

Heterogene Katalyse

**Edelmetallfreie Katalysatoren für die
CO-Oxidation bei Raumtemperatur durch
gezielte Evolution****

*Jens W. Saalfrank und Wilhelm F. Maier**

Professor Manfred T. Reetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung und der Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden zur schnelleren Entdeckung und Optimierung von Feststoffkatalysatoren hat in den vergangenen Jahren zu vielversprechenden Ergebnissen geführt.^[1] Die Möglichkeit der systematischen Erforschung von großen Parameterräu-

[*] Dipl.-Chem. J. W. Saalfrank, Prof. Dr. W. F. Maier
Universität des Saarlandes
Lehrstuhl für Technische Chemie
Postfach 151150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-2343
E-mail: w.f.maier@mx.uni-saarland.de

[**] Dieses Projekt wurde vom BMBF unter der Vertragsnummer FKZ 03C0311 gefördert. Wir danken Dr. B. Tesche und B. Spliethoff am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim für TEM-Untersuchungen und A. Müller, UdS, für XRD-Messungen. Der Firma Dräger Safety danken wir für die Bereitstellung einer Probe des Katalysators Hopcalit und Dr. K. Ammann für wertvolle Diskussionen.

men macht die kombinatorische Chemie zu einer interessanten Methode in der heterogenen Katalyse. Als Beispielreaktion wurde häufig die Oxidation von Kohlenmonoxid an edelmetallhaltigen Katalysatoren untersucht.^[2] Vor kurzem wurde auch über neue edelmetallfreie Tieftemperatur-CO-Oxidationskatalysatoren berichtet, die mit photoakustischen Methoden zur parallelen Echtzeitdetektion von Reaktionsprodukten untersucht wurden.^[3]

Die katalytische Oxidation von CO mit O₂ gehört zu den am intensivsten untersuchten Reaktionen der Chemie, vor allem in den Oberflächenwissenschaften. Dennoch besteht nach wie vor ein großer Bedarf an besseren, praktisch einsetzbaren und möglichst preiswerten, d.h. edelmetallfreien Katalysatoren. Von großer Bedeutung ist die Oxidation bei Raumtemperatur mit der praktischen Anwendung im Atemschutz. Hier wird seit langem der kommerzielle Katalysator Hopcalit („CuMn₂O₄“) in Atemschutzfiltern eingesetzt, der allerdings an feuchter Luft schnell deaktiviert.^[4] Weitere Beispiele für CO-Oxidationskatalysatoren bei niedrigen Temperaturen sind die von Haruta et al. entwickelten Goldkatalysatoren,^[5] Rutheniumdioxid-Hydrat^[6] und Co₃O₄-Systeme.^[7]

Ziel unserer Untersuchungen war nicht die unmittelbare Entwicklung eines feuchtestabilen und direkt anwendbaren Katalysators, sondern die Auffindung möglichst edelmetallfreier Katalysatoren für die Tieftemperatur-CO-Oxidation mit etablierten Techniken der kombinatorischen heterogenen Katalyse. Dazu sollte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der drei literaturbekannten Basisoxide CoO_x, MnO_x und NiO_x durch die Dotierung mit 56 ausgewählten chemischen Elementen systematisch verändert werden. Die automatisierte Herstellung solcher Mischoxide auf Co-, Mn- und Ni-Basis erfolgte mit einem Pipettierroboter nach einem Sol-Gel-Verfahren. Die speziell für die Herstellung von Mischoxiden mit Pipettierrobotern entwickelten Sol-Gel-Rezepturen zeichnen sich dadurch aus, dass die Sole im untersuchten Zusammensetzungsbereich als homogenes Glas gelieren und damit zumindest vor der Calcinierung als echtes amorphes Mischoxid vorliegen. Durch die Erzeugung klarer Sole wird vor allem das Ausfällen und die damit verbundene unerwünschte Domänenbildung vermieden. Zur Bezeichnung der synthetisierten Proben wurde eine einfache Schreibweise gewählt. Demnach wird der molare Anteil der eingesetzten Elementvorstufen an der Gesamtmenge der Metallatome im Mischoxid in Prozent angegeben. Zum Beispiel wurde das Mischoxid Al₁Mn_{6,7}Co_{92,3} aus 1 Mol-% Al, 6,7 Mol-% Mn und 92,3 Mol-% Co entsprechender molarer Vorstufen durch Hydrolyse-Polykondensation erzeugt. Da die Oxidationsstufe der Mischoxide nach der Calcinierung im Hochdurchsatzversuch nicht vermessen wird, werden der Sauerstoffgehalt und die damit verbundene Gesamtzusammensetzung der hergestellten Mischoxide nicht angegeben. Die tatsächlichen Oxidationsstufen aller so hergestellter Mischoxide sind hier nicht relevant, da nur die katalytisch aktivsten Materialien die Screeningstufen „überleben“.

