

# Microimaging transienter Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen während einer katalytischen Umwandlung in nanoporösen Materialien\*\*

Tobias Titze, Christian Chmelik, Jens Kullmann, Lutz Prager, Erich Miersemann, Roger Gläser, Dirk Enke, Jens Weitkamp und Jörg Kärger\*

**Abstract:** Microimaging mittels IR-Mikroskopie wird verwendet, um die Entwicklung der Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen während einer katalytischen Reaktion aufzuzeichnen. Beobachtet wird dazu die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan an Nickel-Nanopartikeln in einem nanoporösen Glas als Trägermaterial. Da der Porennutzungsgrad definiert ist als Quotient aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionslimitierung, wird er herkömmlicherweise bestimmt, indem Reaktionsgeschwindigkeiten für unterschiedlich starke Transportlimitierungen miteinander verglichen werden. Die Variation der „Limitierung“ erfolgt dabei durch die Veränderung geeigneter Systemparameter, wie z. B. der Partikelgröße des nanoporösen Katalysatorträgers. Mit den neuen Möglichkeiten des Microimaginings kann der Porennutzungsgrad in einer einzigen Messung bestimmt werden, indem lediglich die Verteilung der Reaktant- und Produktmoleküle im Katalysator verfolgt wird.

Die Entdeckung und Nutzung neuartiger Syntheseverfahren während der letzten Jahre<sup>[1]</sup> hat eine beeindruckende Fülle neuer nanoporöser Materialien hervorgebracht.<sup>[2,3]</sup> Diese Entwicklung bietet bisher nie dagewesene Mög-

keiten bei der Herstellung neuer Katalysatoren, die in Bezug auf Aktivität und Selektivität optimiert werden können.<sup>[4]</sup> Dies beinhaltet Katalysatoren, die abhängig von der gewünschten Reaktion mit passenden Transporteigenschaften ausgestattet werden.<sup>[5]</sup>

Die In-situ-Beobachtung von Molekültransport und -umwandlung blieb jedoch bis zum heutigen Tag eine experimentelle Herausforderung. Obwohl die grundlegenden Gesetze des Zusammenhangs von Diffusion und Reaktion bereits vor über einem Jahrhundert von Jüttner<sup>[6]</sup> formuliert wurden und sich in Verbindung mit dem Thiele-Konzept<sup>[7]</sup> als wichtiges Werkzeug zur Analyse diffusionslimitierter Reaktionen erwiesen haben,<sup>[8–12]</sup> lieferten die bisher zur Verfügung stehenden Messmethoden nur einen sehr begrenzten Einblick in die Abläufe von Stofftransport und Reaktion in nanoporösen Materialien. Dies gilt insbesondere in Bezug auf die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen, die für eine direkte Beobachtung unzugänglich blieben. Wenn auch die PFG-NMR-Spektroskopie bereits erfolgreich zur selektiven Beobachtung von Diffusion und Umwandlung während katalytischer Reaktionen eingesetzt werden konnte,<sup>[13]</sup> ermöglichte auch diese Technik keinen Einblick in das Zusammenspiel von Diffusion und Reaktion.

Neue Möglichkeiten eröffneten sich mit der Einführung und Entwicklung der Methoden der Einzelmolekülbeobachtung<sup>[14]</sup> und Mikrospektroskopie,<sup>[15]</sup> wodurch erstmalig die Trajektorien der an den Umwandlungen beteiligten Moleküle verfolgt und der Ort ihrer Umwandlung bestimmt werden konnte.<sup>[2,16,17]</sup> Um allerdings auf diesem Wege das Verhalten einer bestimmten Molekülsorte zu untersuchen, muss die dazugehörige Konzentration dadurch bestimmt werden, dass über viele Trajektorien gemittelt wird. Die Genauigkeit der örtlichen und zeitlichen Ableitungen, die im Thiele-Jüttner-Konzept erscheinen, bleibt deshalb beschränkt. Die Möglichkeit des IR-Microimaginings,<sup>[18,19]</sup> dem Verlauf der Konzentrationsprofile aller beteiligten Moleküle zu folgen, erlaubt nun genau diese Art von Experimenten.

