

组合多相催化研究进展*

王 华** 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘 要 本文对组合多相催化研究进展进行了较全面的综述,介绍了组合多相催化过程、样品库制备、库表征-高通量筛选技术及相应的微型组合反应器,并讨论了组合多相催化技术的发展趋势。

关键词 组合多相催化 高通量筛选 库制备 微型组合反应器

中图分类号: O 643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X (2003) 04-0256-08

Progress in Combinatorial Heterogeneous Catalysis

Wang Hua** Liu Zhongmin

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract The progress in combinatorial heterogeneous catalysis is reviewed comprehensively. The combinatorial heterogeneous catalysis process, library preparation, library characterization (high-throughput screening) and microchannel reactor are introduced. The trend of combinatorial heterogeneous catalysis is also discussed.

Key words combinatorial heterogeneous catalysis; high-throughput screening; library preparation; microchannel reactor

组合化学是近 20 年来发展起来的一种快速合成大量化合物的新方法。组合化学合成技术已经给传统的有机合成化学带来革命性的变化,是有机合成史上的又一次革命,因此被称为近年来科学上取得的重要成就之一。

组合方法的尝试并不是最近才出现的,1963 年 Merrifield^[1]就曾报道过固相多肽合成,这使他获得了 1984 年的诺贝尔化学奖。80 年代,随着 Furka^[2]对混合裂分法概念的引入和 Geysen^[3]、Houghten^[4]对固相合成编码方案的优化,组合的概念被大大地发展了。这些早期的工作为今天组合方法在制药学和农用化学方面的成功应用打下了基础。

组合法进入材料发展领域始于 Schultz 和 Xiang^[5]1995 年的实验,它使人们对组合法能否用于发现令人感兴趣的无机材料(或者是可以创造出的一系列超级材料)产生了好奇。他们的早期薄膜库,是由氧

化物前体或者是含有已知可以构成高温超导体的 7 种元素在内的铜酸盐形成的,这些样品通过热处理变成了晶体膜,就能观察到超导现象!这个尝试使人们将组合法的应用扩展到材料科学的很多方面,包括磁阻材料^[6]、磷光材料^[7-10]、铁电材料^[11,12]、半导体材料^[13]、催化剂^[14-18]和分子筛^[19,20]等。

组合法在药物筛选方面的成功经历不仅加速新药物的开发速度,而且使商业公司看到组合技术所孕育的巨大商机。为此,硅谷专门成立了组合化学公司-Symyx (已在纽约上市),从事工业新材料和组合技术仪器的开发;荷兰 Aventium 等公司也相继成立;Bell Lab、Kodak、General Electric、DuPont 等商业巨头也纷纷投身这一全新领域。商业资金的注入和专门设备的出现,更进一步促进了科研机构对组合技术研究的投入:与组合化学密切相关的杂志 *Molecular Diversity*、*Combinatorial Chemistry*、

收稿: 2002 年 6 月,收修改稿: 2002 年 7 月

* 中国科学院知识创新工程方向性项目(KGCX2-201-3)

** 通讯联系人 email: whua@dicp.ac.cn

Journal of Combinatorial Chemistry, Combinatorial Chemistry & HTS 等相继诞生; 关于组合化学的网站“[http://www. highthroughputexperimentation. com](http://www.highthroughputexperimentation.com)”、“[http://www. combichem. net](http://www.combichem.net)”、“[http://www. 5z. com/divinfo/](http://www.5z.com/divinfo/)”等也纷纷成立; CA 从 1994 年的第 120 卷设立“Combinatorial Library”主题索引; “CombiCat”已成为专有名词; *Science* 将组合技术列为 1998 年 10 大科技进步之一^[21]。组合技术对药物和材料科学的影响也引起了各国政府的重视: 美国国家标准与技术学会(NIST)成立了组合研究中心; 欧洲组建了组合科学学会; 荷兰经济事务部以

及日本工业促进会都对组合技术的发展密切关注。组合技术正在材料科学领域迎来全面发展的契机。

一、组合多相催化过程

组合技术应用于多相催化过程更是个全新的领域, 这从近年来召开的有关组合催化会议的数目上可见一斑。在 1998 年以前, 没有类似会议的记录, 但从 1999 年开始, 这类会议明显增多。如下表列出了近几年召开的一些比较主要的有关组合催化的学术会议。综述文章^[22-31]也对组合多相催化进展进行了评述。

