co67
6	3	Ag67 Co33
6	4	Co5 Ga95
6	5	Co90 Cr10
6	6	Cr90 Sn10
6	7	Ca33 Ga67
6	8	Al33 Mn67
6	9	Ag90 Sn10
6	10	Ca90 Sn10
6	11	Co33 La67
6	12	Al95 Cu5
6	13	Ag10 Co90
6	14	Al95 Mn5

X	Y	Zusammensetzung
6	15	Co95 La5
7	2	Co67 Sn33
7	3	Cr10 Mn90
7	4	Cr33 Ga67
7	5	Al50 Cu50
7	6	Ca67 Sn33
7	7	Co5 La95
7	8	Ag67 Sn33
7	9	Cr90 In10
7	10	Ca5 In95
7	11	Co10 Cr90
7	12	Ag5 Zn95
7	13	Ca10 Ga90
7	14	Cr33 Mn67
7	15	Al67 Co33
7	16	Co5 Fe95
8	1	Al5 Mn95
8	2	Co5 Cr95
8	3	Co10 Ga90
8	4	Al10 Mn90
8	5	Al90 Mn10
8	6	Co95 Cr5
8	7	Cr5 Ga95
8	8	Al67 Cu33
8	9	Al50 Ni50
8	10	Ca33 In67
8	11	Ca90 Ga10
8	12	Co95 Ga5
8	13	Ca67 Co33
8	14	Co33 Sn67
8	15	Ca10 Co90
8	16	Ag33 Sn67
9	2	Co33 Ga67
9	3	Cr67 Sn33
9	4	Co95 Sn5
9	5	Co90 Ga10
9	6	Ca5 Co95
9	7	Ag5 Ni95
9	8	Co10 Fe90
9	9	Al33 Cu67
9	10	Ag33 Ni67
9	11	Ca95 Ga5
9	12	Cr67 Fe33
9	13	Co67 Fe33
9	14	Cr95 Sn5
9	15	Cr10 Sn90
9	16	Ag5 In95
10	1	Al10 Cu90
10	2	Ca5 Ga95
10	3	Ag67 Zn33
10	4	Ca95 In5
10	5	Ag90 Co10
10	6	Ca10 In90
10	7	Co50 Ga50

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
10	8	Cr33 Sn67	13	10	Al50 Co50
10	9	Co90 La10	13	11	Al95 Zn5
10	10	Co67 La33	13	12	Ca90 In10
10	11	Al90 Ni10	13	13	Ag95 Ni5
10	12	Co33 Cr67	13	14	Cr90 Fe10
10	13	Co90 Sn10	13	15	Cr90 Mn10
10	14	Ag50 In50	14	3	Ca50 In50
10	15	Cr50 Mn50	14	4	Ag50 Co50
10	16	Cr5 Mn95	14	5	Cr5 Fe95
11	2	Ca5 Sn95	14	6	Ca10 Sn90
11	3	Ag50 Zn50	14	7	Co67 Ga33
11	4	Cr10 In90	14	8	Ag90 In10
11	5	Ca90 Co10	14	9	Al33 Ni67
11	6	Co10 La90	14	10	Al90 Cu10
11	7	Al5 Ni95	14	11	Ag10 Sn90
11	8	Cr5 Sn95	14	12	Cr95 Fe5
11	9	Ag33 In67	14	13	Cr10 Ga90
11	10	Ca50 Ga50	14	14	Al33 Zn67
11	11	Al10 Co90	15	4	Cr95 Mn5
11	12	Cr67 Ga33	15	5	Ag50 Ni50
11	13	Al90 Co10	15	6	Cr90 Ga10
11	14	Co90 Fe10	15	7	Co10 Sn90
11	15	Ag95 Co5	15	8	Al5 Zn95
11	16	Al5 Cu95	15	9	Ca50 Sn50
12	2	Ca50 Co50	15	10	Cr67 Mn33
12	3	Al95 Ni5	15	11	Co50 Cr50
12	4	Ca67 Ga33	15	12	Ag33 Zn67
12	5	Ca33 Sn67	15	13	leer
12	6	Ag95 In5	15	14	leer
12	7	Cr50 In50	16	5	leer
12	8	Co5 Sn95	16	6	leer
12	9	Co50 Sn50	16	7	leer
12	10	Cr10 Fe90	16	8	leer
12	11	Co50 Fe50	16	9	Cu80 Ni15 Zn5
12	12	Ag95 Sn5	16	10	leer
12	13	Al5 Co95	16	11	Cu80 Ni15 Zn5 aus konv. Synthese
12	14	Ca95 Sn5	16	12	leer
12	15	Ca95 Co5	17	6	La100 Fe95 Pd5
13	3	Ag10 In90	17	7	leer
13	4	Ag67 In33	17	8	leer
13	5	Ag95 Zn5	17	9	leer
13	6	Al50 Mn50	17	10	leer
13	7	Al90 Zn10	17	11	leer
13	8	Cr95 In5	17	12	leer
13	9	Ca67 In33			