Wir berichten hier von der Anwendung dieser Technik bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan an Nickel, dispergiert in einem nanoporösen Glas.<sup>[20]</sup> Genau dieses Material kam bereits in Diffusionsmessungen zur Bestätigung der Ergodentheorie bei der Gastdiffusion in nanoporösen Materialien<sup>[17]</sup> sowie beim Konsistenzbeweis „makroskopischer“ und „mikroskopischer“ Diffusionsmessungen zum Einsatz.<sup>[21]</sup> Die Hydrierung von Benzol eignet sich ideal als Modellreaktion, da sie unter Bedingungen abläuft, die sich mit den

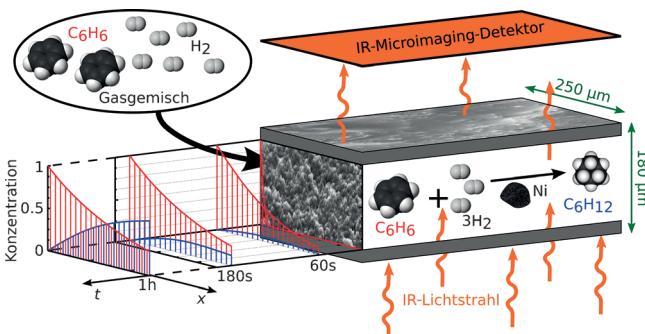
[\*] T. Titze, Dr. C. Chmelik, Prof. J. Kärger  
Abteilung Grenzflächenphysik, Universität Leipzig  
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)  
E-Mail: kaerger@physik.uni-leipzig.de  
  
J. Kullmann, Prof. R. Gläser, Prof. D. Enke  
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig  
Linnéstraße 3, 04103 Leipzig (Deutschland)  
  
Dr. L. Prager  
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig (Deutschland)  
  
Prof. E. Miersemann  
Mathematisches Institut, Universität Leipzig  
Augustusplatz 10/11, 04109 Leipzig (Deutschland)  
  
Prof. J. Weitkamp  
Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Zwei von uns (J.K. und J.W.) widmen diese Arbeit in großer Dankbarkeit Lothar Riekert, der sie vor drei Jahrzehnten zusammengeführt und ihr Interesse am Zusammenwirken von Diffusion und Reaktion in nanoporösen Materialien geweckt hat.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409482> zu finden.

experimentellen Anforderungen für den Einsatz des IR-Microimaging vereinbaren lassen. Außerdem handelt es sich für Benzol praktisch um eine Reaktion erster Ordnung, die sich gut mathematisch beschreiben lässt.<sup>[22–24]</sup>

Abbildung 1 vermittelt einen Überblick des verwendeten Verfahrens. Zum Auslösen des Hydrierungsprozesses wird ein Gasgemisch aus Benzol und Wasserstoff in Kontakt mit



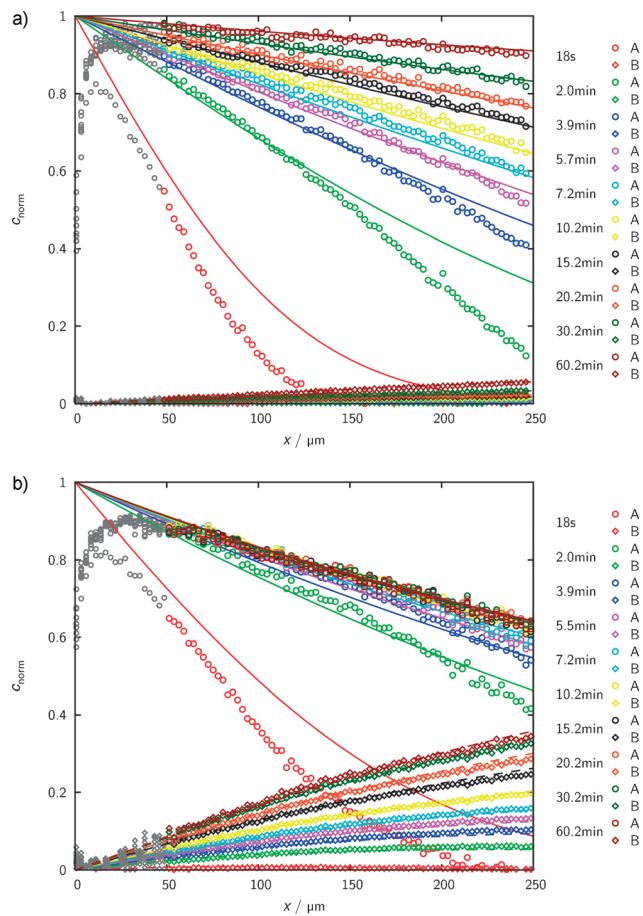
**Abbildung 1.** Aufnahme der Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen bei der Umwandlung von Benzol (rot) zu Cyclohexan (blau) in nanoporösen Gläsern mittels Microimaging. Die grünen Pfeile zeigen die räumliche Ausdehnung des Messbereichs, wie er in den zugrundeliegenden Experimenten verwendet wurde.