表 最近召开的与组合催化相关的会议

Table Recent meetings where combinatorial catalysis was covered

| |
|---|
| Combinatorial Approaches for New Materials Discovery 1999 (San Jose, U SA), 2000 (San Diego, U SA), COMBIEurope (Frankfurt, Germany), 2001 (San Diego, U SA), 2002 (San Diego, U SA), organized by the Knowledge Foundation |
| Combinatorial Catalysis and Catalyst Optimization 1999 (Philadelphia, U SA), organized by the Catalyst Group |
| Combinatorial Chemistry: Beyond Pharmaceuticals 1998, Microscale Characterization for Materials Discovery 1999 (Newark, U SA), organized by the University of Delaware |
| Engineered Catalysis 1999 (New Orleans, U SA), organized by the Cambridge Healthtech Institute |
| Analytical Techniques in Combinatorial Chemistry 1999 (New Orleans, U SA), organized by the American Chemical Society |
| Combinatorial Methods for High Throughput Catalyst Design and Testing 1999 (Vilamoura, Portugal), organized by the University of Liverpool as a NATO Advanced Study Institute |
| Advanced Technology Program 1999 (San Jose, U SA), organized by the National Institute for Standards and Technology |
| Combinatorial Catalysis and High Throughput and Combinatorial Methods in Catalyst Preparation and Testing 2000 (Los Angeles, U SA), organized by the American Institute of Chemical Engineers |
| New Horizons for Accelerated Discoveries in the Chemical and Biological Sciences, Combinatorial Chemistry 2000 (London) |
| Fast Analytical Screening of Catalysts and Fast Catalyst Testing 2000 (Espoo, Finland) |
| Combinatorial Catalysis & Catalyst Optimization - CombiCat 2000 (Lisbon, Portugal) |
| CombiCat 2002 - Europe, A Focus on European Issues and Solutions in the Combinatorial/HTS Sciences (Lisbon, Portugal) |
| Combi/HTS in Catalysis and Materials 2002 (Houston, U SA) |

在把组合技术引入到多相催化领域之前, 新的催化剂的开发往往经历一个耗资巨大、周期漫长的过程。虽然人们对于催化理论方面的研究已取得一些进展, 却仍未能发展出用于预测材料组成、结构和催化功能相关的可靠理论^[32]。以至在大多数情况下, 不得不依靠经验和直觉的尝试来筛选和发现新的催化材料, 人们只能忍受这种“trial and error”的“炒菜式”研究过程。无疑, 这种开发过程效率低下, 已经成为严重制约催化剂、新催化材料和新催化过程开发的瓶颈。

组合技术的最大特点就是可以一次合成成百上千个目标化合物, 通过高通量筛选技术从含有成百上千个目标化合物或具有期望催化性能的组合催化剂库中筛选出具有最佳催化性能的催化剂。组合技术的引入, 不仅可以提高工作效率, 降低成本, 加速

新催化剂和新催化过程的开发, 而且, 由于催化材料的组成、结构和功能之间相互关系的不可预见性, 在组成渐变的组合样品库中, 由于结构突变而导致性能突变的催化材料用组合技术更容易被发现, 有助于对催化材料组成、结构与功能关系的理论研究。由于从样品库的制备到筛选都是在相同的条件下进行的, 增加了各样品间的可比性, 避免了传统方法操作误差的影响(组合多相催化流程图)。

在进行组合多相催化过程中, 首先要进行实验设计, 主要包括: (1) 确定合成的催化样品所要达到的性能; (2) 根据经验确定样品库的组成; (3) 设计库的制备和活化方法, 然后进行一级库的制备和表征(通过模型反应对样品库的催化性能进行考察)。由于大多数情况下, 在对样品库进行高通量筛选时并不能直接获得催化剂的活性和选择性的结果, 要实

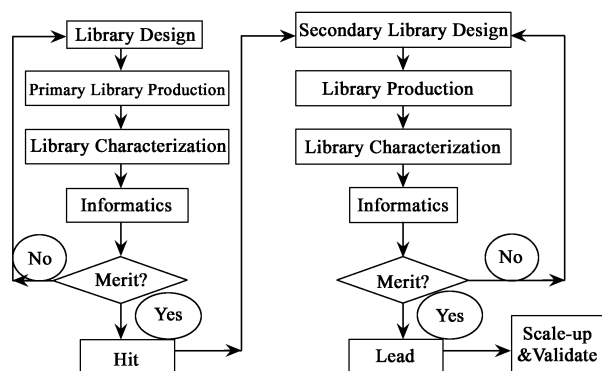


图 组合多相催化流程

Fig Combinatorial heterogeneous catalysis process flow

现测量数据的可视化, 必须对表征数据进行处理, 以把表征结果与催化剂催化性能关联起来, 达到筛选催化剂的目的。如果在所合成的库中没有所需求的催化剂, 则要重复以上过程, 重新进行样品库设计; 如果包含具有所期望催化性能的催化剂, 则将其定为候选物, 进行二级库的设计(主要是改变前体物质的量、组成、结构及反应条件)和制备, 通过模型反应对其进行表征和筛选, 经过数据处理, 如果没有样品达到所需求的催化性能, 则要重新设计二级库, 重复“制备-表征-数据处理”的过程, 直到获得令人满意的催化剂样品, 把此样品作为先导物, 利用传统催化剂制备和表征方法对其进行放大和确认, 从而最终获得可工业化的催化剂。

