



Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin



Modifiziertes Zirconiumdioxid – ein interessanter Katalysator für die Alkanisomerisierung

Friederike Jentoft

Humboldt-Universität zu Berlin
20. Oktober 2004



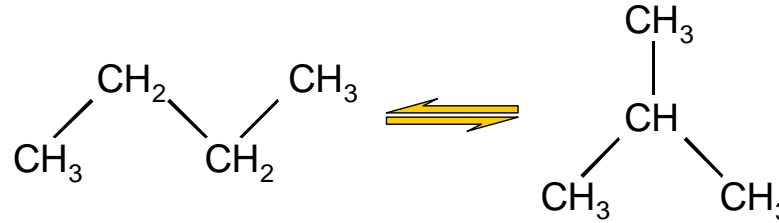
Gliederung



1. Einführung
2. Katalysatorsynthese
Calcinierung
3. Probenvorbereitung
Mörsern, Mahlen, Pressen
4. Charakterisierung: Rolle der Promotoren
Wechselwirkung von Fe und Mn mit ZrO_2
5. In situ-Untersuchungen: Reaktionsmechanismus
Diffuse-Reflexions-UV-vis-Spektroskopie (DR-UV-vis)
Diffuse-Reflexions-Infrarotspektroskopie (DRIFTS)
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)



Einführung: Alkanisomerisierung



Gleichgewicht bei 300 K: 71 % Isobutan
Säurekatalyse

Bekannte Katalysatoren

- ❖ Pt/ AlCl_3 - Al_2O_3 : 393-453 K, aber Probleme mit Cl und H_2O
- ❖ Pt/Zeolith: 533 K, ungünstiges Gleichgewicht

Neuer Katalysator

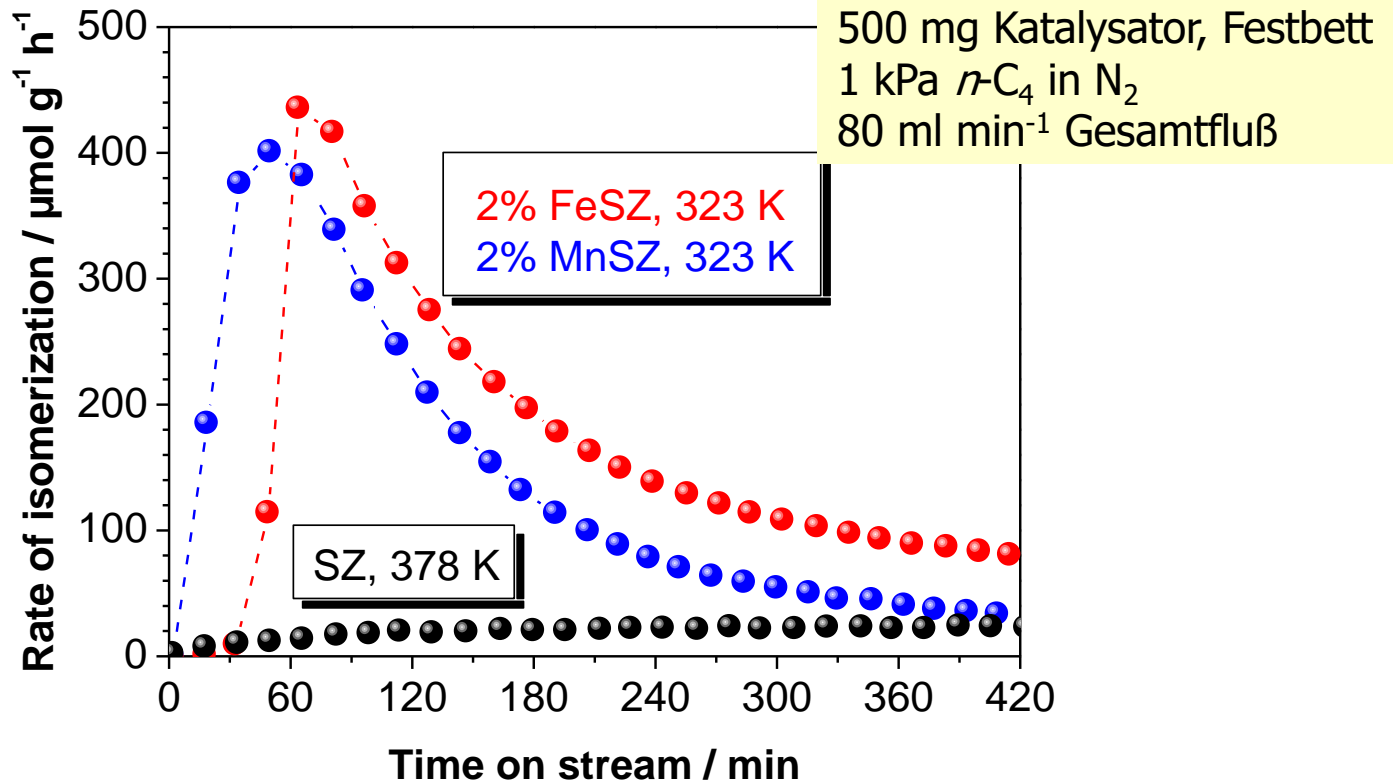
- ❖ Pt/sulfatiertes ZrO_2 : 353 K

Holm, Bailey 1962, US Patent 3,032,599

Hino, Arata, JACS 1979 & Chem. Comm. 1980



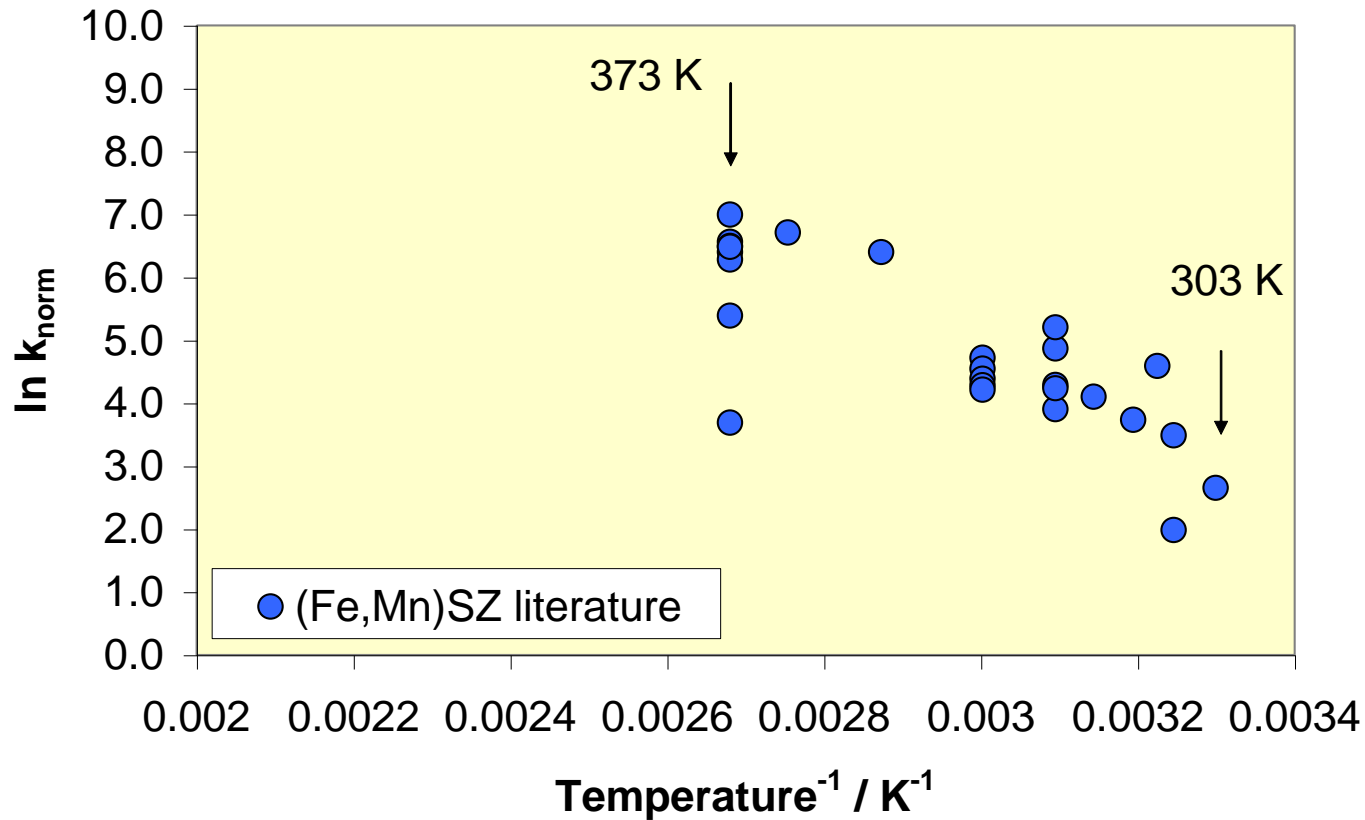
Promotierung von sulfatiertem Zirconiumdioxid



- ❖ Fe und Mn (und andere Übergangsmetallkationen) sind Promotoren
Hollstein et al., US Patent 4,918,041 1990; Hsu et al., Chem. Comm. 1992;
Lange et al., Catal. Lett. 1996
- ❖ gleiche Nebenprodukte mit/ohne Promotoren: Propan und Pentane



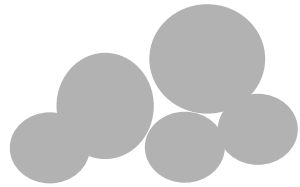
Reproduzierbarkeit der Synthese / Aktivität



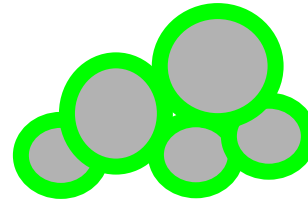
- ❖ Arrhenius-Darstellung
- ❖ Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur
- ❖ berechnet unter Annahme 1. Ordnung in *n*-Butan



2. Katalysatorsynthese



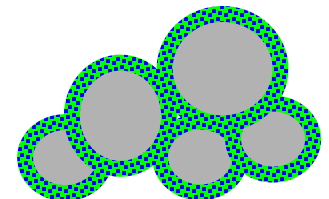
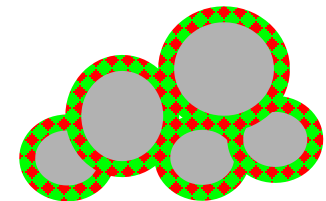
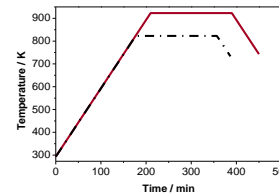
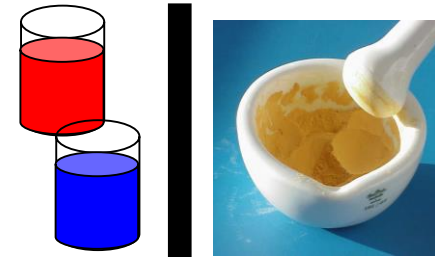
Sulfatierung