Tabelle V.6: Belegungsplan der sechsten Katalysatorbibliothek

21.7. Bibliothek 7

Diese Bibliothek schließt an die voran gegangene an. Sie enthält die restlichen der aus Bibliothek 5 ausgewählten Katalysatoren als binäre Composition Spreads.

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
1	6	leer	5	11	Ag10 Ru90
1	7	leer	5	12	Mg95 Ni5
1	8	Ga90 Ni10	5	13	La95 Sn5
1	9	La67 Zn33	5	14	La10 Sn90
1	10	La67 Ni33	5	15	Fe50 La50
1	11	La5 Zn95	6	2	La5 Sn95
1	12	Mn5 Ni95	6	3	In50 Mn50
2	5	Fe90 In10	6	4	In5 Mg95
2	6	In95 Mg5	6	5	Fe10 Ru90
2	7	Mg95 Sn5	6	6	Ca67 Ru33
2	8	Ga50 Ni50	6	7	Ga90 Re10
2	9	Mn10 Ni90	6	8	Mg33 Ni67
2	10	Ga33 Zn67	6	9	Fe33 Ga67
2	11	Mg10 Sn90	6	10	Mg33 Sn67
2	12	Mg10 Mn90	6	11	Cr50 Ru50
3	4	La10 Zn90	6	12	Mg90 Re10
3	5	Mg10 Ni90	6	13	Ga67 Sn33
3	6	Cr90 Re10	6	14	Mn67 Zn33
3	7	In10 Mn90	6	15	Mg90 Mn10
3	8	La50 Ni50	7	2	Al90 Re10
3	9	In50 Mg50	7	3	Mn95 Zn5
3	10	La90 Ni10	7	4	Ga95 Sn5
3	11	In33 La67	7	5	La33 Sn67
3	12	La33 Ni67	7	6	Ga33 Ni67
3	13	Mg5 Mn95	7	7	La90 Re10
3	14	Ag67 Ru33	7	8	In33 Mn67
4	3	In10 Mg90	7	9	Fe5 In95
4	4	Fe95 La5	7	10	Ca50 Ru50
4	5	La95 Ni5	7	11	La10 Ru90
4	6	La33 Zn67	7	12	In50 La50
4	7	Fe50 Ga50	7	13	Ga50 Zn50
4	8	Mn50 Sn50	7	14	Ag90 Re10
4	9	Ag90 Ru10	7	15	Fe90 Mn10
4	10	In10 La90	7	16	Co90 Re10
4	11	Ga67 Zn33	8	1	Mn33 Zn67
4	12	Mn90 Zn10	8	2	Cu90 Ru10
4	13	Co90 Ru10	8	3	Ga10 Sn90
4	14	Ni90 Re10	8	4	La67 Sn33
5	3	La50 Zn50	8	5	Fe33 La67
5	4	La50 Ru50	8	6	Cu95 Ru5
5	5	La50 Sn50	8	7	Mg67 Ni33
5	6	Co95 Ru5	8	8	In5 Mn95
5	7	Cu67 Ru33	8	9	In90 Mn10
5	8	Ga5 Ni95	8	10	Fe50 Ru50
5	9	La10 Ni90	8	11	In67 Mn33
5	10	Mg67 Mn33	8	12	Fe95 In5