组合多相催化过程实际上是利用文献结果和积累的经验设计样品库, 把所需求的催化剂圈在一个很宽的范围, 然后利用组合合成技术和高通量筛选技术层层逼近目的催化剂, 并最终从成千上万样品中把它找出来。整个过程中, 库的设计是关键, 但对于有着丰富经验的科研人员来说, 要把所需的催化剂圈在很宽的范围并不十分困难。困难的是如何实现样品库的组合合成和高通量筛选。由于有机化合物的分子多样性靠合成中分子构建单元的排列变换来实现, 而无机催化材料的多样性是靠混合不同量的前体物质、改变组成和结构、变化反应条件来实现的, 因此广泛应用于组合有机合成中通用的仪器、设备及方法并不能直接应用于组合多相催化过程。微型化、自动化和平行化是实现组合催化的关键所在。

二、组合多相催化材料库的制备

催化材料的固态库制备可分为 3 类: 薄膜沉积

法、溶液微井法和水热合成法。

1. 薄膜沉积法

以气相沉积法为基础的催化材料薄膜库制备技术是一类重要的固态组合合成方法。它把薄膜沉积与遮蔽技术结合起来, 通过某种能源把原本为固态的前体化合物依次转化为气态物质, 利用光刻掩模或蒙片技术, 在惰性物质的表面不同区域内沉积不同组分和厚度的前体化合物薄膜, 形成一个分散的前体薄膜阵列, 然后对该薄膜阵列进行平行热处理, 就得到一个立体定位的催化材料组合库。

物理掩模溅射^[33]是较常用的薄膜库制备技术, 先在材料制备中取得成功^[5], 后应用于催化材料库的制备。Cong 等人^[16]在厚 1.5mm 的石英板(直径 75mm)上制备出 15 × 15 × 15 三角形包含 120 个不同催化剂组成的合金薄膜库(含有 Rh、Pd、Pt 3 种金属), 每个样品直径为 1.5mm, 厚度约为 100nm, 重量 2—4μg。沉积过程分为 10 步, 每步沉积 10nm 厚的金属, 整个过程大约需 1h。在 773K 下, H₂ 和 Ar 混合气(5% H₂, 95% Ar)中处理 2h 制成薄膜样品库。该薄膜库被应用于 CO 催化氧化反应中, 用质谱对 CO₂ 进行检测, 结果证实 3 种金属的催化活性与用传统方法制备的催化剂的结果^[35]一致。

其它用于薄膜沉积法的技术还有等离子体化学气相沉积^[36-38]、脉冲激光沉积技术^[39]、分子束外延技术^[40]及化学蒸气沉积^[41]等。

在多相催化反应中, 很少把金属直接用作催化材料, 更多地是把它们担载在某些多孔载体表面上, 这样的特点或多或少地限制了薄膜沉积法在催化材料组合制备领域的广泛应用。

2. 溶液微井法

相对于薄膜沉积法, 溶液微井法更符合多相催化的要求。它是把催化活性组分溶解在水溶液中, 按一定程序加入到惰性基片的微井中, 经干燥、焙烧等处理工艺, 形成催化材料样品库。共沉淀法、凝胶法和浸渍法是最常用的传统的制备多相催化剂的方法^[42], 而用组合方法也能达到与传统方法同样的效果, 这为以后催化剂的成功放大提供了基础。

(1) 共沉淀法

共沉淀法是借助于沉淀剂与两种以上金属盐溶液作用, 经共同沉淀后制得固体催化剂。1998 年 Reddington 等人^[43]在对甲醇燃料电池阳极催化剂的研究中, 利用喷墨打印技术^[44], 将 H₂PtCl₆ · H₂O、RuCl₃ · xH₂O、OsCl₃、K₂IrCl₆、RhCl₃ · 2.4H₂O 的水溶液作为“墨”按不同的浓度变化“喷”