Herstellung
Zirconium-
(oxy)hydroxid

MEL Chemicals XZO 682/01
"ZrO₂*2.5 H₂O", (NH₄)₂SO₄
röntgenamorph

"Incipient Wetness"
Fe(III), Mn(II) Nitrate



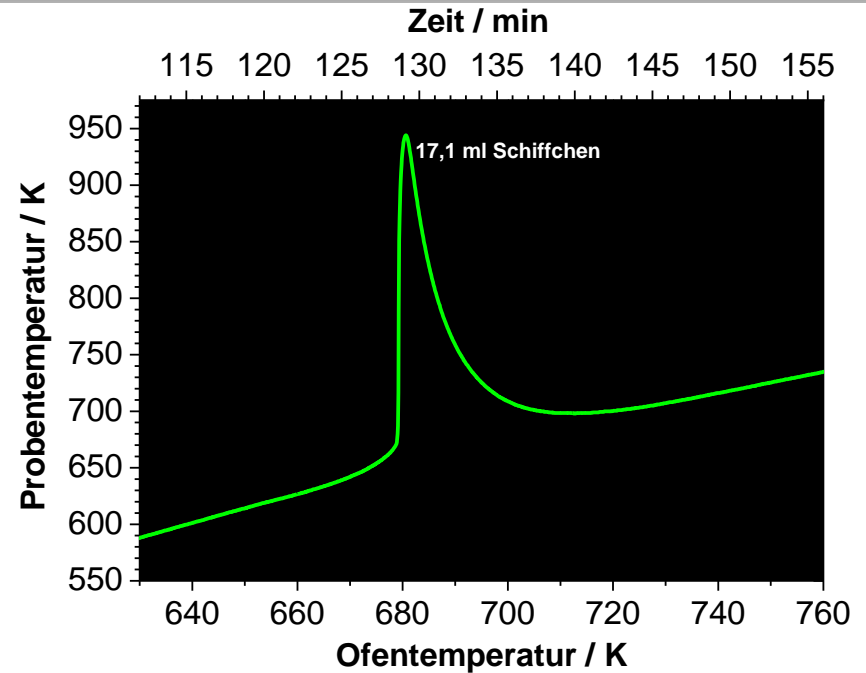
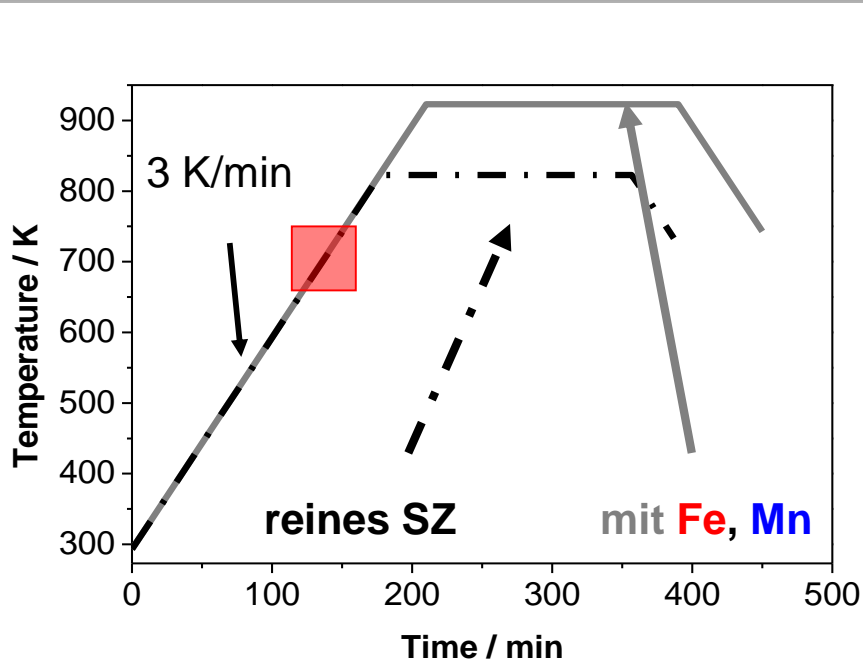
"SZ", "FeSZ", "MnSZ"
nominaler Promotorgehalt in
Gew.% Metall 0.5 – 5.0



Calcinierung 923 K
(SZ 823 K)



Calcinierung



Vorgänge während Calcinierung

- ❖ Wasserverlust
- ❖ Zersetzung von NO_3^- und NH_4^+
- ❖ Kristallisation / Sintern von ZrO_2

Wärmetönung??

Reines Zirconiumhydroxid

- ❖ schnelles Überhitzen (bis 40-50 K/s)
- ❖ Überschießen um bis zu 300 K

Wärmetönung!!!!



Die Glimmerscheinung



H a n d b u c h
der
theoretischen Chemie

zum Behuf seiner Vorlesungen entworfen

von

Leopold Gmelin

Doctor der Medicin und Chirurgie; außerordentl. Professor
der Chemie auf der Universität zu Heidelberg.

Zweiter Band

welcher die Lehre von den unorganischen Verbindun-
gen der Metalle enthält.

Frankfurt am Main,
in Commission bei Franz Varrentrapp.

1 8 1 7.



Leopold Gmelin

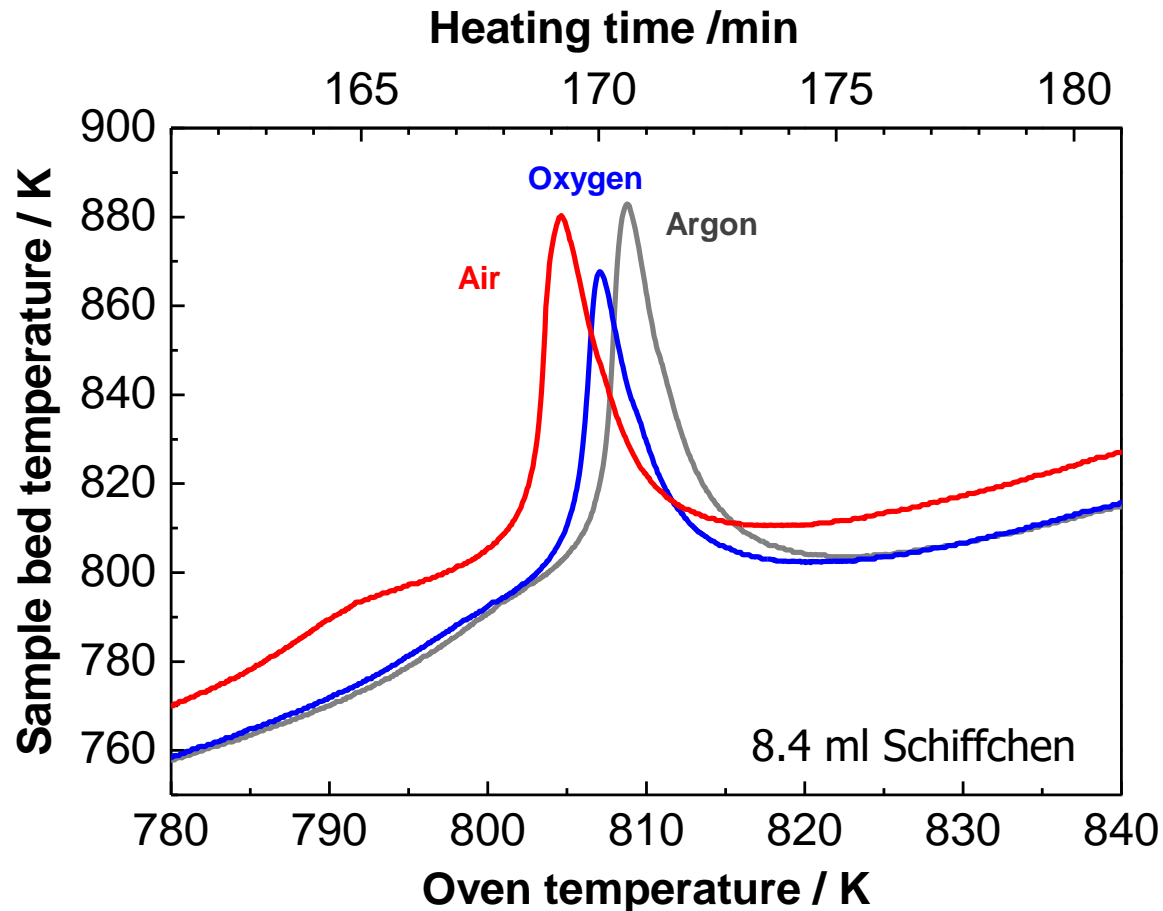
Zirkonerde und Wasser.

Zirkonerdehydrat.

Wird erhalten durch Niederschlagen der Zirkonerde aus einer wässrigen Auflösung durch ein reines Alkali. Gelbliche, durchscheinende, gummiähnliche Masse; enthält nach Klaproth ungefähr $\frac{1}{3}$, nach Davy mehr als $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts an Wasser. Das Hydrat verliert in der Hitze sein Wasser, und zeigt dabei nach Davy ein Erglimmen.



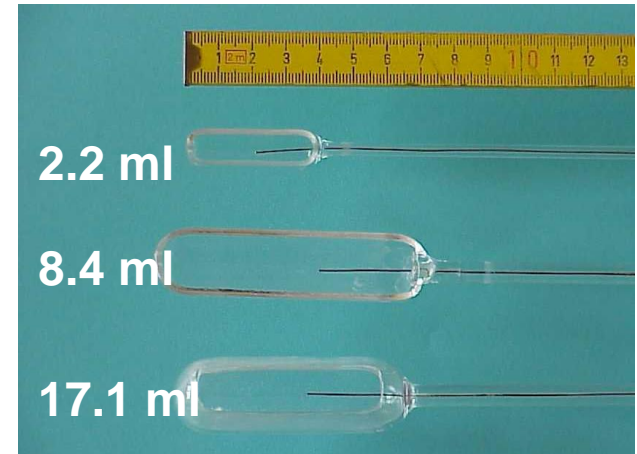
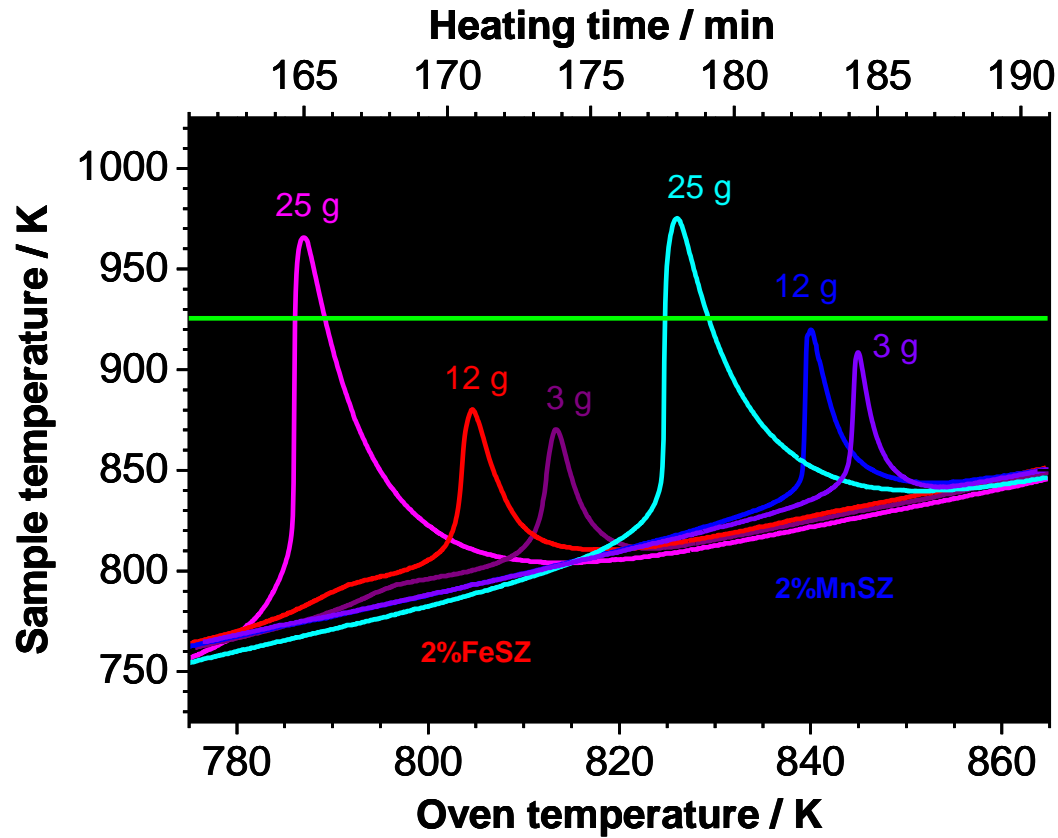
Einfluß der Atmosphäre: 2%FeSZ