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
8	13	Ga5 Sn95	12	6	Fe67 Ru33
8	14	Fe10 In90	12	7	Fe10 Ga90
8	15	Mg90 Ni10	12	8	In67 Mg33
8	16	Fe33 Mn67	12	9	Co67 Ru33
9	2	Mg95 Mn5	12	10	In33 Mg67
9	3	Fe10 Mn90	12	11	La95 Ru5
9	4	Co10 Ru90	12	12	Mn5 Zn95
9	5	In95 Mn5	12	13	Fe10 La90
9	6	Cu10 Ru90	12	14	Fe67 In33
9	7	Fe95 Ga5	12	15	Fe5 Ga95
9	8	Mg50 Sn50	13	3	Ga90 Sn10
9	9	Fe90 Re10	13	4	Mg50 Mn50
9	10	In90 La10	13	5	La90 Sn10
9	11	Fe95 Ru5	13	6	Mn50 Zn50
9	12	Fe90 La10	13	7	Mg5 Sn95
9	13	Fe50 In50	13	8	Mg33 Mn67
9	14	Ga5 Zn95	13	9	Fe5 La95
9	15	Ca90 Re10	13	10	Ga95 Ni5
9	16	Fe33 In67	13	11	La5 Ni95
10	1	Ga95 Zn5	13	12	In5 La95
10	2	Re10 Zn90	13	13	Co50 Ru50
10	3	Ga33 Sn67	13	14	In90 Mg10
10	4	La90 Zn10	13	15	Mn90 Ni10
10	5	In95 La5	14	3	Sn90 Re10
10	6	Mn90 Sn10	14	4	La95 Zn5
10	7	In90 Re10	14	5	Cu90 Re10
10	8	Ca95 Ru5	14	6	Cu50 Ru50
10	9	Mn67 Sn33	14	7	La90 Ru10
10	10	Fe67 Mn33	14	8	Fe5 Mn95
10	11	Fe67 La33	14	9	Cr10 Ru90
10	12	Fe67 Ga33	14	10	La67 Ru33
10	13	In67 La33	14	11	Fe95 Mn5
10	14	Cr67 Ru33	14	12	Fe50 Mn50
10	15	Mn90 Re10	14	13	Ca90 Ru10
10	16	Fe90 Ga10	14	14	Ag50 Ru50
11	2	Cr90 Ru10	15	4	Mn95 Ni5
11	3	Mn33 Ni67	15	5	Ca10 Ru90
11	4	Mg50 Ni50	15	6	Mn33 Sn67
11	5	Ga10 Zn90	15	7	Fe90 Ru10
11	6	Cr95 Ru5	15	8	Ce10 Ru90
11	7	Ga90 Zn10	15	9	Ce50 Ru50
11	8	Ag95 Ru5	15	10	Ce67 Ru33
11	9	Mn10 Sn90	15	11	Ce90 Ru10
11	10	Ga50 Sn50	15	12	Ce95 Ru5
11	11	Mg67 Sn33	15	13	Ce90 Re10
11	12	Mg90 Sn10	15	14	leer
11	13	Mn5 Sn95	16	5	leer
11	14	Ga67 Ni33	16	6	leer
11	15	Mn67 Ni33	16	7	leer
11	16	Ga10 Ni90	16	8	leer
12	2	Mg5 Ni95	16	9	Cu80 Ni15 Zn5
12	3	Mn50 Ni50	16	10	leer
12	4	Mn10 Zn90	16	11	leer
12	5	Mn95 Sn5	16	12	leer

X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung
17	6	leer	17	10	leer
17	7	leer	17	11	leer
17	8	leer	17	12	leer
17	9	leer			