在基片上制成含有 645 个电极元组合样品库, 优化出组成为 $Pt_{44}Ru_{41}Os_{10}Ir_5$ 的四元合金催化剂, 它在 60 和 400mV 过电位条件下的催化活性较之商业上使用的 $Pt_{50}Ru_{50}$ 合金催化剂高出近 40% 的电流密度。共沉淀法不仅应用于甲醇燃料电池电极材料库的组合制备, 而且也用于再生燃料电池电极制备中。Chen 等人^[47]将 Rh、Pt、Ru、Os、Ir 的盐溶液共沉淀制备出含有 715 种催化材料的电极库, 从中筛选出的组成为 $Pt_{45}Ru_{4}Ir_{0.5}$ 的三元合金催化剂表现出优越的双功能催化性能。

共沉淀法也被用来制备 Au/Co_3O_4 样品库用以催化 CO 氧化反应^[45]。Yamada 等人^[46]把 $Ni(NO_3)_2$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 的水溶液加入到 K_2CO_3 水溶液中, 共沉淀制得的 Ni-Fe 氧化物催化剂用来催化乙烯氧化脱氢反应。同样的反应也用来筛选由 Co、Cd、Fe、Ga、Ge、In、Mn、Mo、Ni、Nb、V、W、Zn 形成的催化材料库^[50]。

当然, 把混合的盐溶液在微井中蒸干也是制备催化材料库的一种方法。Su 等人^[51, 52]就用该方法合成出 V-Ti、V-W、V-Mo、V-Sn-W、V-Sn-Mo 体系用于催化萘的氧化反应。

(2) 凝胶法

凝胶法是另一种制备无定形微孔催化材料的方法。1998 年 Holzwarth 等人^[48]利用该方法合成出 37 种由 1%—10% Ir、Pt、Zn、V、Mn、Fe、Pd、Cr、Co、Ni、Rh、Cu、Ru 盐与硅溶胶和钛溶胶形成的催化材料库, 并通过己炔-1 的加氢反应对库进行筛选。他们实验中所用微井直径 1.5mm、深 0.6mm。次年, 该研究小组又报道了含有 Ag、Au、Bi、Co、Cu、Cr、Fe、In、Mo、Ni、Re、Rh、Sb、Ta、Te、V、W 的 33 种 Ti-Si-Zr 凝胶的催化材料库对丙烯氧化反应的催化^[49]。

Symyx 的研究小组用凝胶法合成出含有 66 个样品的 Mo-V-Nb-O 体系催化材料库, 用于催化乙烯氧化脱氢反应^[34]。随后, 他们又用凝胶法制备了由 V-Al-Nb、Cr-Al-Nb 体系构成的包括 144 个样品的催化材料库, 同样用乙烯氧化脱氢反应对样品库进行了筛选^[53]。

(3) 浸渍法

把载体浸泡于含有活性组分的溶液中的操作称为浸渍。1996 年 Moates 等人就报道了在 $\gamma-Al_2O_3$ 颗粒上浸渍 Ag、Bi、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Ir、Ni、Pd、Rh、Ti、V、Zn 等金属形成催化材料库^[54]。美国 California 大学的 Senkan 教授在 1999

年利用一套自动浸渍系统在 $\gamma-Al_2O_3$ 颗粒上负载不同量的 Pt-Pd-In 用以研究环己烷脱氢反应, 结果表明 $Pt_{0.8}Pd_{0.1}In_{0.1}$ 组成的催化剂上苯的产率最高^[17]。2000 年, Senkan 教授的研究小组又利用该套系统制备同样的催化体系样品库来催化丙烷还原 NO 反应^[55]。Senkan 教授的研究除催化剂组合制备外, 还包括微型反应器^[17, 56]及高通量筛选技术^[14], 这在下文将有详细介绍。

为了满足不同的反应要求及筛选技术, 不同类型的催化材料库被合成出来: Rh/MO_x (M = Sn、Ce、Si、Ti、W) 及 Fe/SiO₂^[46]; V、Mg、B、Mo、La、Mn、Fe、Ga 等在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的负载^[57]等。

3 水热合成法

水热合成是传统的合成分子筛的方法之一, 这种方法也被用于分子筛的组合合成。Akporiaye 及其助手们^[20]用特氟隆(杜邦公司生产的四氟乙烯聚合物)制造了一个多样品专用高压釜, 实现了在 200、100 个分子筛的平行合成。但在反应结束后须用手工方法将产物从反应器中取出, 而后采用传统的 X 射线衍射技术进行分析。马普研究所的 Maier 和 Klein 等人^[19]将该技术加以改进, 水热反应所需物料由原来的 500 μ l 减少至 2 μ l。在微型高压釜中平行合成 37 个样品, 其后样品直接用去离子水清洗, 烘干。通过焙烧将分子筛烧结在作为釜底的硅晶片上, 从而形成分子筛样品库, 最后用 X 射线衍射仪对样品库进行表征。