- ❖ Atmosphäre beeinflusst Überhitzung wenig, kein Verbrennungsprozeß



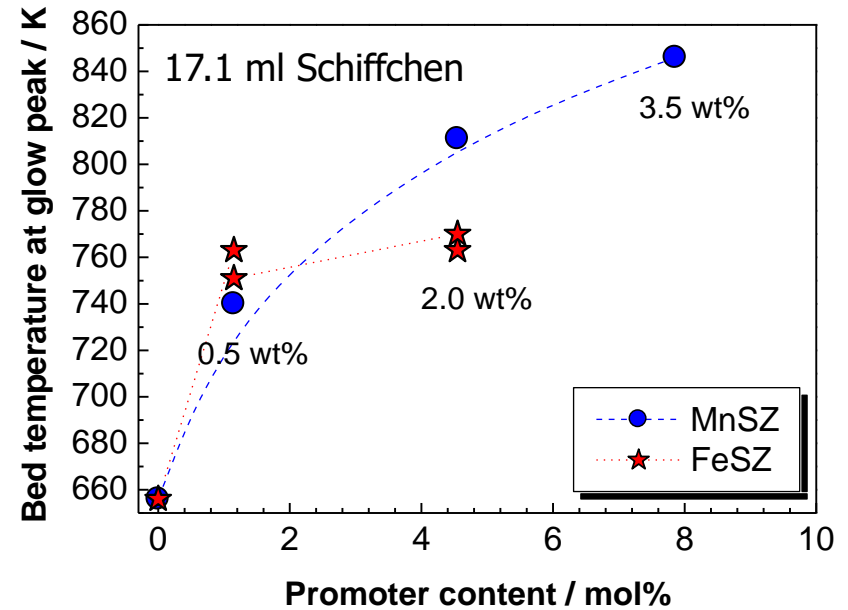
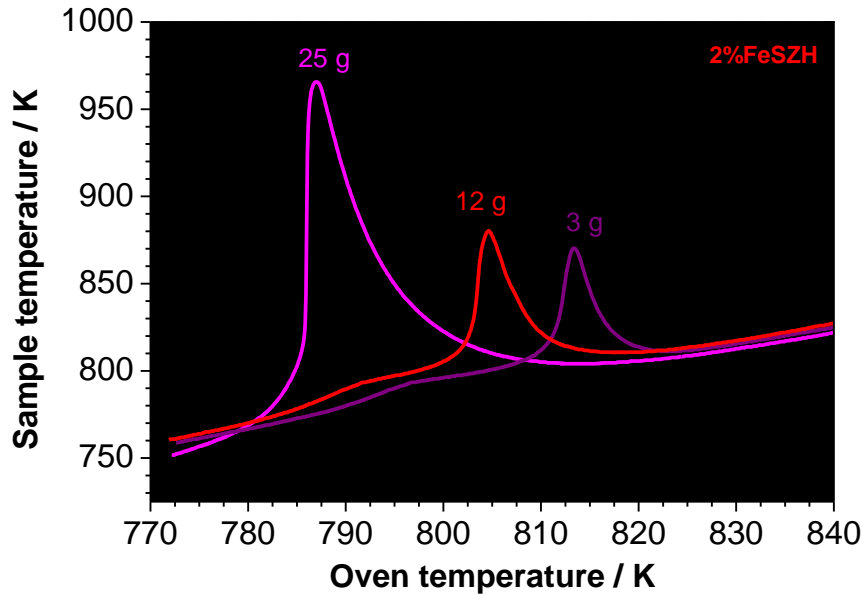
Einfluß calcinierte Menge: MnSZ und FeSZ



- ❖ Promotoren: Einfluß auf Calciniierungschemie, Fe anders als Mn
- ❖ starke Abhängigkeit von der Ansatzgröße



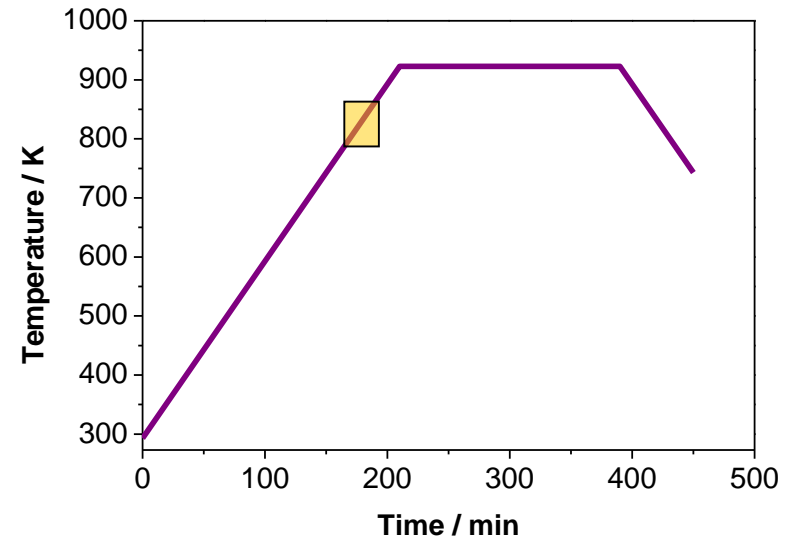
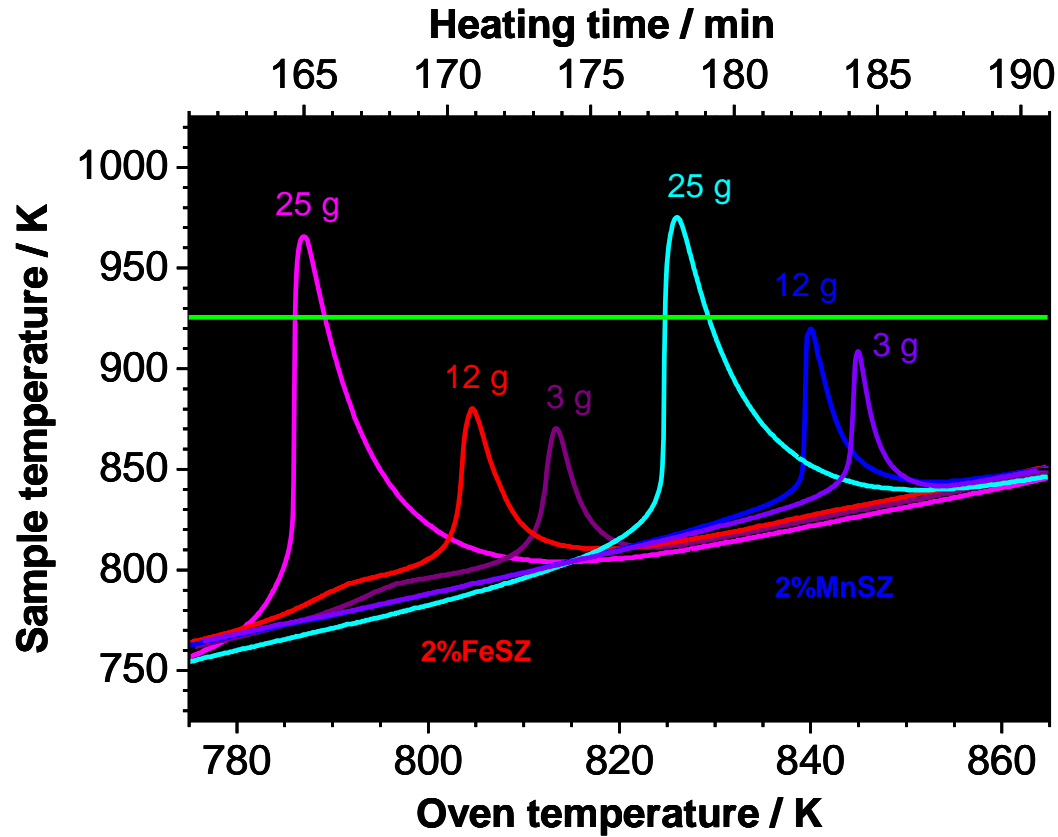
Effekt während Calcinierung: Fe vs. Mn



- ❖ Fe-haltige Proben zeigen "Vorglimmen"
 - ❖ Einfluß Fe-Konzentration auf Glimmtemperatur limitiert
- ➔ Fe ungleichmäßiger verteilt als Mn



Einfluß calcinierte Menge: MnSZ und FeSZ

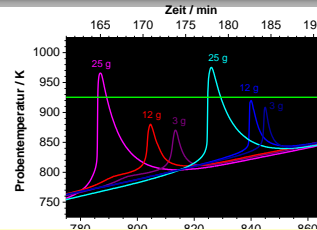
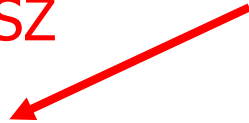




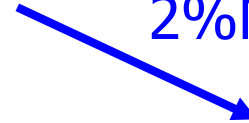
Einfluß auf katalytische Aktivität?!



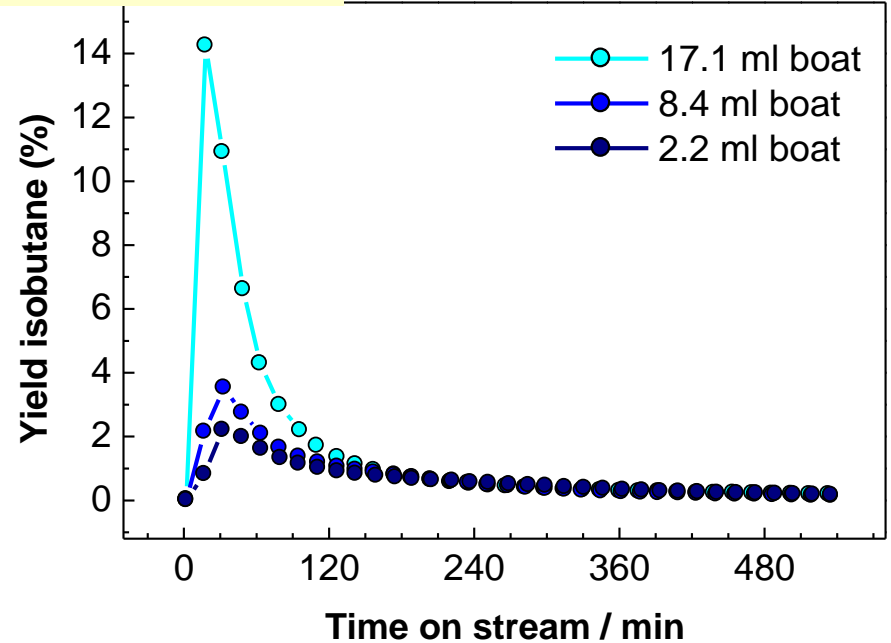
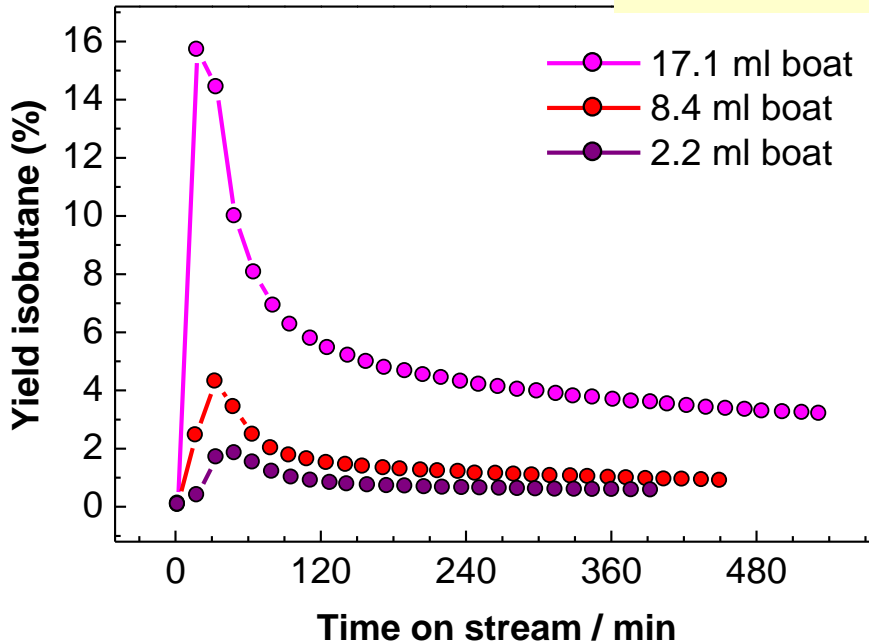
2%FeSZ