Zur Planung der Materialbibliotheken wurde die Software „Plattenbau“ verwendet.^[8] Die Software berechnet auf der Grundlage eines parametrisierten Rezeptes die Volumina der unterschiedlichen Startlösungen, die zur Herstellung der

einzelnen Proben benötigt werden, und erstellt eine optimierte Pipettierliste, die an den Pipettierroboter direkt übertragen wird.

Die zur Synthese der Mischoxide benötigten Reagentien wurden einem Pipettierroboter in Form von Lösungen in Alkohol vorgelegt und automatisch in 2-mL-Probenfläschchen pipettiert, die in Arrays von 50 Fläschchen abgearbeitet wurden. Die Sole wurden auf einem Orbitalschüttler gründlich durchmischt, dann getrocknet und calciniert und manuell in runde Schieferplatten (Ø 99 mm) mit 207 hexagonal angeordneten Vertiefungen (Ø 3,5 mm) überführt (Abbildung 1 a). Diese Vorgehensweise hat gegenüber einer Direkt-

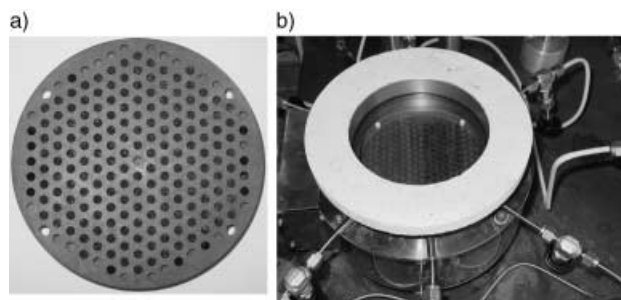


Abbildung 1. a) Schieferplatte mit 182 Katalysatoren (Katalysatorbibliothek). b) Reaktor für die IR-Thermographie mit eingebauter Katalysatorbibliothek, erkennbar unter der Saphirscheibe.

synthese in den Vertiefungen der Schieferplatte den Vorteil, dass alle Katalysatoren als Pulver mit vergleichbaren Füllhöhen in den Vertiefungen abgelegt werden. Dies reduziert potenzielle Fehler durch unterschiedliches Massentransportverhalten bei den katalytischen Gasphasenreaktionen. Auf diese Weise wurde auch eine zusätzliche Probe des Referenzkatalysators Hopcalit auf jeder Platte positioniert. Anschließend wurden die Platten (die im Folgenden als Katalysatorbibliotheken bezeichnet werden) mit emissivitätskorrigierter IR-Thermographie^[9] bei 50 °C (1 Vol.-% CO in synthetischer Luft, Volumenstrom 50 mL min⁻¹) untersucht. Mit dieser Methode, die relative Reaktionswärmen sichtbar macht, kann in kurzer Zeit die relative katalytische Aktivität von potenziellen Katalysatoren für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen parallel überprüft werden. In Abbildung 1 b ist der IR-Reaktor mit eingebauter Katalysatorbibliothek dargestellt.