Tabelle V.7: Belegungsplan der siebten Katalysatorbibliothek

22. Verwendete Geräte

Beschreibung	Modell	Hersteller
Modifizierter Pipettierroboter	Miniprep	Tecan
Reaktoren		Werkstätten der Universität Saarbrücken
xyz-Tisch des HT-Reaktors		Röntgenanalytik
Prozessregeleinheit	Labbox	HiTec Zang
Micro-Gaschromatograph	CP4900	Varian
Massendurchflussregler	El-Flow, Liqui-Flow	Bronkhorst Hi-Tec
Temperaturregler	dTron 16.1	Jumo
Heizdrähte, Thermoelemente		Thermo-Coax
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Ofen	CWF 1100	Carbolite
Ofen	CSF 1100	Ströhlein Instruments
Trockenschrank	Function Line	Heraeus
Trockenschrank	T 3042	Heraeus
Physisorptionsmessungen	Sorptomatic 1990	Fisons Instruments
XRD-Messungen	G670	Huber
Bibliotheksplatten		Werkstätten der Universität Saarbrücken

Tabelle V.8: Liste verwendeter Geräte

23. Verwendete Chemikalien

Nachfolgend sind die verwendeten Chemikalien mit Hersteller aufgelistet. Lösungsmittel sind nicht aufgeführt und wurden vom Zentralen Chemikalienlager der Universität Saarbrücken bezogen.

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
Ag(NO ₃)	ABCR	Eu(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	ABCR
Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	Alfa	Fe(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	Riedel
Ca(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	Merck	Ga(NO ₃) ₃ * H ₂ O	Aldrich
Ce(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Fluka	Gd(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Riedel
Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Fluka	Ho(NO ₃) ₃ * 1 H ₂ O	Merck
Cr(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	Riedel	In(NO ₃) ₃ * 5 H ₂ O	Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ * 3 H ₂ O	Fluka	La(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Fluka
Dy(NO ₃) ₃ * 5 H ₂ O	Merck	Mg(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Merck
Er(NO ₃) ₃ * 5 H ₂ O	Fluka	Mn(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	Merck

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
Nd(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Fluka	Sm(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Merck
Ni(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Merck	SnCl ₂ * 2 H ₂ O	Merck
Pd(NO ₃) ₂ * 1 H ₂ O	Riedel	Zn(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	ABCR
Pr(NO ₃) ₃ * 5 H ₂ O	Merck	Methanol	Merck
ReCl ₅	Aldrich	Hydroxy-4-methylpentanon-2	Merck
RhCl ₃	Riedel	Salpetersäure	Merck
Ru(NO ₃) ₃ NO	ABCR	Propionsäure	Merck
RuCl ₃	Aldrich		

Tabelle V.9: Liste verwendeter Chemikalien

24. Liste der Abkürzungen und Symbole

ads	auf Katalysatoroberfläche adsorbiert
CEM	Controlled Evaporation and Mixing: elektronische Dosiereinheit für Flüssigkeiten bestehend aus Flussmesser, Dosierventil und anschließender Verdampferstrecke
EG	Ethylenglykol
g	Gramm
GC	Gaschromatograph
Gew%	Gewichtsprozent
GHSV	Gas Hourly Space Velocity: Volumenstrom des Eduktgases dividiert durch das Volumen des Katalysatorbettes bezogen auf eine Stunde
h	Stunde
HT	Hochdurchsatz (High-Throughput)
Me	Methylgruppe -CH ₃
MeOH	Methanol
MFC	Massendurchflussregler
Min.	Minuten
mln/min	Volumenstrom, ml/min bei Normbedingungen (0°C, 1 bar abs.)
mol%	Molprozent
PI	Druckanzeige (Manometer)
S _{H₂} / S _{CO}	Selektivität der Reaktion bzgl. Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid
TIR	Thermoelement: Temperatur wird angezeigt und aufgezeichnet
TIRC	Thermoelement: Temperatur wird angezeigt, aufgezeichnet und zur Regelung einer Heizung verwendet
Vol%	Volumenprozent
WHSV	Weight Hourly Space Velocity: Massenstrom des Eduktgases dividiert durch die Masse des Katalysators bezogen auf eine Stunde
X	Umsatz der Reaktion
ΔG	Freie Enthalpie oder Gibbs-Energie
σ	Standardabweichung