2%MnSZ



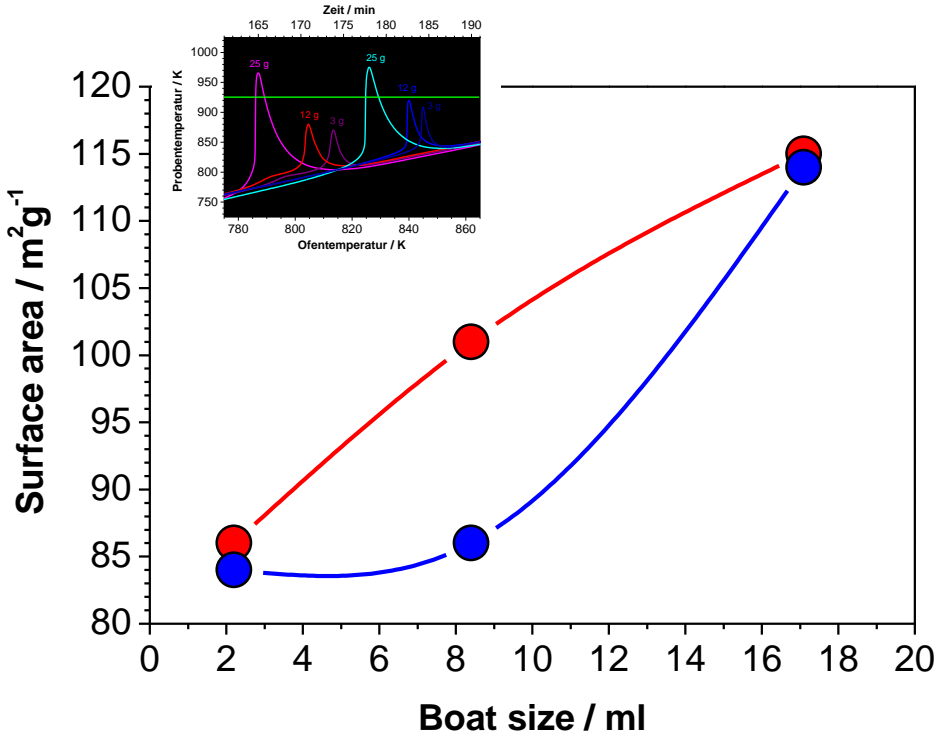
500 mg Kat., 1 kPa *n*-C₄, 338 K



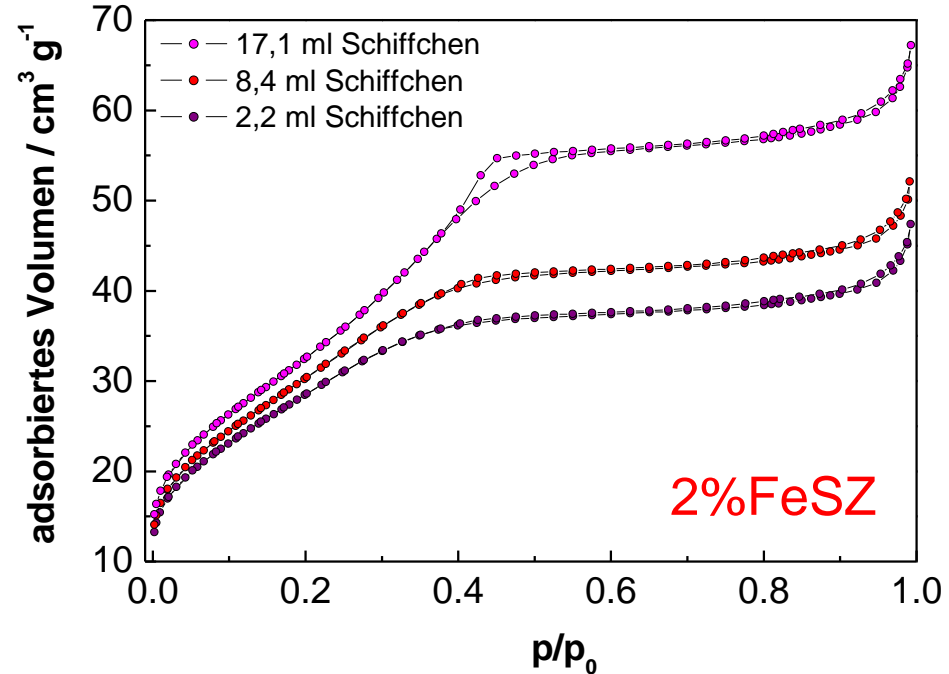
in großen Ansätzen calcinierte Proben sind aktiver!



"Einfache" Erklärung - Oberfläche?



- ❖ BET-Oberfläche nimmt zu mit Ansatzgröße beim Calcinieren
- ❖ Unterschiede Aktivität >> Unterschiede Oberfläche



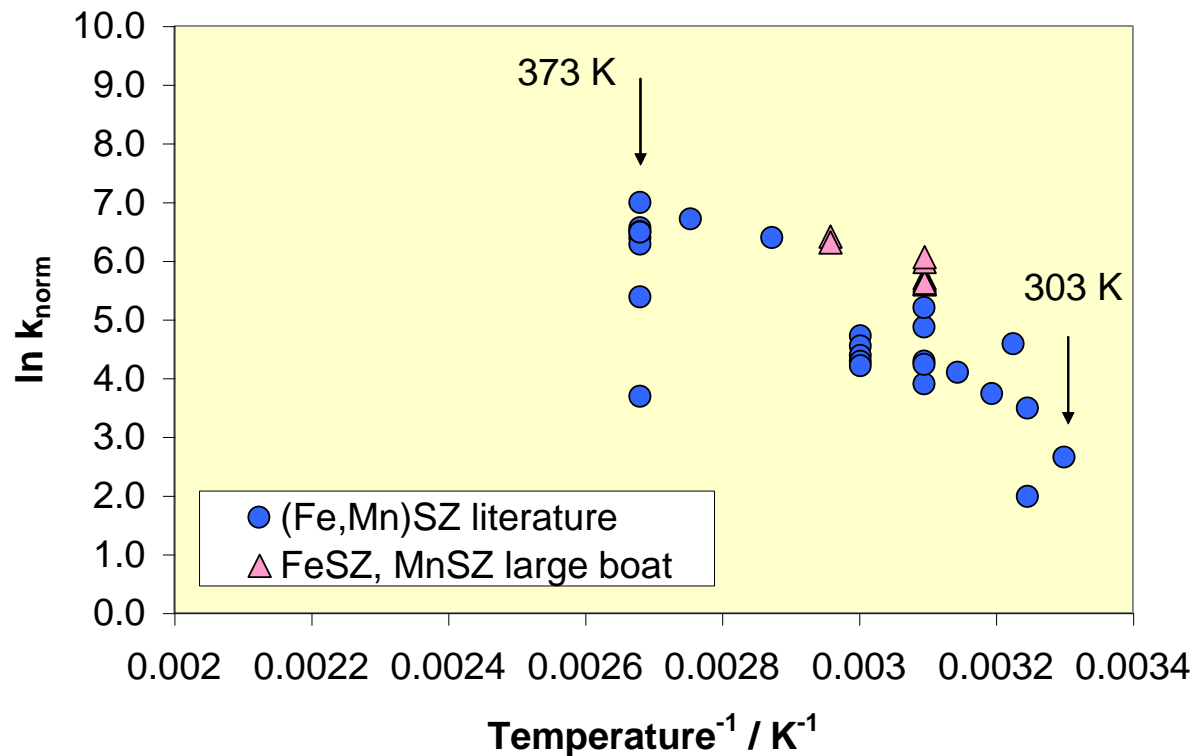
- ❖ Typ IV Isothermen mit Typ H2 Hystereseschleifen: Mesoporensystem (2.2 – 3.8 nm)



Calcinieren - Erkenntnisse



- ❖ extrinsische Größe entscheidend: beim Calcinieren eingesetzte Menge
- ❖ verbesserte Reproduzierbarkeit
- ❖ großer Ansatz produziert aktivsten Katalysator

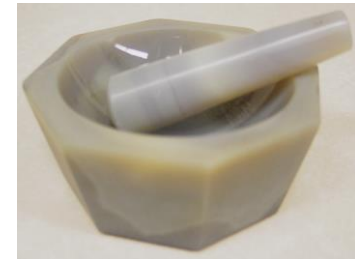




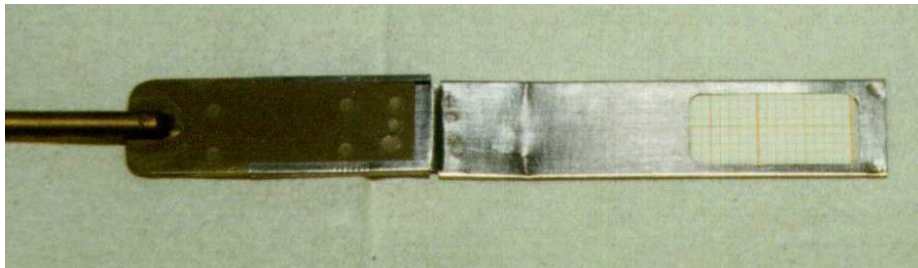
3. Probenvorbereitung zur Analyse



- ❖ Proben werden gemörsert oder gemahlen zur Homogenisierung bzw. um feines Pulver zu erhalten