dem noch leeren Katalysator gebracht. Die lokalen Konzentrationen von Benzol und Cyclohexan werden durch ortsaufgelöste Messung der IR-Absorption bei Durchstrahlung der Probe bestimmt. Dabei wird der charakteristische Frequenzbereich IR-aktiver Schwingungen zur Bestimmung der jeweiligen Molekülsorte verwendet. Beispiele für die Entwicklung der Konzentrationsprofile von Benzol (rot) und Cyclohexan (blau) sind auf der linken Seite zu sehen.

Das nanoporöse Glas, das als Katalysatorträger für die Nickel-Nanopartikel diente, lag in Form kleiner Plättchen mit einer Dicke von 180 µm vor. Die Ober- und Unterseiten wurden mit einer dünnen, gasundurchlässigen Siliciumdioxidsschicht versiegelt (siehe Hintergrundinformationen (SI)), um eine Aufnahme und Abgabe der Moleküle nur noch an den Seiten der Plättchen zuzulassen. Die Profile wurden senkrecht zu den Seiten aufgenommen ( $x$ -Richtung).

Abbildung 2 zeigt alle Profile, die bei 26°C und 75°C aufgenommen wurden. Entsprechende Darstellungen für 50°C und 75°C sind in den SI (Abbildung S7) zu finden. Unregelmäßigkeiten der Probenstruktur verhindern eine korrekte Konzentrationsmessung in Randnähe. Die betroffenen Datenpunkte sind grau dargestellt.

Beim Ausbreiten in das Innere des Katalysatorträgers bildet Benzol eine definierte Ausbreitungsfront. Dieser Prozess ist begleitet von der Bildung von Cyclohexan, als Produkt der Benzol-Hydrierung. Die Benzolkonzentrationen nehmen zum Inneren hin ab, was entsprechend zu einem Einströmen des Benzols führt. Im Gegensatz dazu fällt die Cyclohexankonzentration zum Rand hin ab, und es kommt zum Ausströmen des Cyclohexans. Beide Profile nähern sich einem stationären Verlauf, bei dem das Ausströmen des Cyclohexans gerade durch die Umwandlung des Benzols zu Cyclohexan kompensiert wird. Der Zusammenhang zwischen



**Abbildung 2.** Transiente Konzentrationsprofile während der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (a: 26°C; b: 75°C). Zu Beginn der Experimente wurde der leere Katalysator mit einem Gasgemisch aus Benzol und Wasserstoff (a: bei 26°C mit  $p_{\text{Benzol}} = 6 \text{ mbar}$ ;  $p_{\text{Wasserstoff}} = 737 \text{ mbar}$ , b: bei 75°C mit  $p_{\text{Benzol}} = 27 \text{ mbar}$ ;  $p_{\text{Wasserstoff}} = 977 \text{ mbar}$ ) in Kontakt gebracht. Die Datenpunkte zeigen die experimentellen Ergebnisse des IR-Microimaginings (Kreise: Benzol (A), Rauten: Cyclohexan (B)), mit verlässlichen Werten ab  $x \geq 50 \mu\text{m}$ . Die durchgezogenen (Benzol (A)) und gestrichelten Linien (Cyclohexan (B)) zeigen das Ergebnis der analytischen Lösung [Gl. (S33), (S42)] der Diffusions-Reaktions-Gleichung [Gl. (1), (2)] mit den betrachteten Anfangs- und Randbedingungen [Gl. (3), (4)]. Eine komplett Darstellung der Lösungen (über die volle Distanz,  $0 \leq x \leq 2L = 1800 \mu\text{m}$ , zwischen den gegenüberliegenden Kanten des Katalysatorplättchens) ist in Abbildung 3 zu sehen.