三、高通量筛选技术

当为药品研究所发展的方法应用于材料研究时, 却发现这种方法远不能承受研究的复杂性。新的候选药品(先导物)是用化学方法来测试的, 如气相色谱、核磁共振谱、质谱分析和增量生物活性等; 在很多情况下生物活性方法对于先导混合物的单一组分是合适的。另一方面, 先进的材料需要根据他们的性能来表征, 而对于特定的研究领域而言, 分析方法往往是特殊的。例如, 研制新的多相催化剂时, 对众多微量金属氧化物“样品”选择性和转化率的描述, 需要发展微型传感器对复杂的产物/反应物的体系进行采样分析。到目前, 还没有发展出具有普遍通用性的组合多相催化材料筛选技术, 虽然人们在这方面进行了很多尝试, 但这些技术只能应用于某些反应, 都有一定的局限性。

现有的高通量筛选 (high-throughput screening, HTS) 技术大致可以分为两种: 一种是利用光学

方法,对特定的反应或分子产生信号,实现催化材料样品库的原位筛选,由于给出的是各种信号,只能间接地判断催化剂活性和/或选择性,因此适用于一级库的快速筛选;另一种是“常规”方法,把反应后的混合物料从催化剂表面导入常规检测器(如质谱、色谱等),可以直接计算出反应活性和选择性,一般用于二级库的筛选。

1 光学方法

(1) 红外温度记录技术

在众多的 HTS 技术中红外温度记录技术是比较简单、应用广泛的方法。最早把该技术应用于多相催化反应的是 Pawlicki 及其同事^[48],9 年后,该技术才被用于组合催化材料的筛选^[54]。随后 Maier 教授及其同事^[15]改进了该技术,并用己炔-1 加氢作为模型反应对该方法进行验证,使其成为一种有效的高通量筛选技术。

可见光成像是通过物体对光的反射实现的,因此需要外在光源;红外成像则不同,它是靠物体本身发射的红外光成像的。在把模型反应用于样品库筛选时,由于样品库上不同位置催化材料组成不同,其对模型反应的催化能力不同,反应放热也不同,导致催化材料表面温度的变化,用对温度非常敏感的红外照相技术把催化材料表面温度变化记录下来,并用空白成像进行修正,从而达到筛选催化材料的目的。这种技术还可以用于液相反应催化剂的筛选过程中,如 Reetz 教授对反应对映选择性的筛选^[60]; Taylor^[61]利用红外热成像技术对载有 3 000 多个潜在催化剂的聚合物球珠进行筛选,从中发现两个有机化合物可作为亲核酰化的有效催化剂。

红外温度记录技术虽然能准确、可靠地检测到 0.1K 的温度变化,但对于每个样品只有几 mg 甚至 μg 级的样品库,反应过程中的能量变化所引起的催化材料表面温度变化有多大是值得商榷的。文献中利用该技术进行催化材料筛选的模型反应都是热效应较大的氧化或加氢反应。而且,红外成像所反映的只是催化材料的活性,反应选择性则没法检测,因此该技术只适用于大规模样品库的初选(一级样品库的筛选)。

(2) 共振强化多光子离子化技术 (REMPI)

加州大学洛杉矶分校化学工程教授 Senkan 的共振强化多光子离子化技术 (resonance-enhanced multiphoton ionization) 可用于组合多相催化材料库筛选中气相物种的检测^[14,17]。该技术利用紫外激光原位对反应产物进行有选择地离子化,然后利用

置于样品邻近的微电极收集产物离子化所释放出的光子或电子,通过电信号的不同判断产物生成量的变化,从而达到催化剂筛选的目的。这种方法对于多原子分子可以实现原位检测,选择性地离子化目标分子,可以利用激光频率的不同实现对多个产物的检测而且具有非常高的灵敏性。但是,该技术的缺点与其优点一样鲜明:首先,很多分子的 REMPI 特征要事先通过别的手段加以确定;其次,如果在选定波长内其它分子对紫外也有吸收,这势必影响 REMPI 检测的准确性;再次,对于具有高离子势 (IP) 或不能离子化的分子(如甲醇、乙醇)则不能用该方法检测;最后,设备上较大的投资也限制了该技术的推广和使用。

(3) 激光诱导荧光成像技术 (LIFI)

Su 等人^[51,52]利用 LIFI (laser-induced fluorescence imaging) 技术来筛选萘选择氧化催化剂。其原理与 REMPI 很相似,利用激光使目标分子激发,产生荧光信号来实现催化剂的筛选。在 Su 的实验中,488nm 波长激光只激发萘醌,而不激发萘及主要副产物邻苯二甲酸酐,而且荧光信号与萘醌生成量呈线性关系,因此该技术可以很好地用于该催化剂筛选过程。缺点也是非常明显的:并不是所有的分子都可以产生荧光;非目标分子对荧光的吸收;激光器昂贵的价格都限制了该技术的广泛使用。