25. Verzeichnisse

25.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. I.1: Gleichgewichtslage der Methanolspaltung ohne Nebenreaktionen	13
Abb. I.2: Gleichgewichtslage der Methanolspaltung mit Berücksichtigung von Nebenprodukten.....	14
Abb. I.3: Theoretische Produktverteilung der Methanolspaltung.....	14
Abb. I.4: Von Cao vorgeschlagener Mechanismus der Methanolspaltung auf Platinoberflächen	19
Abb. I.5: Die kombinatorische Schleife.....	21
Abb. II.1: Foto einer Katalysatorbibliothek aus Edelstahl.....	36
Abb. II.2: Skizze des Hochdurchsatzreaktors	37
Abb. II.3: Skizze des Strömungsrohrreaktors	40
Abb. II.4: Vereinfachtes Fließbild des Strömungsrohrreaktors	42
Abb. II.5: Aktivität des Referenz-Katalysators	44
Abb. II.6: Ergebnis der ersten Katalysatorbibliothek	49
Abb. II.7: Ergebnis der zweiten Katalysatorbibliothek	50
Abb. II.8: Ergebnis der Hochdurchsatzversuche des ternären Composition Spreads Cu- Ni-Zn.....	52
Abb. II.9: Vergleich: ternärer Composition Spread und Ausschnitt daraus	53
Abb. II.10: Ergebnis des Ausschnitts des ternären Composition Spreads Cu-Ni-Zn	54
Abb. II.11: Untersuchung des Katalysators $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ im Strömungsrohrreaktor.....	56
Abb. II.12: XRD-Untersuchung des $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ -Katalysators	57
Abb. II.13: Dotierung des Katalysators $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Zn}_5$ mit 21 verschiedenen Elementen	58
Abb. II.14: Ergebnis der Bibliothek mit 50:50-Kombinationen aus 19 Elementen	62
Abb. II.15: Ergebnis der sechsten Katalysatorbibliothek	65
Abb. II.16: Ergebnis der siebten Katalysatorbibliothek	67
Abb. II.17: Ergebnis der Rheniumkatalysatoren der siebten Katalysatorbibliothek	67
Abb. II.18: Ergebnisse der Versuche im Strömungsrohrreaktor	71
Abb. II.19: XRD-Untersuchung des $\text{Ce}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysators.....	72
Abb. II.20: XRD-Untersuchung des $\text{Cr}_{95}\text{Ru}_5$ -Katalysators	73
Abb. II.21: XRD-Untersuchung des $\text{Cr}_{10}\text{In}_{90}$ -Katalysators	74
Abb. II.22: Ergebnisse der Langzeitversuche im Strömungsrohrreaktor bei 300°C	76
Abb. II.23: Ergebnisse der Variation der Kalzinierungstemperatur der Ethylenglykol- Route	79
Abb. II.24: Ergebnisse der Synthese nach der Pentanon-Route	81
Abb. II.25: Ergebnisse der Synthese nach der Acetat-Route.....	82
Abb. II.26: Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren.....	84
Abb. II.27: Ergebnis der Hopkalit-Bibliothek	86
Abb. II.28: Vergleich zwischen manueller Synthese und Synthese mittels Pipettierroboter	87

Abb. II.29: Methanoldosierung mittels Spritzenpumpe und beheiztem Mikromischer ..	89
Abb. II.30: Methanoldosierung mittels eisgekühlter Waschflasche	90
Abb. II.31: Methanoldosierung mittels Dosier- und Verdampfereinheit	90
Abb. III.1: Vereinfachtes Fließbild der Methanoldosierung im Hochdurchsatz- Experiment	95
Abb. III.2: Fotos des Autoklaven und der elektronischen Dosiereinheit	96
Abb. III.3: Synchronisation von Gaschromatograph und Reaktorsteuerung im Hochdurchsatz-Experiment	98
Abb. III.4: Ofenprogramm der Ethylenglykol-Route.....	103
Abb. III.5: Ofenprogramm der Pentanon-Route	104
Abb. III.6: Ofenprogramm der Acetat-Route	105
Abb. V.1: Koordinatensystem der Katalysatorbibliotheken	114