Diffusion und Reaktion, wie er im Thiele-Konzept beschrieben ist,<sup>[8–12]</sup> wird hier direkt zugänglich. Wie zu erwarten, wächst die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Benzols ebenso mit steigender Temperatur, wie die Menge Cyclohexan, die im Prozess der Hydrierung gebildet wird. Um die experimentell gemessenen Profile im Kontext einer geeigneten Diffusions-Reaktions-Theorie behandeln zu können, wurden die relevanten Gleichungen in folgender Form verwendet:<sup>[25]</sup>

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - kc_A \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + kc_A \quad (2)$$

wobei A und B für Benzol bzw. Cyclohexan stehen und  $k$  die (Reaktions)Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ist.

Es wird angenommen, dass der Stofftransport ausschließlich senkrecht zu den Seitenflächen der Plättchen erfolgt, und dass der effektive Diffusionskoeffizient  $D$  für beide Komponenten übereinstimmt und unabhängig von Konzentration und Mischungsverhältnis ist. Es wird im Folgenden der Zusatz „effektiv“ weglassen, da mit ihm in der Regel die Annahme verbunden ist, dass man es nicht mit einem „echten“ Diffusionskoeffizienten zu tun hat, und dass sich dieser noch genauer bestimmten ließe, falls grundlegendere Daten, wie die Diffusivität im freien Fluid und die entsprechenden Labyrinthfaktoren zur Verfügung ständen (was für Poren, die groß genug sind, durchaus richtig wäre). Vielmehr ist es aber so, dass bei Porengrößen im Nanometerbereich und Probengrößen von mehreren hundert Mikrometern die Konzentrationen in den Gleichungen (1) und (2) durchaus sinnvoll bestimmt sind, wenn sie auf ein Einheitsvolumen deutlich über der jeweiligen Porengröße bezogen werden.<sup>[12,26]</sup> Dies ermöglicht die Angabe eines echten (oft auch „intrinsisch“ genannten) Diffusionskoeffizienten, als wohldefinierte Größe. In Lit. [21] ist beschrieben, wie in genau diesem System in einer Reihe von mikroskopischen und makroskopischen Messungen miteinander wohlvereinbare Werte für die Diffusionskoeffizienten gemessen wurden, was das nanoporöse Glas zu einem Modellsystem für Konsistenzüberprüfungen bei Diffusionsmessungen gemacht hat. Aufgrund der ungeordnete Struktur des Materials war dagegen bestenfalls eine vernünftige Vorhersage von deren Größenordnung möglich.<sup>[21]</sup>