利用荧光指示剂^[43,62]也可以实现高通量筛选。

(4) 其它光学方法

除以上三种较常用的光学方法外,还有一些技术被用于组合多相催化材料的筛选。Symyx 的 Cong 等人^[34]利用光热偏转光谱 (PTD)^[63]来筛选脱氢催化剂,在乙烷脱氢反应中,痕量的乙烯被检测出来,证明该方法具有高的灵敏性。颜色指示剂法^[64,65]则可用于筛选包含“ $\text{C}=\text{C}$ ”或“ $\text{C}=\text{N}$ ”官能团的催化反应。

2 “常规”方法

所谓“常规”方法是指利用传统的分析手段,如色谱、质谱、核磁共振谱等加以新的技术和方法实现组合多相催化材料的高通量筛选。

(1) 质谱法

质谱法是比较成熟而被广泛采用的 HTS 技术。Symyx 的 Cong 及其同事^[16]采用扫描质谱对由 Pd、Pt、Rh 组成的含有 120 个组分的合金库进行筛选。在对某一催化剂进行评价时,先用 CO_2 激光将其加热到一定温度,然后通过一个双层同心导气管将反应气输送到催化剂表面,反应后的气体通过双层同

心导气管的内管转移到质谱进行分析。可以通过催化剂“芯片”平台的移动使另一个催化剂移至探针下方。Orschel 和 Maier 教授发明了一种类似的方法^[49], 在他们的设计中, 移动的是包含进气、出气两根毛细管的探针。两种方法都只能检测催化材料的初始活性, 对于需要较长稳定期的反应则无能为力。

Zech 及其同事^[29, 66, 67]的在线质谱技术则是通过在组合反应器的出口端探针的移动实现对样品库的循环检测的。在对某一催化剂进行检测时, 其它催化剂表面上仍然有反应气体通过, 保证所有催化剂样品一直处于相同的催化氛围, 这样可以对所有样品进行随时检测, 解决了前两种设计只能检测初始活性的问题。

质谱法和其它方法联合使用^[53]拓宽了质谱法的应用范围。

(2) 其它“常规”方法

Reetz 等人建立的色谱法可用于给定催化反应的对映选择性的高通量筛选, 利用两套色谱与相应软件组成的设备, 可以实现每天检测 700 个样品^[68]。X 射线衍射法则可用于分子筛样品库的高通量筛选^[19, 20]。⁵¹V-NMR 则用于杂多酸的筛选^[18]。而气体传感器系统也在某些方面得以应用^[46]。傅立叶变换红外 (FTIR) (由于它是常规的化学分析手段, 因此被划分在“常规方法”中) 也被用于固态催化材料的筛选^[69-71]。

四、微型组合反应器

为满足不同的反应要求, 不仅需要不同的库制备技术和 HTS 技术, 而且需要相应的反应器。按其性状可分为釜式反应器和列管反应器两种。

1. 釜式反应器

釜式反应器是为满足液相高压反应而设计的。Desrosiers 等人^[58]所使用的组合釜式反应器包含 96 个微型釜, 催化剂样品库在釜内原位制备, 采用 Teflon 表面的硅胶垫密封, 可以加热到 200 , 最高使用压力可达 6.0 MPa。该设计类似于组合合成分子筛时所用的反应釜 (见第二部分第三节: 水热合成法)。其缺点是不能对每个反应单独控温, 不能间歇采样, 不利于对反应深度的监控。多个微型釜的并联设计^[29, 59]解决了这一问题。该设计中 15 个 45ml 釜被排列成 3 排, 每排可以单独加热, 使用温度在 25—300 间, 最高使用压力达 11.7 MPa。

2. 列管反应器

Senkan 教授设计的列管反应器^[17, 56]是在无孔

硅陶瓷板上刻有多个宽 1mm 深 1mm 长 20mm 的凹槽, 每个凹槽错落地刻上直径 3mm 深 2mm 的微井, 催化剂薄片 (直径 3mm, 高 1mm) 置于微井内, 用另一块硅陶瓷板密封。反应时, 气体物料从凹槽一端进入, 在另一端进行检测。与溶液微井法制备样品库技术以及在线质谱检测手段联合使用形成了一整套组合多相催化技术^[55]。

相比于 Senkan 的设计, Schüh 教授的反应器^[45]更接近于传统的单管反应器。在铜块上钻有 16 个圆孔 (直径 6mm), 在每个圆孔底部钻有直径 1mm 细孔, 反应时装有催化剂的反应管置于 6mm 粗的圆孔内, 并与铜反应器隔离, 反应后的气体通过 1mm 细孔后可用 IR、GC、MS 等分析方法进行检测。