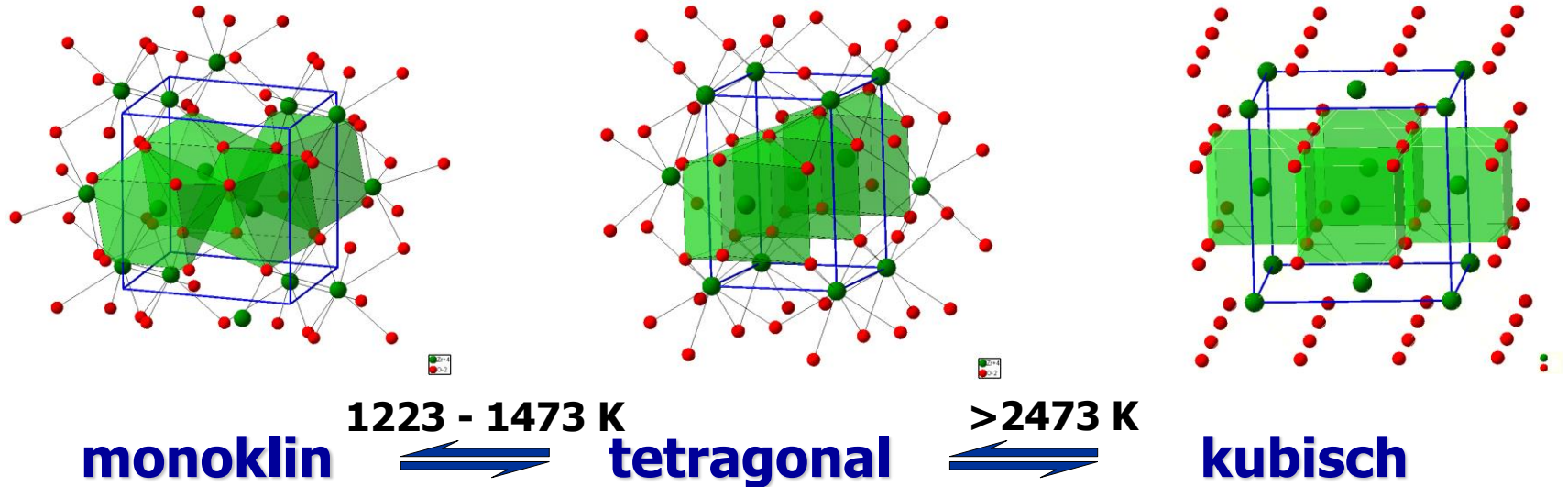


- ❖ Proben werden für Analyse vorbereitet, d.h. sie werden gepreßt (Katalyse, Transmissionsspektroskopie, Vakuummethoden)





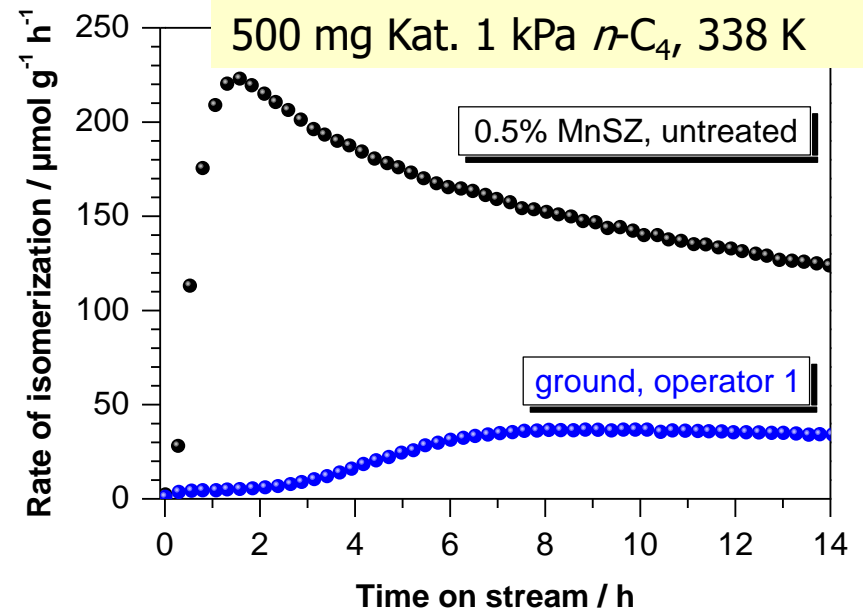
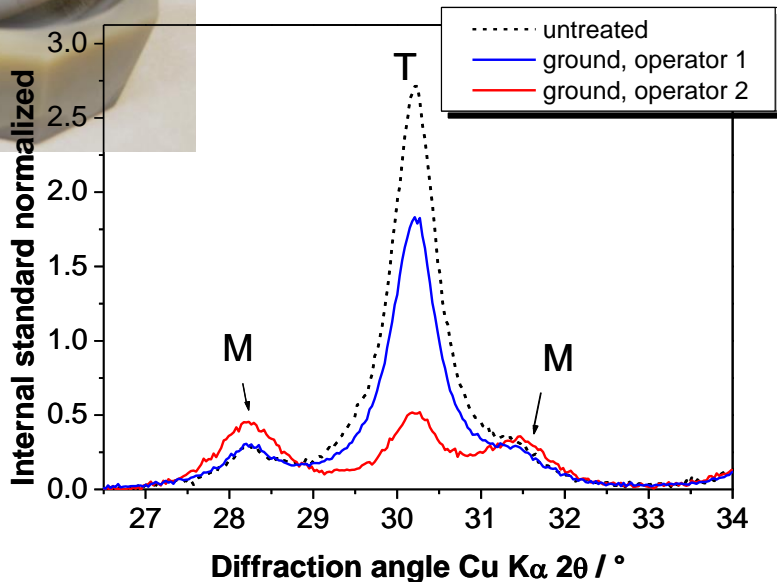
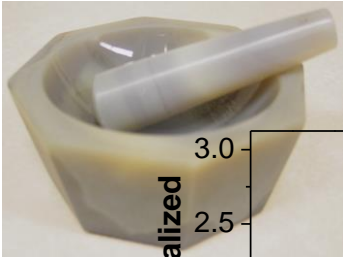
ZrO₂-Phasen



- ❖ tetragonale Phase "stabilisiert" durch Sulfat, katalytisch aktiver als monokline Phase
- ❖ tetragonale / kubische Phase stabilisierbar durch Einbau von Kationen ins ZrO₂-Gitter: Y, Mg, Ca



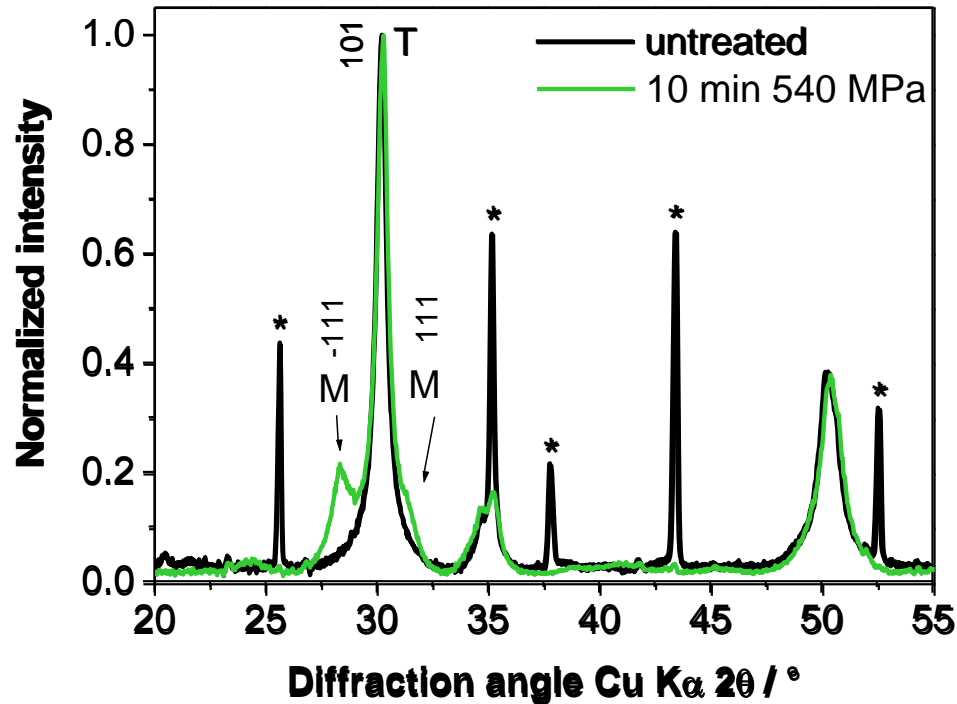
XRD: Mörsern von 0.5% MnSZ



- ❖ ZrO_2 reagiert auf mechanischen Streß, t- ZrO_2 zu m- ZrO_2 Umwandlung
Whitney, Trans. Faraday. Soc. 1965 (Fußnote)
- ❖ Mörsern: starker Personeneinfluß
- ❖ katalytische Aktivität ändert sich!



Verpressen von sulfatiertem ZrO_2

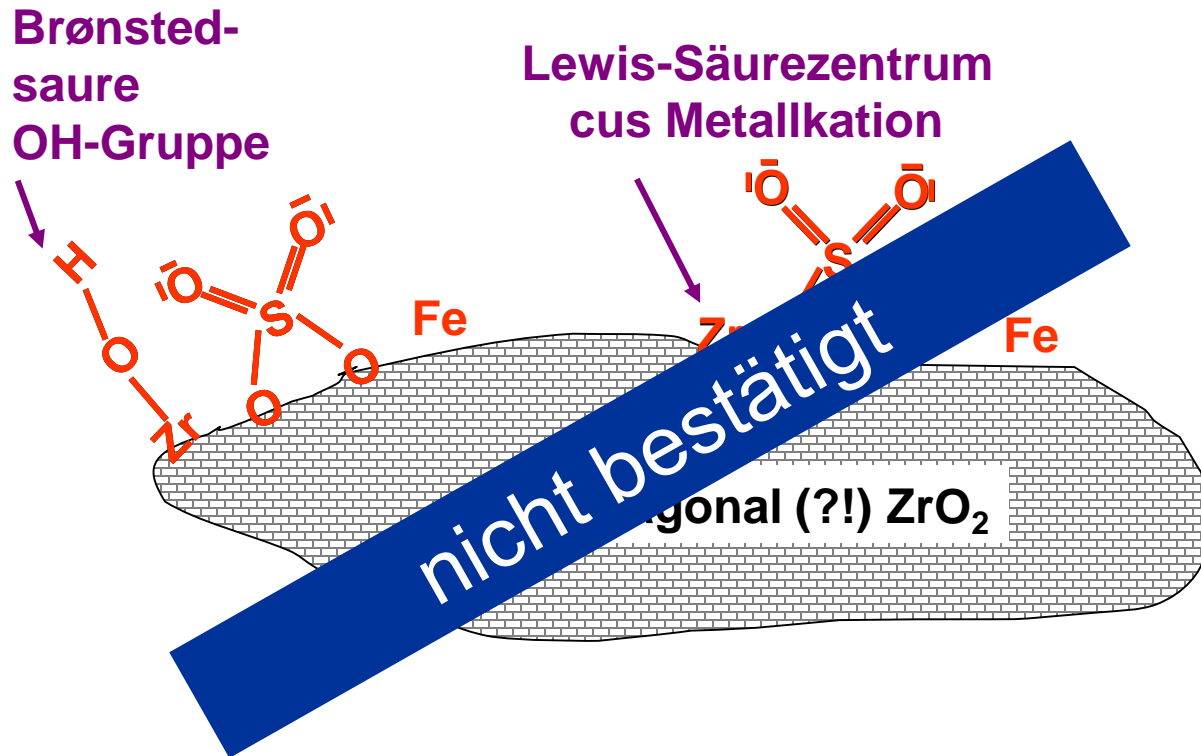


❖ freitragender Preßling (z.B. für IR): ca. 33 Gew.% monoklines ZrO_2

➔ auf Probenvorbereitung verzichten bzw. überprüfen ob Effekt
sonst keine Korrelation von Daten verschiedener Methoden
möglich