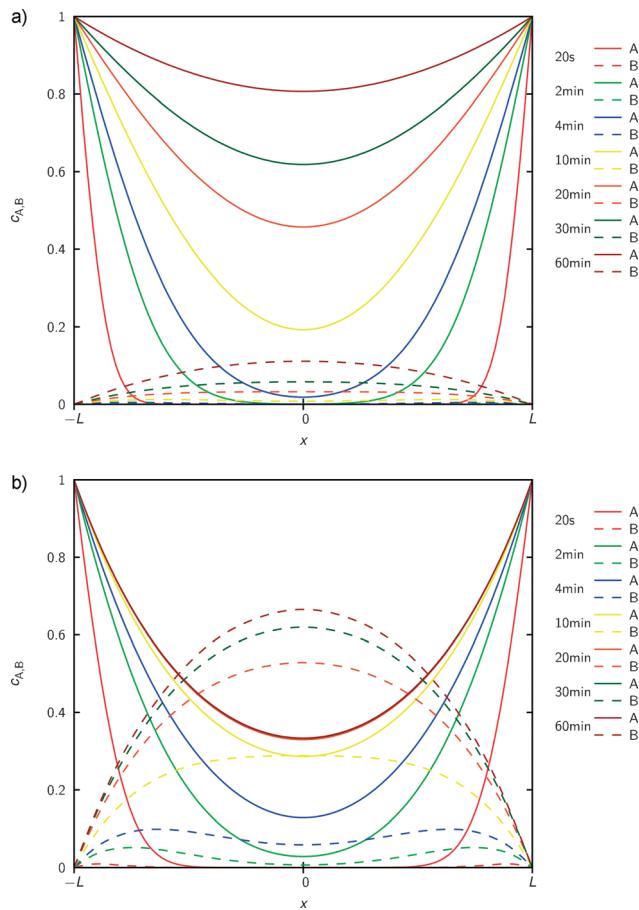
#### Die Anfangs- und Randbedingungen

$$c_A(x, t=0) = c_B(x, t=0) = 0 \quad (3)$$

$$c_A(x = \pm L, t) = 1, \quad c_B(x = \pm L, t) = 0 \quad (4)$$

spiegeln die experimentellen Bedingungen wider, bei denen sich ein anfangs leerer Katalysator [Gl. (3)] ab Zeitpunkt  $t=0$  in einer Benzolatmosphäre befindet, die die Randkonzentration des Benzols über den gesamten Verlauf konstant hält [Gl. (4)].  $L=0$  und  $x=\pm L$  stehen für die Positionen in der Plättchenmitte bzw. für die gegenüberliegenden Kanten. Abbildung 3 zeigt den kompletten örtlichen und zeitlichen Verlauf, wie er sich aus der analytischen Lösung [Gl. (S33), (S42)] für Gleichungen (1) und (2) mit den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die durch Anpassung aus den experimentellen Daten ermittelt wurden, ergibt. Die relevanten Ausschnitte aus den analytischen Lösungen sind auch in Abbildung 2 in Ergänzung zu den experimentellen Daten zu sehen.

Diffusionskoeffizient wie auch die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion können von der Molekülkonzentration abhängen.<sup>[8–12]</sup> Um die Messungen bei verschiedenen Temperaturen untereinander vergleichen zu können, wurde deshalb der angelegte Benzoldruck mit steigender Temperatur erhöht, um in allen Fällen eine Gleichgewichtskonzentration der Gastmoleküle zu erreichen, die in etwa der halben Gesamtbeladung entspricht (siehe SI für genauere Werte). Abbildung 4 zeigt in einer Arrhenius-Dar-



**Abbildung 3.** Vollständige Darstellung der Lösung der Diffusions-Reaktions-Gleichung für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (a: 26 °C; b: 75 °C). In Ergänzung zu Abbildung 2 ist der Verlauf der Konzentrationsprofile (durchgezogene Linien: Benzol (A), gestrichelte Linien: Cyclohexan (B)) hier für die komplette Breite ( $0 \leq x \leq 2L = 1800 \mu\text{m}$ ) des Katalysatorplättchens gezeigt.

stellung die Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten, die durch Anpassung von Gleichungen (1) und (4) an die in Experimenten aufgenommenen Profile ermittelt wurden. Die durchgezogenen Linien zeigen die beste Anpassung der Punkte an die Arrhenius-Abhängigkeiten

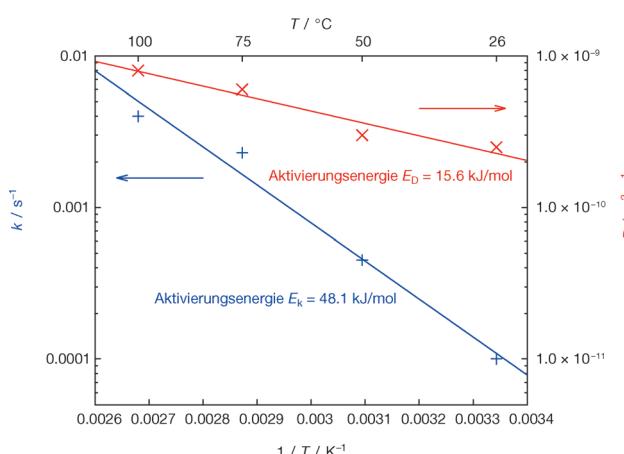
$$k = k_0 \exp(-E_k/RT) \quad (5)$$

und

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (6)$$

mit  $E_D = 15.6 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $E_k = 48.1 \pm 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Aktivierungsenergien der Diffusion bzw. Reaktion. Bei einer Aktivierungsenergie  $E_D$  deutlich unter der Adsorptionswärme von ca. 50  $\text{kJ mol}^{-1}$ <sup>[27]</sup> kann man annehmen, dass die Diffusion der Reaktant- und Produktmoleküle im Wesentlichen unbeeinflusst von Desorptionserscheinungen an Oberflächenplätzen erfolgt, wie sie z.B. in Lit. [28] beschrieben wurden.

Es zeigt sich, dass die gemessenen Orts-Zeit-Abhängigkeiten der Konzentrationsprofile hinreichend gut von der



**Abbildung 4.** Arrhenius-Darstellung von Geschwindigkeitskonstante und Diffusionskoeffizienten. Die gezeigten Werte stammen aus der Analyse der Konzentrationsprofile, die bei 26, 50, 75 und 100°C (Abbildungen 2, S7) aufgenommen wurden. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der Daten mit den Arrhenius-Gesetzen [Gl. (5) und (6)], wodurch die genannten Aktivierungsenergien bestimmt wurden.