Zech 等人设计的与在线质谱配合使用的反应器则是由刻有凹槽的金属板叠放在一起组成的, 已被用于一些组合催化反应过程中^[29, 66, 67]。

五、结束语

多相催化在国民经济中占有重要地位。每种新催化剂和催化工艺的研制成功都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革, 生产成本可以大幅度降低, 并为改善人类生存环境提供一系列新产品和新材料。尽管人们对一些催化过程有所认识, 但直到目前, 对催化本质的认识还远远不能用于指导新催化剂的开发过程。因此, 一个实际可用的工业催化剂的开发, 依然被认为是一种“技艺”。换句话说, 人们开发一种催化剂更多地依赖于经验和运气, 而不是所掌握的催化理论。这种“炒菜”式的开发新催化剂的方法尽管在很多重大工业催化剂的开发中获得了成功, 但其效率的低下是可想而知的。在催化剂和催化新工艺的开发过程中存在这样的矛盾: 一方面, 工业生产需要大量的催化新材料和新催化过程, 以满足人类不断增长的物质需求; 另一方面, 现有的催化新材料的开发方法和速度远远落后于人类的需求。寻求和掌握一种高效的制备和筛选催化剂的手段是目前开发新的可用催化剂的最有效途径。组合技术就在这样的背景下应运而生的。

组合技术用于多相催化材料的制备和筛选只是近几年的事, 虽然还没有取得像在药物筛选领域那样的成功, 但利用组合技术发现令人振奋的新催化材料以及开发新催化过程只是迟早的事。可以预见, 在不久的将来, 组合技术会像在药物开发实验室一

样,成为有效的、常规的、标准的新催化剂的研发工具。

在催化材料库的制备和筛选过程中,虽然已经使用了一些机器人之类的自动化设备,但这些设备功能比较单一,只能满足某一方面的要求,还不具备高的通用性。因此对于我国从事催化剂及催化过程开发的科研人员来说,这是个很好的加入组合多相催化研究领域的契机,不仅在形成拥有自主知识产权的仪器设备研究方面有很大的发展空间,而且可以使我国在组合多相催化领域拥有一席之地,促进我国催化材料的发展,以战胜 21 世纪材料设计领域所面临的挑战。

参 考 文 献

- [1] Merrifield R B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85: 2149—2154
- [2] Furka A, Sebestyen F, A sgedom M, et al *Abstr. 14th Int Congr Biochem. Prague, Czechoslovakia 1988*, 5: 47
- [3] Geysen H M, Meloen R H, Barteling S J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1984, 81: 3998—4002
- [4] Houghten R A. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1985, 82: 5131—5135
- [5] Xiang X D, Sun X, Brice O G, et al *Science*, 1995, 268: 1738—1740
- [6] Brice O G, Chang H, Sun X, et al *Science*, 1995, 270: 273—275
- [7] Danielson E, Golden J H, McFarland E W, et al *Nature*, 1997, 389: 944—948
- [8] Wang J, Yoo Y, Gao C, et al *Science*, 1998, 279: 1712—1714
- [9] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al *Science*, 1998, 279: 837—839
- [10] Sun X D, Xiang X D. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 525—527
- [11] Takeuchi I, Chang H, Gao C, et al *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 894—896
- [12] Chang H, Gao C, Takeuchi I, et al *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2185—2187
- [13] van Dover R B, Schneemeyer L F, Fleming R M. *Nature*, 1998, 392: 162—164
- [14] Senkan S M. *Nature*, 1998, 394: 350—353
- [15] Holzwarth A, Schmidt H W, Maier W F. *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 2644—2647
- [16] Cong P, Doolen R D, Fan Q, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 484—488
- [17] Senkan S M, Ozturk S. *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 791—795
- [18] Hill C L, Gall R D. *J. Mol Catal A*, 1996, 114: 103—111
- [19] Klein J, Lehmann C W, Schmidt H W, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 3369—3372
- [20] Akporiaye D E, Dahl I M, Karlsson A, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 609—611
- [21] *Science*, 1998, 282: 2156—2161
- [22] Schlögl R. *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 2333—2336
- [23] Hagemeyer A, Jandeleit B, Liu Y, et al *Appl Catal A*, 2001, 221: 23—43
- [24] Liu D R, Schultz P G. *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 37—54
- [25] Maier W F. *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 1216—1218
- [26] Bein T. *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 323—326
- [27] Jandeleit B, Schaefer D J, Powers T S, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 2495—2532
- [28] Kagan H B. *J. Organomet Chem.*, 1998, 567: 3—6
- [29] Claus P H, Nicke D, Zech T. *Catal Today*, 2001, 67: 319—339
- [30] Holzwarth A, Denton P, Zanthoff H, et al *Catal Today*, 2001, 67: 309—318
- [31] Senkan S. *Angew. Chem. Int Ed*, 2001, 40: 313—329
- [32] Disalvo F J. *Science*, 1990, 247: 649—655
- [33] Hanak J. *J. Mater. Sci.*, 1970, 5: 964
- [34] Cong P, Dehestani A, Doolen R, et al *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 11077—11080
- [35] Szanyi J, Goodman D W. *J. Catal.*, 1994, 145: 508—515
- [36] Xiang X D. *Chem. & Ind.*, 1998, 19: 800—802
- [37] Kizling M B, Järås S G. *Appl Catal A*, 1996, 147: 1—21
- [38] Vissokov G P, Pirgov P S. *Appl Catal A*, 1998, 168: 229—233
- [39] Russo R E, Mao X L, Perry D L. *Chemtech*, 1994, 24 (12): 14—17
- [40] Kim Y J, Gao K, Chambers S A. *Surf. Sci.*, 1997, 371: 358—370
- [41] Miyao T, Shishikura I, Matsuoka M, et al *Chem. Lett*, 1996, 7: 561—562
- [42] Schwarz J A, Contescu C, Contescu A. *Chem. Rev.*, 1995, 95(3): 477—510
- [43] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, et al *Science*, 1998, 280: 1735—1737
- [44] Sun X D, Wang K A, Yoo Y, et al *Adv. Mater.*, 1997, 9(13): 1046—1049
- [45] Hoffmann C, Wolf A, Schüh F. *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 2800—2803
- [46] Yamada Y, Ueda A, Zhao Z, et al *Catal Today*, 2001, 67: 379—387
- [47] Chen G, Delafuente D A, Sarangapani S, et al *Catal Today*, 2001, 67: 341—355
- [48] Pawlicki P C, Schmitz R A. *Chem. Eng. Prog.*, 1987, 83 (2): 40—45