Bei der Katalysatoraushwahl und dem Bibliotheksdesign kamen keine der neueren Methoden des experimentellen Designs zum Einsatz.^[10] Unsere Suchstrategie basiert auf dem Konzept der Evolution (= Variation und Selektion). Als Variation wurden Dotierung und Zusammensetzungsoptimierung ausgewählt. Die Selektion erfolgte nach katalytischer Aktivität anhand der Reaktionswärme. In der ersten Katalysatorgeneration wurden binäre Mischoxide der drei Basisoxide mit 56 chemischen Elementen in je zwei unterschiedlichen Dotierungsgraden untersucht (Tabelle 1). Der höhere Dotierungsgrad wurde für die Edelmetalle und einige Elemente der I. und II. Hauptgruppe nicht untersucht. Die Leitverbindungen wurden durch Selektion der aktivsten Proben ausgewählt. Deren Aktivität wurde anschließend

Tabelle 1: Zusammensetzung und Zahl der untersuchten Mischoxide nach Generationen. Treffer (hits) sind aktive Katalysatoren einer Generation, die zur weiteren Optimierung in die folgende Generation übernommen wurden.

Generation	Zusammensetzung ^[a]	Probenzahl	Treffer
1	E ₃ Co ₉₇	56	Mn ₃ Co ₉₇
	E ₁₀ Co ₉₀	47	Mn ₁₀ Co ₉₀
	E ₃ Ni ₉₇	56	
	E ₁₀ Ni ₉₀	47	
	E _{1.8} Mn _{98.2}	56	
	E ₆ Mn ₉₄	47	
2	Mn _x Co _{100-x} ^[b]	10	Mn _{6.7} Co _{93.3}
3	E ₁ Mn _{6.7} Co _{92.3}	55	Al ₁ Mn _{6.7} Co _{92.3}
	E _{2.9} Mn _{6.7} Co _{90.4}	55	Al _{2.9} Mn _{6.7} Co _{90.4}
4	Al _x Mn _{6.7} Co _{100-6.7-x} ^[c]	10	Al ₁ Mn _{6.7} Co _{92.3}

[a] E = Ag, Al, Au, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.
 [b] x = 1.7, 3.4, 5.1, 6.7, 8.3, 9.9, 11.5, 13.1, 14.6, 16.1. [c] x = 1, 1.9, 2.9, 3.9, 4.9, 5.8, 6.8, 7.8, 8.8, 9.7.

durch weitere Dotierungen und durch Variation der Zusammensetzung optimiert.

In der ersten Katalysatorgeneration (zwei Bibliotheken) konnten bei der IR-thermographischen Prüfung der katalytischen Aktivität Mn₃Co₉₇ und Mn₁₀Co₉₀ als besonders aktive Proben identifiziert werden. In der zweiten Generation wurde der Einfluss des Mn-Gehaltes auf Cobaltoxid anhand einer binären Zusammensetzungsreihe (composition spread) untersucht. Zwischen 1.7 und 16.1 Mol-% Mn zeigte Mn_{6.7}Co_{93.3} die höchste relative katalytische Aktivität. Dieses binäre Mischoxid wurde als Leitverbindung für die Generierung weiterer Katalysatorbibliotheken ausgewählt. Hierzu wurden in der dritten Generation ternäre Mischoxide durch Dotierung von Mn_{6.7}Co_{93.3} mit den verbleibenden 55 Elementen (1–2.9 Mol-%) erzeugt. Neben mehreren aktiven Zusammensetzungen war die hohe relative katalytische Aktivität von Al₁Mn_{6.7}Co_{92.3} und Al_{2.9}Mn_{6.7}Co_{90.4} auffällig. Folglich wurde in der vierten Generation der Einfluss des Al-Gehaltes (zwischen 1 und 9.7 Mol-%) auf Mn_{6.7}Co_{93.3} überprüft und Al₁Mn_{6.7}Co_{92.3} (Probe 3) als vielversprechender Kandidat für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen bestätigt (Abbildung 2). Dessen relative katalytische Aktivität ist mit der des Referenzkatalysators Hopcalit (Probe 1 und 2) vergleichbar. Folglich erweist sich Al₁Mn_{6.7}Co_{92.3} als konkurrenzfähiger Katalysator, der für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen infrage kommt. Von einer Feinoptimierung mit 0.5 bis 1.5 Mol-% Al wurde abgesehen, da die Auflösung der IR-Thermographie hierfür nicht ausreicht.