Lösung der Diffusions-Reaktions-Gleichungen [Gl. (1) und (2)] beschrieben werden, sodass der anfänglich gewählte, vereinfachte Ansatz voll gerechtfertigt war.

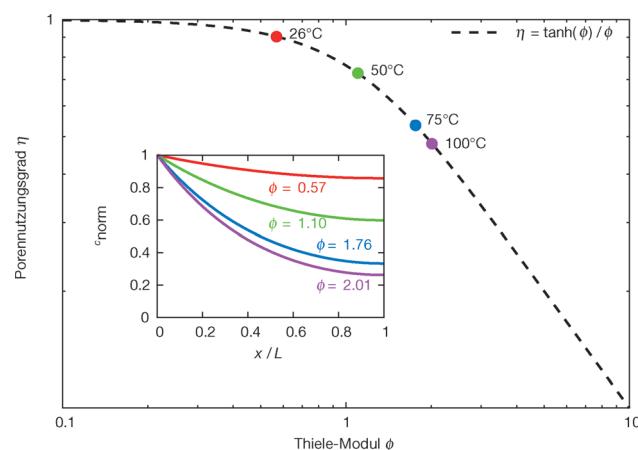
Allerdings kann angesichts dieser Vereinfachungen und der unvermeidbaren Materialmängel keine völlige Übereinstimmung erwartet werden. So bewirkt z.B. die Annahme konstanter Diffusionskoeffizienten bei den geringen Konzentrationen zu Beginn der Experimente im Vergleich zu den berechneten Profilen eine systematische Abweichung der Benzol-Konzentrationen zu kleineren Werten hin.

Bei Einzelkomponentensorption, wie sie zum Beginn unserer Experimente vorliegt, ist bekannt, dass Diffusionskoeffizienten, die mit der Beladung zunehmen, zu steileren Diffusionsfronten führen, als es mit konstanten Diffusionskoeffizienten der Fall wäre.<sup>[25,29]</sup> Zunahme mit wachsender Beladung ist eine bekannte Eigenschaft der Diffusionskoeffizienten von Gastmolekülen bei der Sorption an nanoporösen Materialien,<sup>[12]</sup> was insbesondere für das hier untersuchte Wirtssystem bestätigt wurde.<sup>[21]</sup> Darüber hinausgehende Unterschiede könnten auf die begrenzte örtliche Auflösung (Lit. [30] und SI) und Transportbehinderungen, die zusätzlich zum intrinsischen Diffusionswiderstand wirken,<sup>[19]</sup> zurückgeführt werden.

Auch beim Vergleich der Werte für den Diffusionskoeffizienten ( $2.5 \pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  bei Raumtemperatur) mit Daten aus der Literatur,<sup>[21]</sup> für die Cyclohexan im selben Material mit mikroskopischen und makroskopischen Messmethoden untersucht wurde ( $\approx 1 \dots 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ), zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

Auch der Wert von  $48.1 \pm 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Aktivierungsenergie, der aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante folgt, ist im Bereich der Literaturwerte für Hydrierungsreaktionen mit Nickelkatalysatoren.<sup>[23,24,31]</sup>

In Abbildung 5 werden die Ergebnisse unserer Untersuchung in der Darstellung der konventionellen Diffusions-



**Abbildung 5.** Porennutzungsgrade (Datenpunkte, sowie Fläche unter den Profilen des stationären Zustands im Einschub) als Funktion des Thiele-Moduls, ergänzt mit der vollständigen Darstellung von Gleichung (7).

Reaktions-Analyse präsentiert, indem der Porennutzungsgrad  $\eta$  für irreversible Reaktionen 1. Ordnung.

$$\eta = \frac{\tanh \phi_L}{\phi_L} \quad (7)$$

als Funktion des Thiele-Moduls  $\phi_L$

$$\phi_L = L \sqrt{k/D} \quad (8)$$

dargestellt wird.