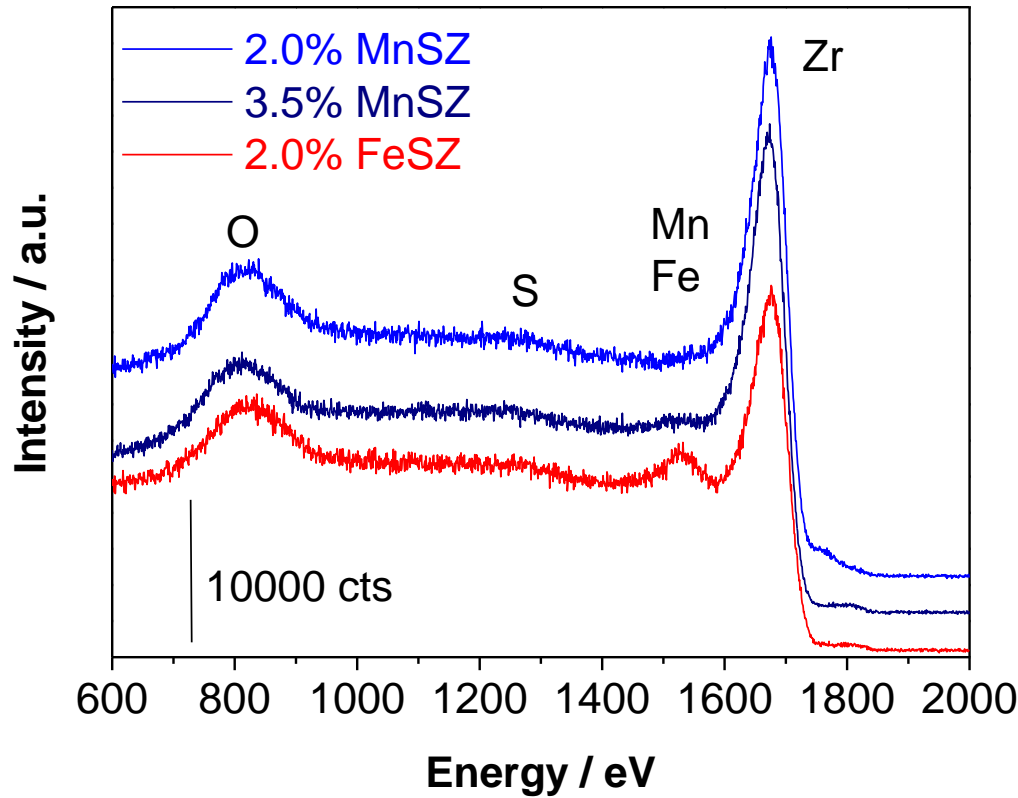
4. Charakterisierung: Rolle der Promotoren



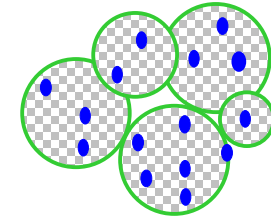
- ❖ Sulfat generiert Acidität
- ❖ **Mn** und **Fe** erhöhen Acidität der "festen Supersäure" sulf. ZrO_2
Beweise: Aktivität, TPD mit (subst.) Benzol
Hsu et al., Chem. Comm. 1992; Lin et al., Chem. Comm. 1992
- ❖ ...extrem saure Zentren können nicht identifiziert werden
Adeeva et al., J. Catal. 1995; Wan et al., J. Catal. 1996



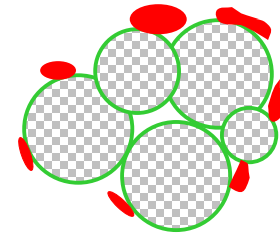
Wo sind Promotoren? IonenstreuSpektroskopie



Mn



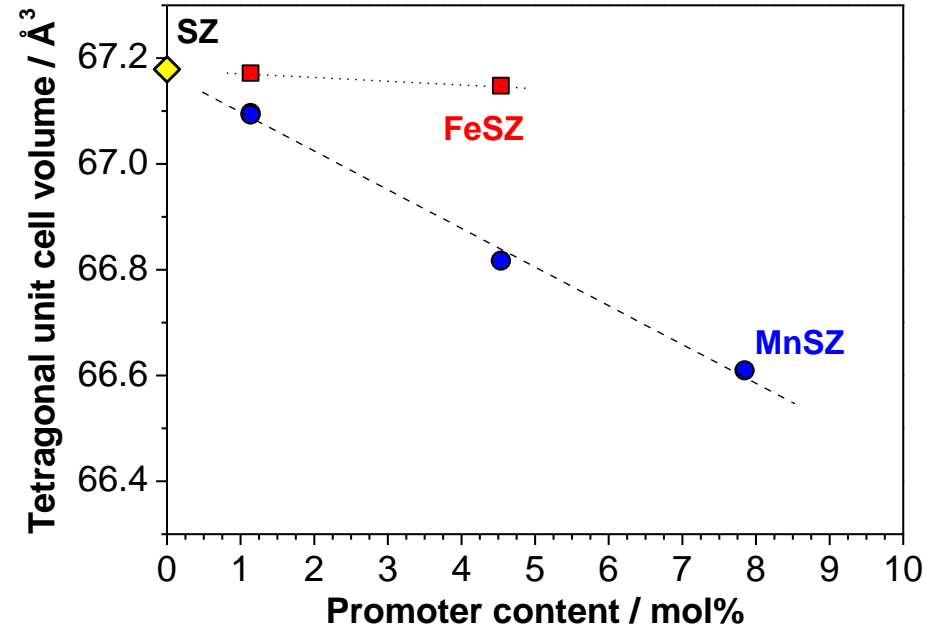
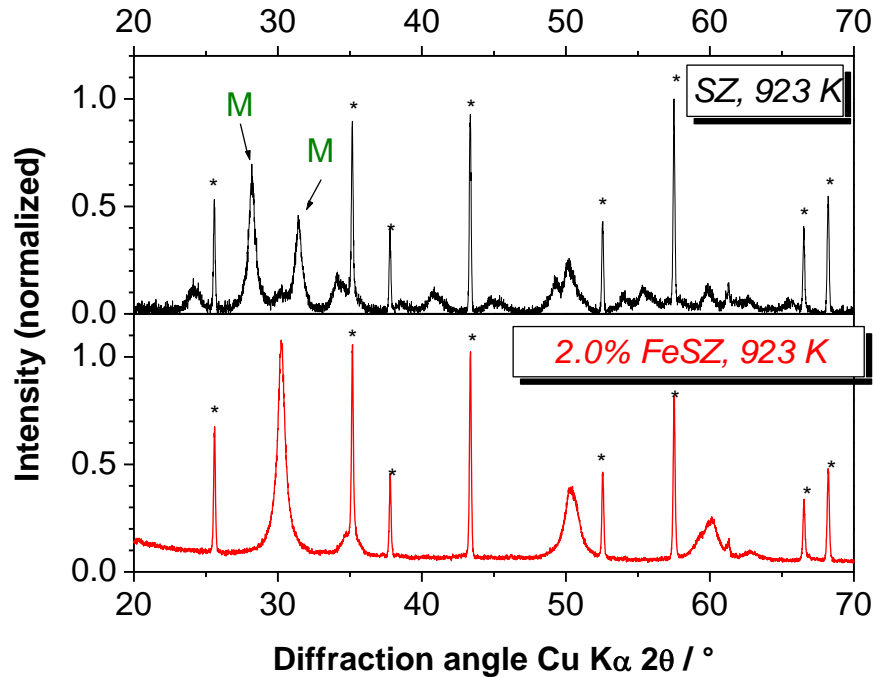
Fe?



- ❖ kein Mn an Oberfläche detektierbar bei 2 Gew.%, Fe detektierbar
- ❖ Mn: Volumenspezies? Fe: Oberflächen- und Volumenspezies?



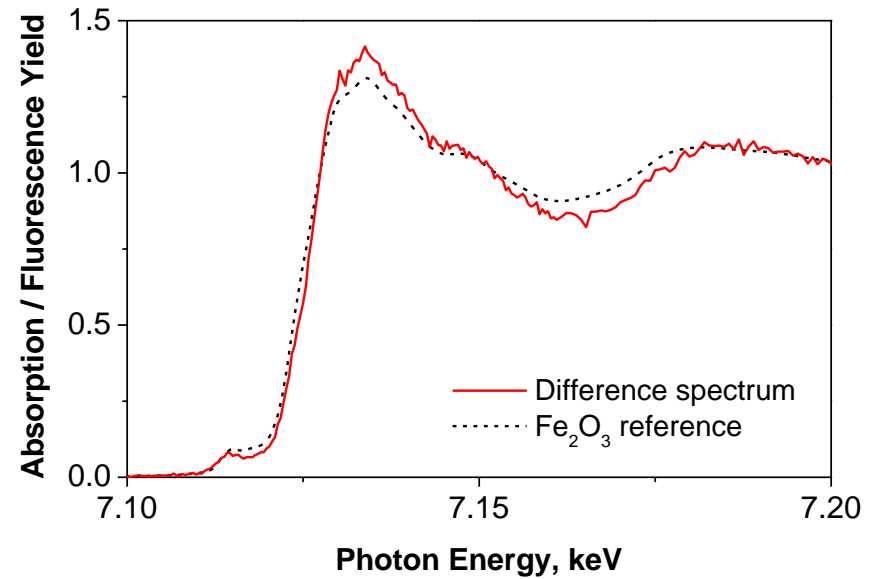
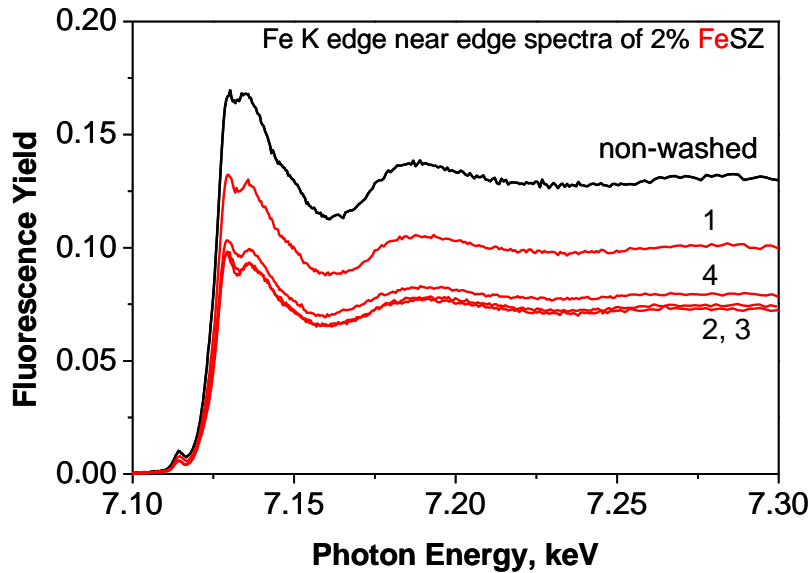
Phasenzusammensetzung und Promotoren



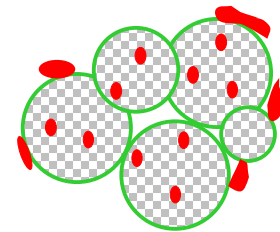
- ❖ Promotoren **Fe**, **Mn** stabilisieren die tetragonale / kubische Phase
J. Stöcker, Ann. Chim. 1960
- ❖ Einheitszelle des tetragonalen ZrO₂ kontrahiert mit zunehmendem **Mn**-Gehalt, isolierte **Mn²⁺** im EPR-Spektrum



Analyse Fe-Spezies in FeSZ mit XANES



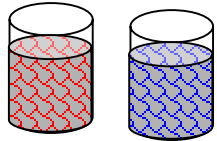
- ❖ Oberflächenspezies "abwaschbar" mit Oxalsäure, ca. 42%
- ❖ EPR und Mössbauer: alles Fe³⁺
3-4 Spezies, Fe₂O₃ und isolierte Fe³⁺