Im Anschluss an das Hochdurchsatz-Screening wurden die kombinatorischen Ergebnisse mit konventionellen Untersuchungen überprüft. Dazu wurden die drei Basisoxide und die beiden Treffer der zweiten und

vierten Generation (Mn_{6.7}Co_{93.3} und Al₁Mn_{6.7}Co_{92.3}) unter konventionellen Bedingungen hergestellt und in einem Festbettreaktor getestet. Für die konventionelle Präparation der entdeckten Materialien wurde der kombinatorische Ansatz um den Faktor 25 vergrößert. Dabei erfolgte die Sol-Gel-Synthese in 20-mL-Rollrandgläsern, wobei die Ansätze nicht auf einem Orbitalschüttler durchmischt, sondern mit einem Magnetrührer gerührt wurden. Ansonsten wurden dieselben Synthesebedingungen (Reagentien, Trocknungszeit, Calciniertemperatur) eingehalten. Für die konventionelle Testung wurden jeweils 200 mg (Partikelgröße 100–200 µm) der Katalysatoren eingesetzt. Abgesehen von der Messtemperatur (25 °C) waren die Reaktionsbedingungen (1 Vol.-% CO in synthetischer Luft und Volumenstrom von 50 mL min⁻¹) mit denen der Hochdurchsatz-Experimente identisch.

Abbildung 3 zeigt die katalytische Aktivität der Materialien nach 1 h Reaktionsdauer unter konventionellen Reaktionsbedingungen im Strömungsrohr im Vergleich zum Referenzkatalysator Hopcalit. Demnach konnten die katalyti-

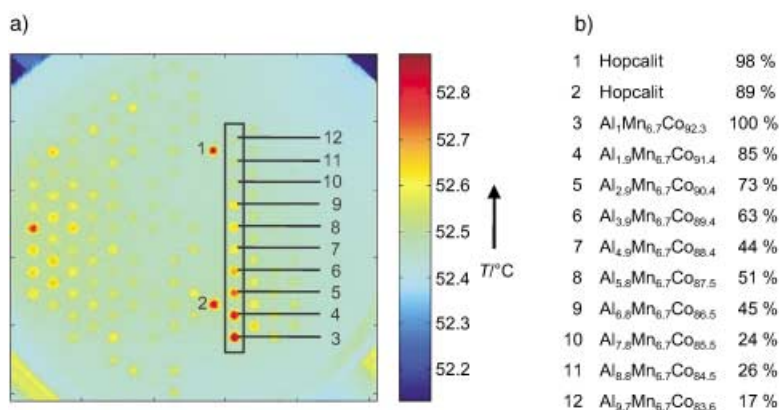


Abbildung 2. a) Emissivitätskorrigierte IR-thermographische Aufnahme einer Katalysatorbibliothek während der CO-Oxidation bei 52.4 °C. b) Zusammensetzung und relative katalytische Aktivität der Mischoxide in der dargestellten Katalysatorbibliothek.