Für diese Berechnungen nutzten wir die Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten aus Abbildung 4, welche wiederum aus der Analyse der Konzentrationsprofile stammen. Ebenfalls im Sinne der konventionellen Darstellung zeigt der Einschub in Abbildung 5 die Konzentrationsprofile des stationären Zustands. Diese Profile stimmen offensichtlich mit den durchgezogenen Linien für die längste Beobachtungszeit in Abbildung 2 (bzw. S7) überein. Der Porennutzungsgrad ist dabei nichts anderes als die Fläche unter diesen Profilen [Gl. (7) folgt aus der Integration des stationären Zustands von Gl. (S33)]. Zu sehen ist das bekannte Verhalten von Porennutzungsgraden, die mit steigender Temperatur abnehmen – entsprechend der im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten schnelleren Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten (Abbildung 4).

Microimaging ist in der Lage, sowohl die Endkonzentrationsprofile wie auch deren Entstehung aufzunehmen. Die charakteristischen Eigenschaften werden damit einer direkten Beobachtung unmittelbar zugänglich, dies betrifft insbesondere auch den bemerkenswerten Unterschied in den Geschwindigkeiten, mit denen sich die Profile von Reaktant und Produkt ihrer endgültigen Form annähern. Während in den transienten Profilen aus Abbildung 2 b für 75 °C nach 2 Minuten die Konzentrationen der Produktmoleküle noch nicht mehr als 10% ihrer Endwerte im stationären Zustand erreicht haben, sind die Reaktantkonzentrationen bereits nahe an Dreiviertel ihrer endgültigen Werte.

Transiente Konzentrationsprofile, wie sie aus dem Zusammenspiel von Diffusion und Reaktion in nanoporösen Materialien entstehen und bisher praktisch nur aus Illustrationen in Lehrbüchern bekannt waren,<sup>[11,12,25,32]</sup> werden hiermit direkt durch mikroskopische Beobachtung zugänglich, was einen neuen Weg zur Bestimmung intrinsischer Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten eröffnet. Diese neuen Möglichkeiten schließen die Bestimmung des Porennutzungsgrades – und zwar direkt aus der Messung der Verteilung von Reaktant- und Produktmolekülen im Katalysator – in sich ein.

Im Allgemeinen wurden Porennutzungsgrade bisher über Gleichungen (7) und (8) aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Variation geeigneter Parameter (meist der Partikelgröße) berechnet, wobei angenommen wird, dass alle anderen Parameter (insbesondere Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten) unbeeinflusst bleiben.<sup>[8–12]</sup> Mit der neuen Methode entfällt die Notwendigkeit solcher Annahmen, deren Richtigkeit im Allgemeinen ohnehin nur schwerlich mit absoluter Sicherheit zu belegen ist.<sup>[33]</sup> Auf der anderen Seite ist mit der Darstellung des Porennutzungsgrades als Funktion des Thiele-Moduls in Abbildung 5 zu sehen, dass der neue Weg der Analyse vollständig kompatibel ist zum wohletablierten Formalismus der Diffusions-Reaktions-Theorie.

Die Kombination aus Wirtsystem und Reaktion zur Demonstration der Realisierbarkeit und des Potentials der neuen Methode von In-situ-Messungen erfolgte nach den experimentellen Gegebenheiten, insbesondere entsprechend den Einschränkungen in Bezug auf Zeit- und Ortsauflösung und dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich. Diese Einschränkungen sind jedoch nicht prinzipieller Natur und werden sich im Verlauf der weiteren experimentellen und methodischen Entwicklung erheblich reduzieren. Mit Auflösungen im Bereich von Sekunden und wenigen Mikrometern und mit Reaktionstemperaturen bis zu einigen hundert Grad Celsius, als realistischer Perspektive, eröffnet das Microimaging vielversprechende Aussichten für die Anwendung in der Grundlagenforschung und bei der Entwicklung von Katalysatoren.

**Stichwörter:** Gläser · Heterogene Katalyse · Reaktionskinetik · Reaktionsmechanismen · Trägerkatalysatoren

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5060–5064  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5148–5153

- [1] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [2] S. Mitchell, N.-L. Michels, K. Kunze, J. Perez-Ramirez, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 825–831.
- [3] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- [4] a) J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530; b) J. Pérez-Ramírez, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 250–251; c) K. P. Möller, T. Bein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3689.
- [5] G. Wang, M. O. Coppens, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 2344–2351.
- [6] F. Jüttner, *Z. Phys. Chem.* **1909**, *65*, 595.