25.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle I.1: Methoden der Katalysator-Charakterisierung.....	29
Tabelle II.1: Übersicht der im Primary Screening verwendeten Bibliotheken	45
Tabelle II.2: BET-Oberflächen in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.....	78
Tabelle II.3: Statistik der Temperaturprofile der Hochdurchsatz-Reaktoren.....	85
Tabelle III.1: Parameter des Zweikanal-Micro-Gaschromatographen.....	99
Tabelle V.1: Belegungsplan der ersten Katalysatorbibliothek.....	117
Tabelle V.2: Belegungsplan der zweiten Katalysatorbibliothek	119
Tabelle V.3: Belegungsplan der dritten Katalysatorbibliothek.....	121
Tabelle V.4: Belegungsplan der vierten Katalysatorbibliothek	122
Tabelle V.5: Belegungsplan der fünften Katalysatorbibliothek.....	124
Tabelle V.6: Belegungsplan der sechsten Katalysatorbibliothek.....	126
Tabelle V.7: Belegungsplan der siebten Katalysatorbibliothek	129
Tabelle V.8: Liste verwendeter Geräte	129
Tabelle V.9: Liste verwendeter Chemikalien.....	130

25.3. Literaturverzeichnis

- [1] J. Agrell, B. Lindstrom, L. J. Pettersson, S. G. Jaras, *Catal. -London-* **2002**, *16*, 67-132.
- [2] Y. Matsumura, K. Kagawa, Y. Usami, M. Kawazoe, *Chem. Commun.* **1997**, 657-658.
- [3] W.-H. Cheng, *Appl. Catal., B* **1995**, *7*, 127-136.
- [4] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal., A* **1998**, *171*, 123-130.
- [5] L. Pettersson, K. Sjöström, *Combust. Sci. Technol.* **1991**, *80*, 4-6, 265-303.
- [6] S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura, N. Tsuda, *Catal. Today* **1999**, *50*, 369-380.
- [7] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozesskunde, Vol. 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [8] T. Maki, T. Ueyama, K. Mae, *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28*, 4, 494-500.
- [9] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 3-4, 137-149.
- [10] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323*, 584-591.
- [11] J. C. Brown, E. Gulari, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 8, 431-436.
- [12] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *118*, 83.
- [13] W.-J. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 165-168.
- [14] Y. Matsumura, W.-J. Shen, *Top. Catal.* **2003**, *22*, 3-4, 271-275.
- [15] K. Sun, W. Lu, M. Wang, X. Xu, *Appl. Catal., A* **2004**, *268*, 1-2, 107-113.
- [16] C. Yang, J. Ren, Y. Sun, *Catal. Lett.* **2002**, *84*, 1-2, 123-129.
- [17] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, *Appl. Catal., A* **2001**, *210*, 1-2, 301-314.
- [18] T. Shishido, H. Sameshima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, E. Tanabe, K. Ito, K. Takehira, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 2117-2122.
- [19] M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, T. Nakamori, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 2, 251-255.
- [20] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, *Appl. Catal., A* **2004**, *275*, 1-2, 119-126.
- [21] T. Tsoncheva, S. Vankova, O. Bozhkov, D. Mehandjiev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *225*, 2, 245-251.
- [22] D. Paneva, T. Tsoncheva, E. Manova, I. Mitov, T. Ruskov, *Appl. Catal., A* **2004**, *267*, 1-2, 67-75.
- [23] T. Tsoncheva, S. Vankova, O. Bozhkov, D. Mehandjiev, *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 2, 118-123.