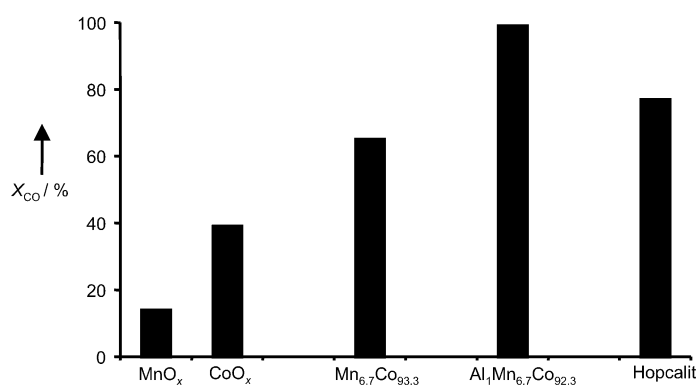


Abbildung 3. Katalytische Aktivität ausgewählter Katalysatoren bei der Oxidation von CO mit synthetischer Luft bei 25 °C in einem konventionellen Festbettreaktor. MnO_x und CoO_x = Basisoxide der kombinatorischen Entwicklung, Mn_{6.7}Co_{93.3} = aktivster Katalysator der 2. Generation. Al₁Mn_{6.7}Co_{92.3} = aktivster Katalysator der 3. und 4. Generation. X_{CO} = CO-Umsatz bei 25 °C nach 60 Minuten.

schen Eigenschaften der Basisoxide durch die kombinatorischen Experimente kontinuierlich verbessert werden. Allein die Dotierung von $\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{93,3}$ mit 1 Mol-% Aluminium bewirkt eine Erhöhung des CO-Umsatzes um ca. 30 %. Das durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellte NiO_x zeigte unter diesen Messbedingungen nach 1 h keine Aktivität mehr (Desaktivierung). Die gute Reproduzierbarkeit der kombinatorischen Ergebnisse unter konventionellen Bedingungen macht deutlich, dass die Entwicklung der Katalysatoren mit dem hier verwendeten Hochdurchsatz-Verfahren verlässlich durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus zeigt $\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{92,3}$ mit über 95 % CO-Umsatz eine hohe katalytische Aktivität bei der CO-Oxidation in synthetischer Luft bei 25 °C.

Zur Charakterisierung des besten CO-Oxidationskatalysators ($\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{92,3}$) wurde dessen spezifische Oberfläche durch Physisorptionsmessungen und die Phasenzusammensetzung durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt. Die BET-Oberfläche von $\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{92,3}$ beträgt $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ist damit deutlich niedriger als die von Hopcalit ($180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten Reflexe bei $2\theta = 31.03, 36.625, 44.61, 59.06$ und 65.195° . Diese Reflexe können auf die Spinelle Co_3O_4 , Co_2AlO_4 , CoAl_2O_4 und CoMnAlO_4 zurückgeführt werden. Welche dieser kristallinen Phasen tatsächlich vorliegen, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Reflexe waren schwach und sehr breit, was auf kleine Partikel in einer amorphen Matrix hinweist. Zusätzliche TEM/EDX-Untersuchungen (Hitachi HF-2000) zeigten, dass die Zusammensetzung des Katalysators heterogen ist. Die mittlere Zusammensetzung stimmt zwar mit der aus der Synthese erwarteten überein, im Nanobereich treten jedoch größere Schwankungen auf. So wurden Bereiche von nahezu reinem Cobaltoxid neben Bereichen mit stark angereichertem Manganoxid identifiziert. Aluminium konnte wegen seines geringen Gehaltes nicht immer bestimmt werden. Bereiche mit erhöhtem Aluminiumgehalt wurden nicht festgestellt, weshalb von einer homogenen Verteilung des Aluminiums im Material ausgegangen wird. Die TEM/EDX-Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der XRD-Messungen, wonach es sich um eine Mischung aus amorphem Material und kristallinen Partikeln handelt. Daneben hat eine Elementaranalyse ergeben, dass der Katalysator – wegen der niedrigen Calciniertemperatur von 300 °C – noch geringe Mengen Kohlenstoff (0.25 Gew.-%) enthält. Die heterogene Struktur des Katalysators und seine kleine Oberfläche weisen auf weiteres Optimierungspotenzial hin.