- [7] a) E. W. Thiele, *Ing. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 916–920; b) L. L. Hegedus, E. E. Petersen, *Catal. Rev.* **1974**, *9*, 245–266.
- [8] L. Riekert, *Adv. Catal.* **1970**, *21*, 281–322.
- [9] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Faraday Discuss.* **1981**, *72*, 317–330.
- [10] M. F. M. Post, J. van Amstel, H. W. Kouwenhoven in *Proc. Sixth Internat. Zeolite Conf.* (Hrsg.: D. Olson, A. Bisio), Butterworths, Guildford, **1984**.
- [11] N. Y. Chen, T. F. Degnan, C. M. Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites*, VCH, New York, **1994**.
- [12] J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [13] U. Hong, J. Kärger, B. Hunger, N. N. Feoktistova, S. P. Zhdanov, *J. Catal.* **1992**, *137*, 243–251.
- [14] a) *Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer* (Hrsg.: C. Bräuchle, D. C. Lamb, J. Michaelis), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4910–4943; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5008–5043.
- [15] E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4615–4625.
- [16] a) J. Kirstein, B. Platschek, C. Jung, R. Brown, T. Bein, C. Bräuchle, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 303–310; b) C. Jung, P. Schwaider, M. Dethlefsen, R. Köhn, J. Michaelis, C. Bräuchle, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 87–92; c) G. De Cremer, M. B. J. Roeffaers, E. Bartholomeeusen, K. F. Lin, P. Dedecker, P. P. Pescarmona, P. A. Jacobs, D. E. de Vos, J. Hofkens, B. F. Sels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 908–911; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 920–923; d) I. L. C. Buurmans, B. M. Weckhuysen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 873–886; e) L. Karwacki, M. H. F. Cox, D. A. M. de Winter, M. R. Drury, J. D. Meeldijk, E. Stavitski, W. Schmidt, M. Mertens, P. Cubillas, N. John, A. Chan, N. Kahn, S. R. Bare, M. Anderson, J. Kornatowski, B. M. Weckhuysen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 959–965.
- [17] F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis, R. Valiullin, D. Enke, J. Kärger, C. Bräuchle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1152–1155; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1178–1181.
- [18] a) J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. B. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7846–7849; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8010–8013; b) D. Tzoulaki, L. Heinke, W. Schmidt, U. Wilczok, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3954–3957; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4018–4021; c) D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Li, H. Lim, D. Olson, J. Caro, R. Krishna, C. Chmelik, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3525–3528; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3577–3580; d) C. Chmelik, J. Kärger, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4864–4884.
- [19] J. Kärger, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, H. Krautscheid, R. Krishna, J. Weitkamp, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 333–343.
- [20] a) F. Janowski, D. Enke in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 19–30.
- [21] C. Chmelik, D. Enke, P. Galvosas, O. C. Gobin, A. Jentys, H. Jobic, J. Kärger, C. Krause, J. Kullmann, J. A. Lercher, S. Naumov, D. M. Ruthven, T. Titze, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1130–1134.
- [22] a) J. B. Butt, J. P. Irving, *Nature* **1966**, *212*, 1039–1040; b) M. Ziolek, J. Catal. **2001**, *199*, 162–170; c) M. Chettibi, A.-G. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 163–169.
- [23] P. Marecot, E. Paraiso, J. M. Dumas, J. Barbier, *Appl. Catal.* **1991**, *74*, 261–272.
- [24] A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, M. Ziolek, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *188*, 85–95.
- [25] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- [26] J. Kärger, S. Vasenkov, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 195–206.

- [27] V. R. Choudhary, K. Mantri, *Langmuir* **2000**, *16*, 7031–7037.
- [28] F. C. Meunier, D. Verboekend, J.-P. Gilson, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *148*, 115–121.
- [29] P. Kortunov, L. Heinke, S. Vasenkov, C. Chmelik, D. B. Shah, J. Kärger, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23821–23828.
- [30] C. Chmelik, H. Bux, J. Caro, L. Heinke, F. Hibbe, T. Titze, J. Kärger, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 085902.
- [31] a) K. Yoon, *J. Catal.* **1983**, *82*, 457–468; b) B. Coughlan, M. A. Keane, *Zeolites* **1991**, *11*, 483–490.
- [32] a) R. Aris, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Clarendon Press, Oxford, **1975**; b) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Science Publications, Oxford, **2004**.
- [33] S. F. Garcia, P. B. Weisz, *J. Catal.* **1993**, *142*, 691–696.

Eingegangen am 25. September 2014,  
veränderte Fassung am 12. Januar 2015  
Online veröffentlicht am 26. Februar 2015

---