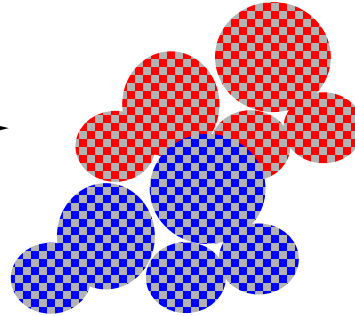
Modell FeSZ



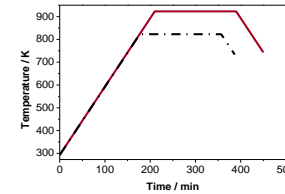
Präparationsmethode und Promotorenverteilung



Kopräzipitation
 NH_4OH



Calcinierung 923 K

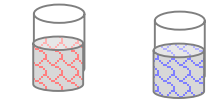


"FeZ, MnZ"

Lösungen, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ +
Fe(III), Mn(II) Nitrate

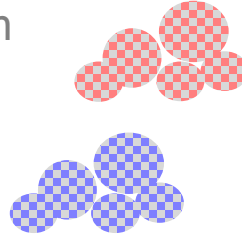


Präparationsmethode und Promotorenverteilung



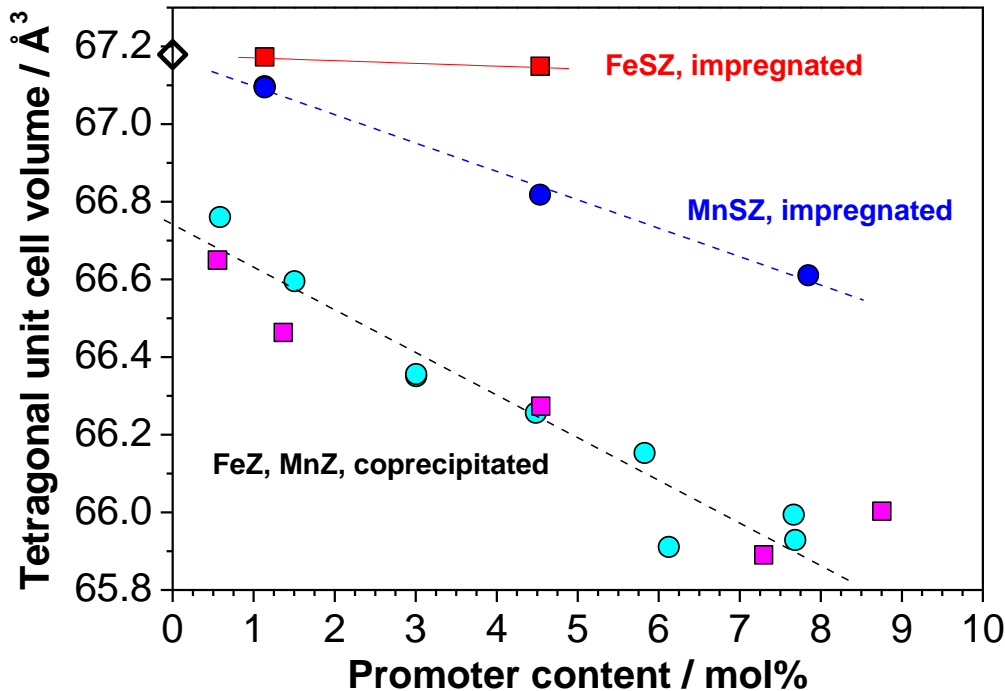
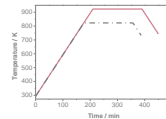
Lösungen, $ZrO(NO_3)_2$ +
 $Fe(III)$, $Mn(II)$ Nitrate

Kopräzipitation
 NH_4OH



Calcinierung 923 K

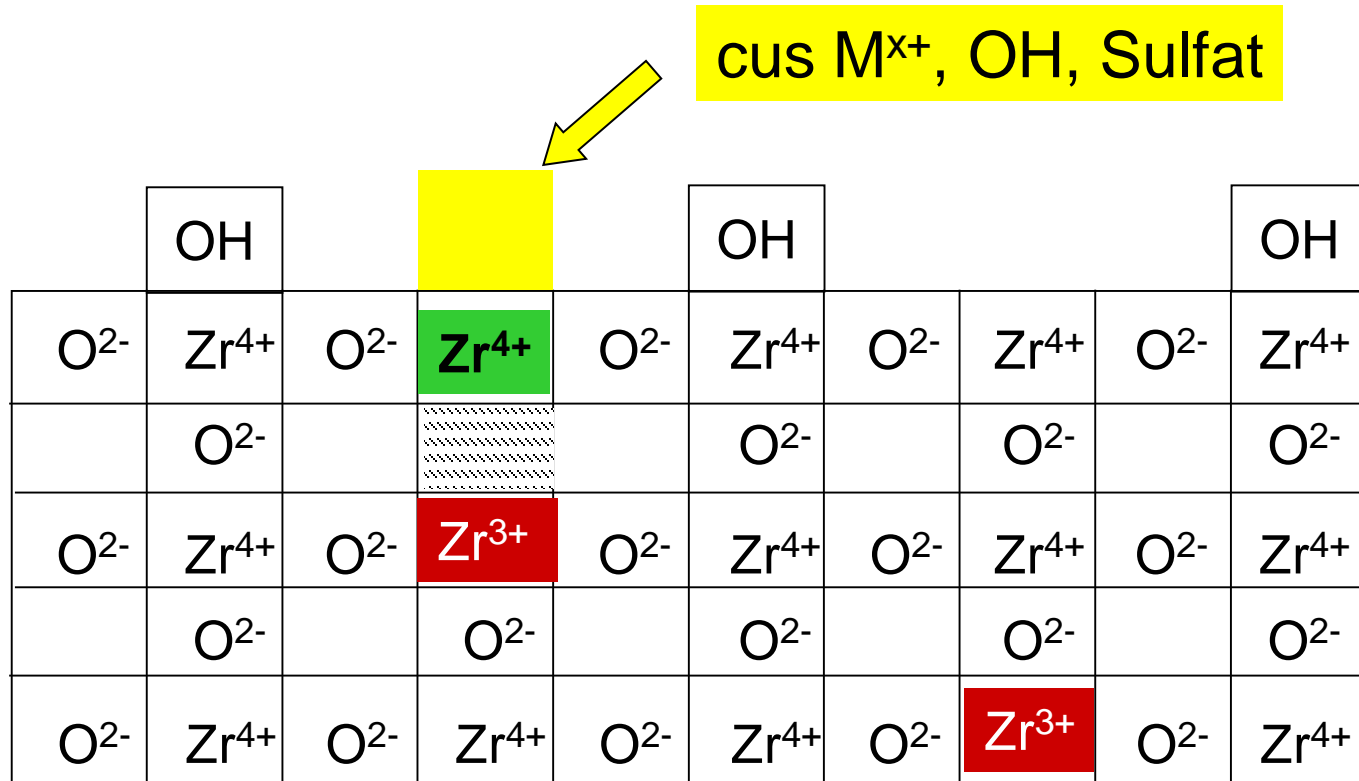
"FeZ, MnZ"



- ❖ Verteilung Promoter auf Oberfläche bzw. Gitter des Zirconiumoxids stark präparationsabhängig
- ❖ Promotorvalenz, ZrO_2 -Kristallitgröße ebenfalls Einfluß



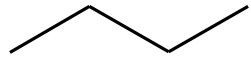
Modell für Oberflächenzentren



- ❖ Kationen mit Wertigkeit < +IV im ZrO₂ Gitter essentiell
- ❖ gilt für viele Promotoren (Ni, Co, Cr, Al, Y)

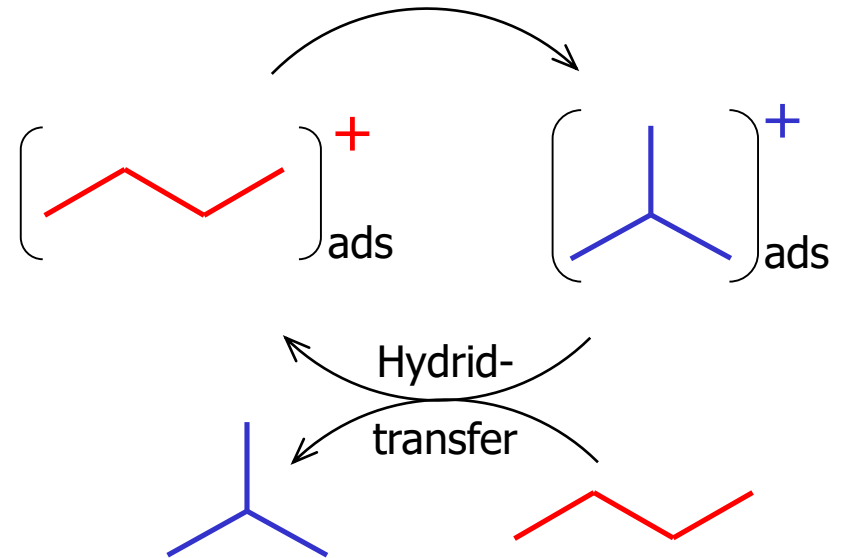


5. In situ Untersuchungen: Mechanismus



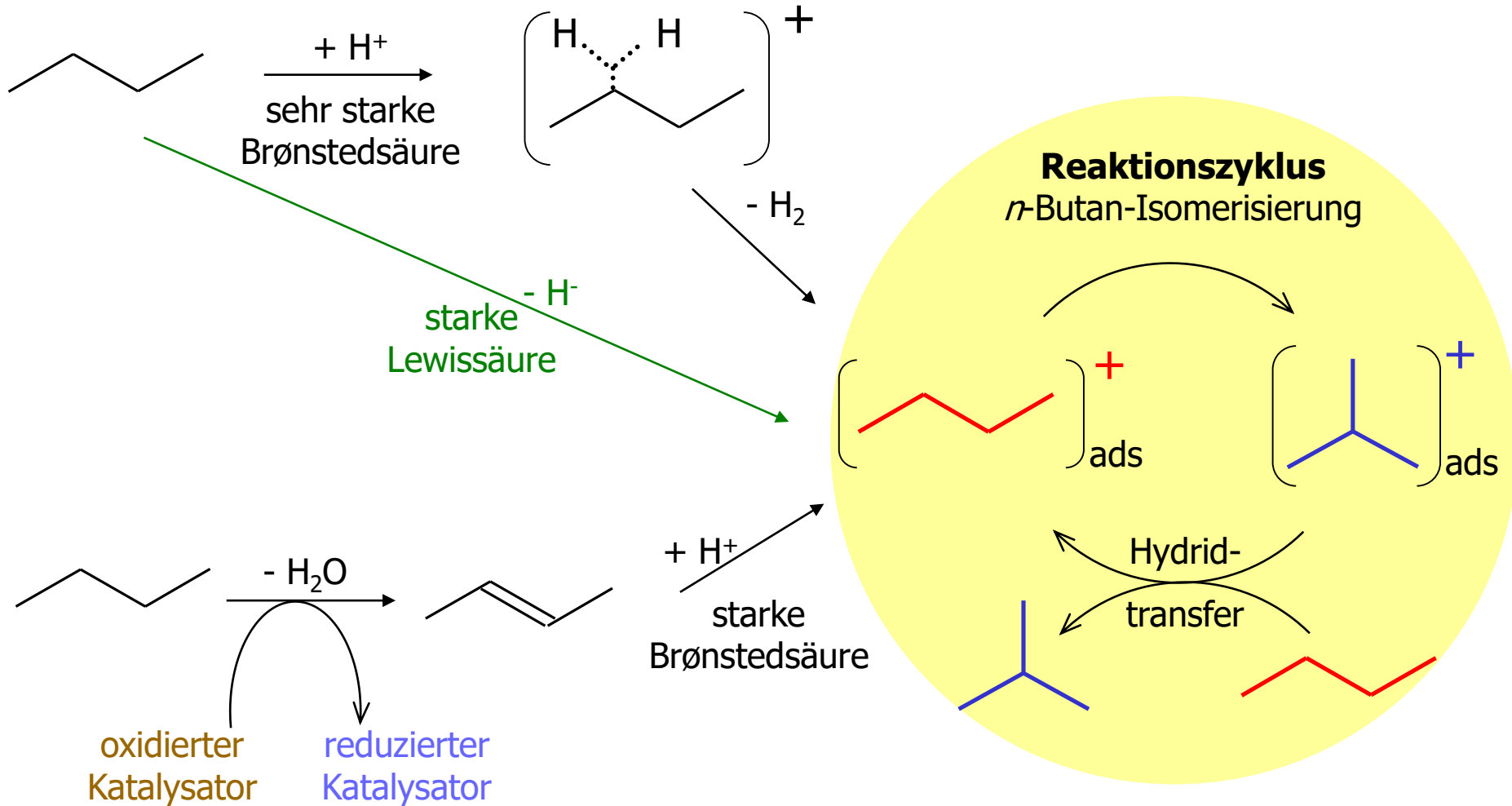
Initiierung?