Mit den hier verwendeten Methoden der kombinatorischen heterogenen Katalyse konnte eine evolutionsartige Entwicklung von Katalysatoren effektiv und schnell durchgeführt werden. Insgesamt wurden 439 Katalysatorproben präpariert und getestet. Mit $\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{92,3}$ konnte innerhalb von nur vier Generationen ein edelmetallfreier Katalysator entwickelt werden, der unter den gewählten idealen Laborbedingungen bessere katalytische Eigenschaften bei der CO-Oxidation bei Raumtemperatur aufweist als der Referenzkatalysator Hopcalit. Die Weiterentwicklung der Katalysatoren für praktische Anwendungen (Feuchteresistenz, Langzeitstabilität) ist Gegenstand einer weiterführenden Studie.

Experimentelles

Hochdurchsatz-Synthese von Katalysatorbibliotheken: Die automatische Synthese der Katalysatoren wurde mit einem kommerziellen Pipettierroboter (Zinsser Analytic, Lissy) mit dem Sol-Gel-Verfahren durchgeführt. Die verwendeten chemischen Elementvorstufen wurden in alkoholischer Lösung dem Roboter in 5-mL-Rollrandgläsern vorgelegt. Für die Basisoxide wurden 1M Lösungen von Cobalt(II)-propionat in Ethanol, Mangan(II)-propionat in Methanol und Nickel(II)-propionat in Methanol eingesetzt. Die Oxide wurden mit 0.1M Lösungen von 54 chemischen Elementen in Form von Nitraten oder Alkoholaten in 2-Propanol dotiert. Der Pipettiervorgang erfolgte in 2-mL-Probenfläschchen, die sich in einem Rack mit 50 Positionen befanden. Am Beispiel von $\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{92,3}$ setzten sich die zu pipettierenden Volumina der einzelnen Startlösungen wie folgt zusammen: 184.6 μL (184.6 μmol) Cobalt(II)-propionat, 13.4 μL (13.4 μmol) Mangan(II)-propionat, 20 μL (2 μmol) Tri(*sec*-butoxy)-aluminium, 74.9 μL (600 μmol) 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon und 365.1 μL (6.26 mmol) Ethanol. Nachdem der gesamte Pipettiervorgang für ein Rack abgeschlossen war, wurden die Proben auf einem Schüttler (Heidolph, Titramax100) 1 h durchmischt und bei Raumtemperatur 5 Tage getrocknet. Zur Calciniertung der Proben wurde der Ofen mit 1 K min^{-1} auf 300 °C aufgeheizt und die Temperatur 5 h gehalten. Die Katalysatorpulver wurden anschließend manuell in Vertiefungen runder Schieferplatten überführt.

Hochdurchsatz-Screening von Katalysatorbibliotheken: Zur parallelen Detektion der katalytischen Aktivität wurden die Katalysatorbibliotheken mit emissivitätskorrigierter IR-Thermographie vermessen (Kamera: AIM, Aegais, PtSi-FPA-Detektor 256×256). Die Bibliothek wurde in einem gasdichten Gasphasenströmungsreaktor unter dem IR-durchlässigen Saphirfenster positioniert (Abbildung 1b) und durch dieses Fenster mit der IR-Kamera vermessen. Zur Vorbereitung einer Messung wurden die Emissionen der Proben in sechs Schritten in einem Temperaturintervall von $\pm 5 \text{ K}$ um die Messtemperatur erfasst, um die unterschiedlichen Emissivitäten der Proben zu korrigieren. Vor dem Start der eigentlichen Messung wurde zusätzlich ein IR-Bild der Katalysatorbibliothek aufgenommen und als Hintergrundbild von allen folgenden IRAufnahmen abgezogen. Als Standard-Reaktionsbedingung wurde 50 °C und 1 Vol.-% CO in synthetischer Luft bei einem Volumenstrom von 50 mL min^{-1} eingesetzt. Es wurden relative katalytische Aktivitäten berechnet und zum Vergleich der Katalysatoren untereinander herangezogen. Dazu wurde die Temperaturerhöhung jeder Probe im IR-Image mit einer MatLab-basierten Software^[11] integriert und auf die Probe mit der größten Temperaturerhöhung normiert.