- [24] W.-H. Cheng,
Appl. Catal., A **1995**, *130*, 13-30.
- [25] W.-H. Cheng,
Appl. Catal., B **1998**, *18*, 1-2, 63-70.
- [26] W.-H. Cheng, C. Y. Shiau, T. H. Liu, H. L. Tung, J. F. Lu, C. C. Hsu,
Appl. Catal., A **1998**, *170*, 215-224.
- [27] M. Clement, Y. Zhang, D. S. Brands, E. K. Poels, A. Blik,
Stud. Surf. Sci. Catal. **2000**, *130*, 2123-2128.
- [28] R. O. Idem, N. N. Bakhshi,
Ind. Eng. Chem. Res. **1994**, *33*, 2047-2065.
- [29] Y. Matsumura, K. Kuraoka, T. Yazawa, M. Haruta,
Catal. Today **1998**, *45*, 191-196.
- [30] Y. Matsumura, N. Tode, T. Yazawa, M. Haruta,
J. Mol. Catal. A: Chem. **1995**, *99*, 183-185.
- [31] L.-Q. Wang, K. F. Ferris, S. Azad, M. H. Engelhard,
J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 4507-4513.
- [32] T. Tsoncheva, D. Paneva, I. Mitov, H. Huwe, M. Froeba, M. Dimitrov, C. Minchev,
React. Kinet. Catal. Lett. **2004**, *83*, 2, 299-305.
- [33] H. Imai, T. Tagawa, K. Nakamura,
Appl. Catal. **1990**, *62*, 1, 348-352.
- [34] D. Cao, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, M. Neurock,
J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 11622-11633.
- [35] S. Shiizaki, I. Nagashima, Y. Matsumura, M. Haruta,
Catal. Lett. **1998**, *56*, 227-230.
- [36] G.-C. Wang, Y. H. Zhou, Y. Morikawa, J. Nakamura, Z.-S. Cai, X.-Z. Zhao,
J. Phys. Chem. B **2005**, *109*, 12431-12442.
- [37] I. A. Fisher, A. T. Bell,
J. Catal. **1999**, *184*, 357-376.
- [38] J. J. Hanak,
J. Mater. Sci. **1970**, *5*, 964-971.
- [39] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg,
Angew. Chem. **2007**, *119*, 6122-6179.
- [40] 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*, 1738-1740.
- [41] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu,
Nature **1997**, *389*, 944-948.
- [42] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg,
Angewandte Chemie **1999**, *111*, 2648-2689.
- [43] J. N. Cawse,
Acc. Chem. Res. **2001**, *34*, 3, 213-221.
- [44] R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming,
Nature **1998**, *392*, 3, 162-164.
- [45] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, I. Onal,
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 2965-2971.
- [46] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg,
Angew. Chem. **1999**, *111*, 4, 508-512.
- [47] S. C. Sieg,

- Dissertation, Universität des Saarlandes **2007**.
- [48] Y. Sun, B. C. Chan, R. Ramnarayanan, W. M. Leventry, T. E. Mallouk, S. R. Bare, R. R. Willis,
J. Comb. Chem. **2002**, *4*, 6, 569-575.
- [49] F. A. Castillo, J. Sweeney, P. Margl, W. Zirk,
QSAR Comb. Sci. **2005**, *24*, 1, 38-44.
- [50] R. Ramnarayanan, B. C. Chan, M. A. Salvitti, T. E. Mallouk, F. M. Falih, J. Davis, D. B. Galloway, S. B. Bare, R. R. Willis,
J. Comb. Chem. **2006**, *8*, 2, 199-212.
- [51] G. Kirsten,
Dissertation, Universität des Saarlandes **2002**.
- [52] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns,
Appl. Catal. A **2000**, *200*, 1-2, 63-77.
- [53] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth,
Angew. Chem. **1998**, *110*, 19, 2792-2795.
- [54] J. Wang, Y. Young, G. Chen, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz,
Science **1998**, *279*, 3, 1712-1714.
- [55] L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Védrine,
Appl. Catal., A **2004**, *270*, 1-2, 157-163.
- [56] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns,
Chem. Eng. J. **2001**, *82*, 1, 3-11.
- [57] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren,
Appl. Surf. Sci. **2004**, *223*, 1-3, 109-117.
- [58] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, M. Baerns,
Top. Catal. **2000**, *13*, 3, 249-252.
- [59] A. Holzwarth, W. F. Maier,
Plat. Met. Rev. **2000**, *44*, 16-21.
- [60] J. W. Saalfrank, W. F. Maier,
Angew. Chem. **2004**, *116*, 2062-2066.
- [61] M. Krämer,
Dissertation, Universität des Saarlandes **2007**.
- [62] T. Umegaki, Y. Watanabe, N. Nukui, K. Omata, M. Yamada,
Trans. Mat. Res. Soc. Jap. **2004**, *29*, 1, 289-292.
- [63] M. Seyler,
Dissertation, Universität des Saarlandes **2007**.
- [64] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier,
Angew. Chem., Int. Ed. **1999**, *38*, 18, 2791-2794.
- [65] J. Urschey, P.-A. Weiß, J. Scheidtmann, R. Richter, W. F. Maier,
Solid State Sci. **2003**, *5*, 909-916.
- [66] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. F. Maier,
QSAR Comb. Sci. **2005**, *24*, 22-28.
- [67] A. Corma, J. M. Serra, M. Jose,
Catal. Today **2005**, *107-108*, 3-11.
- [68] J. M. Thomas, W. J. Thomas,
Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, **2005**.
- [69] L. L. Hench, J. K. West,
Chem. Rev. **1990**, *90*, 33-72.
- [70] C. J. Brinker, G. W. Scherer,

- Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**.
- [71] G. Frenzer, W. F. Maier,
Annu. Rev. Mater. Res. **2006**, *36*, 281–331.
- [72] L. G. Hubert-Pfalzgraf,
J. Mater. Chem. **2004**, *14*, 3113–3123.
- [73] T. Graham,
J. Chem. Soc. **1864**, *17*, 318–327.
- [74] J. D. Mackenzie,
J. Non-Cryst. Solids **1982**, *48*, 1, 1–10.
- [75] D. A. Ward, E. I. Ko,
Ind. Eng. Chem. Res. **1995**, *34*, 2, 421–433.
- [76] W. F. Maier, J. Saalfrank,
Chem. Eng. Sci. **2004**, *59*, 22–23, 4673–4678.
- [77] J. S. Paul, P. A. Jacobs, P.-A. Weiss, W. F. Maier,
Appl. Catal., A **2004**, *265*, 2, 185–193.
- [78] J. Urschey, A. Kühnle, W. F. Maier,
Appl. Catal., A **2003**, *252*, 1, 91–106.
- [79] T. Wolter, W. F. Maier,
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2004**, *804*, 283–293.
- [80] J. N. Al-Saedi, V. V. Gulians,
Appl. Catal., A **2002**, *237*, 1–2, 111–120.
- [81] S. Sieg, B. Stutz, T. Schmidt, F. Hamprecht, W. F. Maier,
J. Mol. Model. **2006**, *12*, 5, 611–619.
- [82] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier,
J. Catal. **1996**, *163*, 2, 476–488.
- [83] K. Shetty, S. Zhao, W. Cao, U. Siriwardane, N. V. Seetala, D. Kuila,
J. Power Sources **2007**, *163*, 630–636.
- [84] J. Scheidtmann,
Dissertation, Universität des Saarlandes **2003**.
- [85] C. Brooks, S. Cypes, R. K. Grasselli, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A. F. Volpe Jr., H. W. Turner, W. H. Weinberg, K. Yaccato,
Top. Catal. **2006**, *38*, 1–3, 195–209.
- [86] U. Kazmaier, S. Hähn, T. D. Weiss, W. F. Maier, R. Kautenburger,
Synlett **2007**, *2007*, 16, 2579–2583.
- [87] R. O. Idem, N. N. Bakhshi,
Ind. Eng. Chem. Res. **1994**, *33*, 2056–2065.
- [88] D. K. Kim,
Dissertation, Universität des Saarlandes **2007**.
- [89] B. Wessler, V. Jéhanno, W. Rossner, W. F. Maier,
Appl. Surf. Sci. **2004**, *223*, 1–3, 30–34.
- [90] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier,
Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 145, **2003**.
- [91] M. Reiser,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes **2007**.