- [49] Orschel M, Klein J, Schmidt H W, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 2791—2794
- [50] Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Today*, 2000, 62: 91—99
- [51] Su H, Yeung E S J. *Am. Chem. Soc*, 2000, 122: 7422—7423
- [52] Su H, Hou Y, Houk R S, et al *Anal Chem.*, 2001, 73 (18): 4434—4440
- [53] Liu Y, Cong P, Doolen R D, et al *Catal Today*, 2000, 61: 87—92
- [54] Moates F C, Somani M, Annamalai J, et al *Ind Eng Chem. Res*, 1996, 35(12): 4801—4803
- [55] Krantz K, Ozturk S, Senkan S. *Catal Today*, 2000, 62: 281—289
- [56] Senkan S, Krantz K, Ozturk S, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1999, 38: 2794—2799
- [57] Buyevskaya O V, Brückner A, Kondratenko E V, et al *Catal Today*, 2001, 67: 369—378
- [58] Desrosiers P, Guram A, Hagemeyer A, et al *Catal Today*, 2001, 67: 397—402
- [59] Lucas M, Claus P. *Chem. Eng Tech*, 2001, 73: 252—257
- [60] Reetz M T, Becker M H, Kühling K M, et al *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 2647—2650
- [61] Taylor S J, Morken J P. *Science*, 1998, 280: 267—270
- [62] Copeland G T, Miller S J. *J. Am. Chem. Soc*, 1999, 121: 4306—4307
- [63] Fournier D, Boccaro A C, Amer N M, et al *Appl Phys Lett*, 1980, 37: 519—521
- [64] Cooper A C, McAlexander L H, Lee D H, et al *J. Am. Chem. Soc*, 1998, 120: 9971—9972
- [65] Crabtree R H. *Chemtech*, 1999, 29(4): 21—26
- [66] Zech T, Lohf A, Golbig K, et al *Third International Conference on Microreaction Technology (poster presentation)*. Frankfurt/Main, Germany, 1999
- [67] Zech T, Lohf A, Golbig K, et al *Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology*. Berlin: Springer, 2000 260—266
- [68] Reetz M T, Kühling K M, Wilensek S, et al *Catal Today*, 2001, 67: 389—396
- [69] Haap W J, Walk T B, Jung G. *Angew. Chem. Int Ed*, 1998, 37: 3311—3314
- [70] Snively C M, Oskarsdottir G, Lauterbach J. *J. Comb. Chem.*, 2000, 2(3): 243—245
- [71] Snively C M, Oskarsdottir G, Lauterbach J. *Catal Today*, 2001, 67: 357—368