Konventionelle Synthese von Katalysatoren: In ein 20-mL-Rollrandglas wurden 1.872 mL (15 mmol) 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon und 9.129 mL (156.5 mmol) Ethanol vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0.335 mL einer Lösung von 1M Mangan(II)-propionat in Methanol, 4.615 mL einer Lösung von 1M Cobalt(II)-propionat in Ethanol und 0.5 mL einer Lösung von 0.1M Tri(*sec*-butylat)aluminium in 2-Propanol zugegeben. Der Ansatz wurde 3 h gerührt und danach 5 Tage getrocknet. Anschließend wurde bei 300 °C 5 h (Rampe: 1 K min^{-1}) calciniert.

Konventionelle Testung von Katalysatoren: Die konventionellen katalytischen Untersuchungen wurden in einem Gasphasenströmungsreaktor mit 200 mg Katalysator (100–200 μm) durchgeführt. Als Standard-Reaktionsbedingung wurde 25 °C und 1 Vol.-% CO in synthetischer Luft bei einem Volumenstrom von 50 mL min^{-1} festgelegt (GHSV = 15000 h^{-1}). Vor der eigentlichen Messung wurden die Katalysatoren 60 min in synthetischer Luft und anschließend 30 min in N_2 bei jeweils 200 °C vorbehandelt. Die Konzentration von CO, CO_2 und O_2 im Reaktionsgas wurde kontinuierlich mit Gassensoren bestimmt (GfG-mbH, Sonderanfertigungen). Die Sensoren wurden kalibriert, wodurch Querempfindlichkeiten des CO-Sensors auf CO_2 berücksichtigt werden konnten. Die Zuverlässigkeit der Analysen wurde durch sporadische GC-Messungen überprüft (Micro-

GC Modell CP 4900, Varian, Mikro-Channel Molekularsieb 5 Å (10 m) Säule).

Eingegangen am 20. Mai 2003,

veränderte Fassung am 23. Oktober 2003 [Z51935]

Stichwörter: CO-Oxidation · Heterogene Katalyse · Hochdurchsatz-Screening · IR-Thermographie · Kombinatorische Chemie

-
- [1] a) S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 322–341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 312–329; b) J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 79–89; c) F. Schüth, O. Busch, C. Hoffmann, T. Johann, C. Kiener, D. Demuth, J. Klein, S. Schunk, W. Strehlau, T. Zech, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 55–66; d) B. Jandeleit, H. W. Turner, T. Uno, J. A. M. van Beek, W. H. Weinberg, *CATTECH* **1998**, *2*, 101–123.
 - [2] a) 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*, 508–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484–488; b) C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2971–2975; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2800–2803.
 - [3] T. Johann, A. Brenner, M. Schwickardi, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3096–3100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2966–2968.
 - [4] a) A. B. Lamb, W. C. Bray, J. C. W. Frazer, *J. Ind. Eng. Chem.* **1920**, *12*, 213–221; b) G.-M. Schwab, G. Drikos, *Z. Phys. Chem.* **1940**, *185*, 405–425.
 - [5] a) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192; b) M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 427–437.
 - [6] L. Zang, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4075–4076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3921–3922.
 - [7] a) J. Jansson, A. E. C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Österlund, P. Thormählen, V. Langer, *J. Catal.* **2002**, *211*, 387–397; b) J. Jansson, *J. Catal.* **2000**, *194*, 55–60.
 - [8] J. Scheidtmann, J. Saalfrank, W. F. Maier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145*, 13–20.
 - [9] a) A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647; b) A. Holzwarth, W. F. Maier, *Platinum Met. Rev.* **2000**, *44*, 16–21.
 - [10] J. N. Cawse in *Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development* (Hrsg.: J. Cawse), Wiley, New Jersey, **2003**.
 - [11] G. Kirsten, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2003**.
-