Reaktionszyklus
n-Butan-Isomerisierung





Möglichkeiten der Reaktionsinitiierung

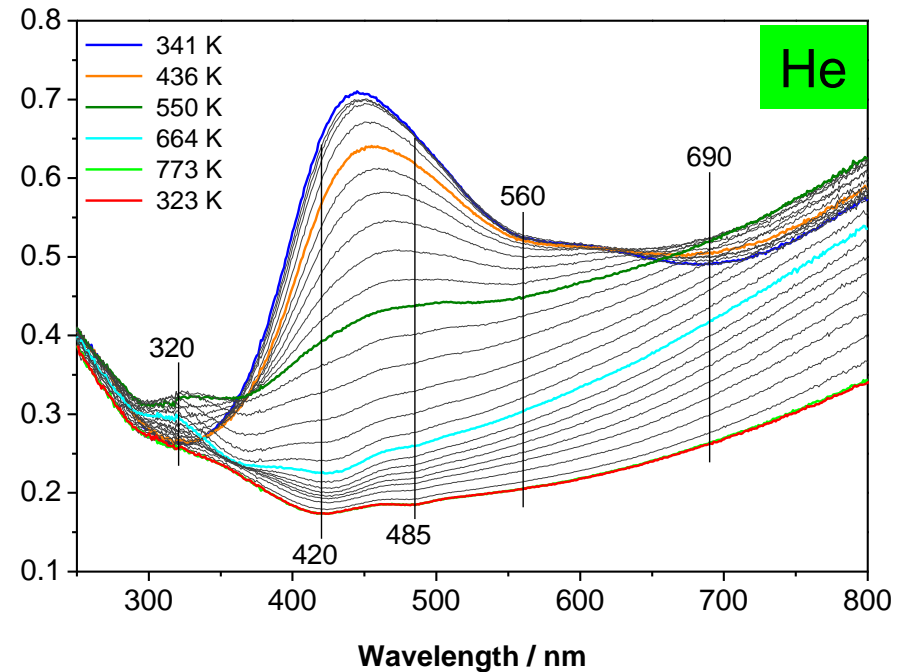
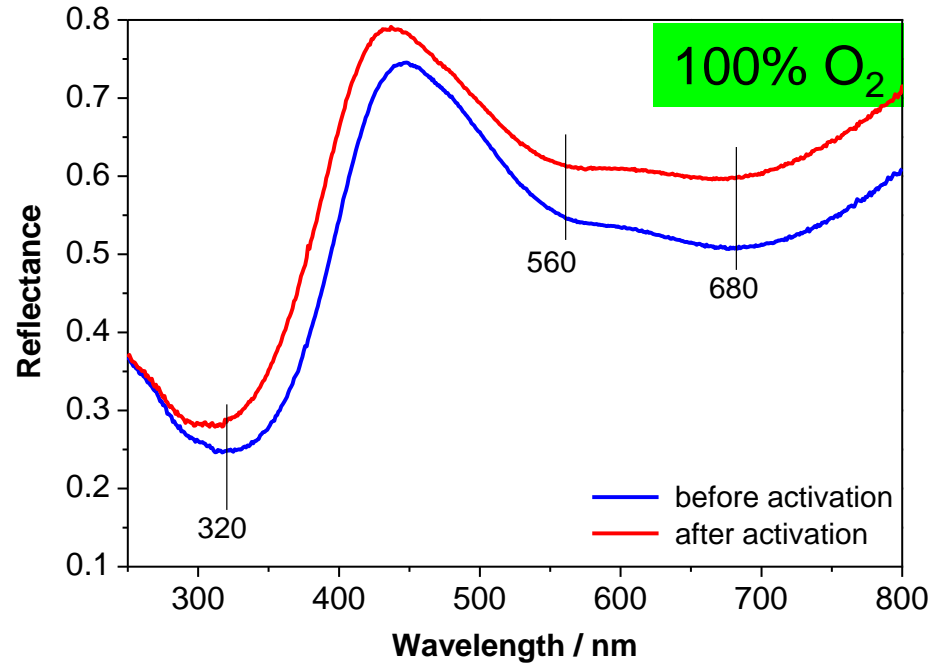


ODH (stöchiometrisch?)

mögliche Oxidationsmittel: S, Zr, Promotoren



MnSZ Aktivierung: in situ DR-UV-vis Spektroskopie



0.5%MnSZ vor Aktivierung

- ❖ 320 nm CT O²⁻ zu Mn³⁺; 555 nm d-d Mn²⁺ oder Mn³⁺; 680 nm d-d Mn³⁺

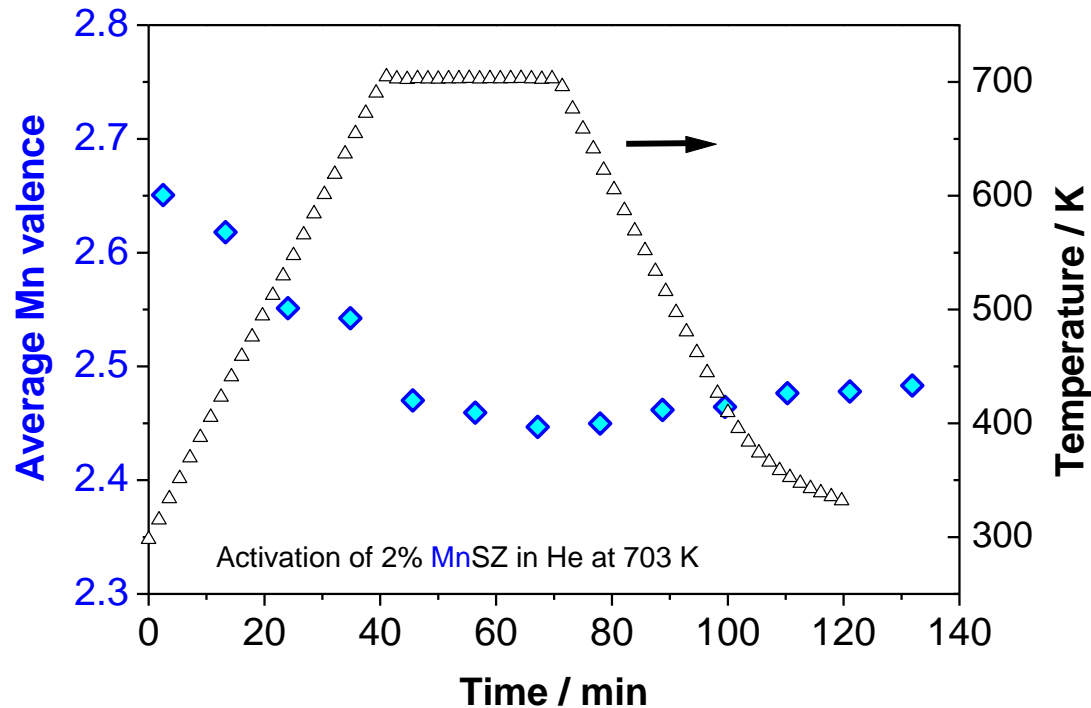
nach Aktivierung 773 K

- ❖ in O₂: kaum Veränderung
- ❖ in He: Reduktion!

420 nm Mn²⁺ oktaedrisch; 485 nm Mn²⁺ (MnO), Mn³⁺ (Mn₂O₃)



Aktivierung: in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie



- ❖ Mn-Oxidationsstufe: gemischt Mn^{2+} (bestätigt durch EPR) und Mn^{3+}
- ❖ Reduktion während Aktivierung im Inertgas



MnSZ Aktivierung: in situ DRIFTS

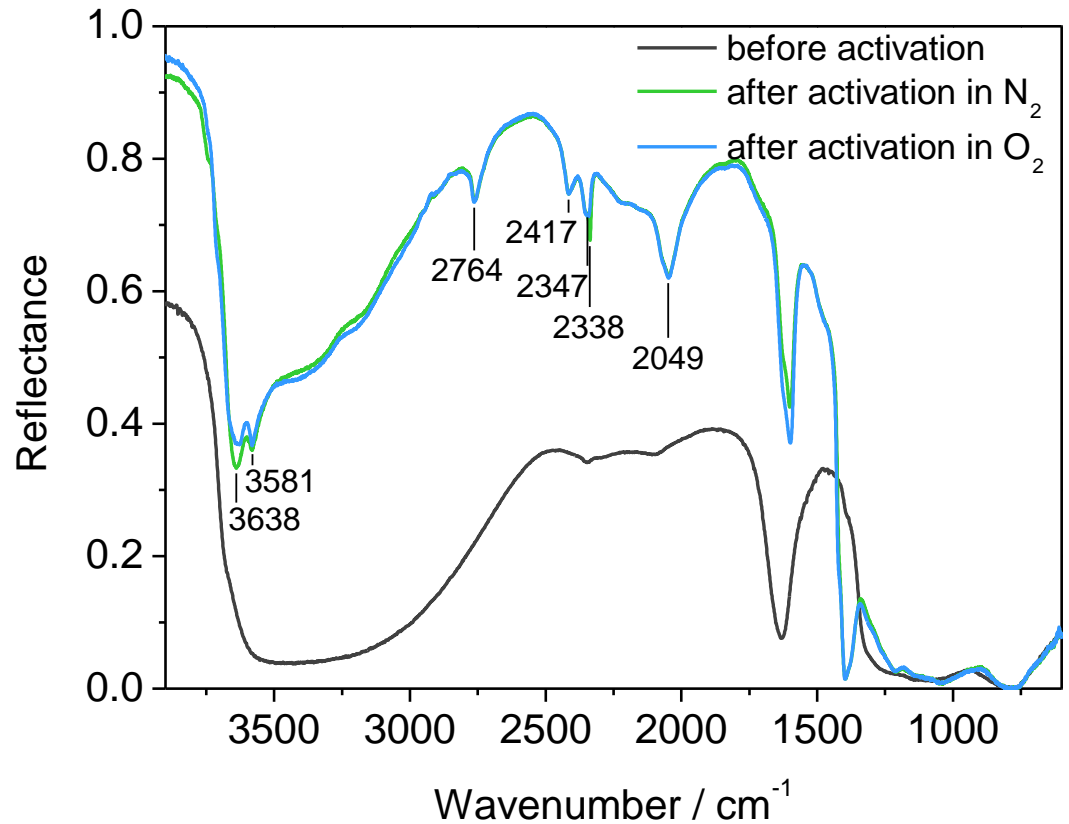


2% MnSZ vor Aktivierung

- ❖ adsorbiertes Wasser (3700-3000, 1600 cm^{-1})

nach Aktivierung bei 773 K

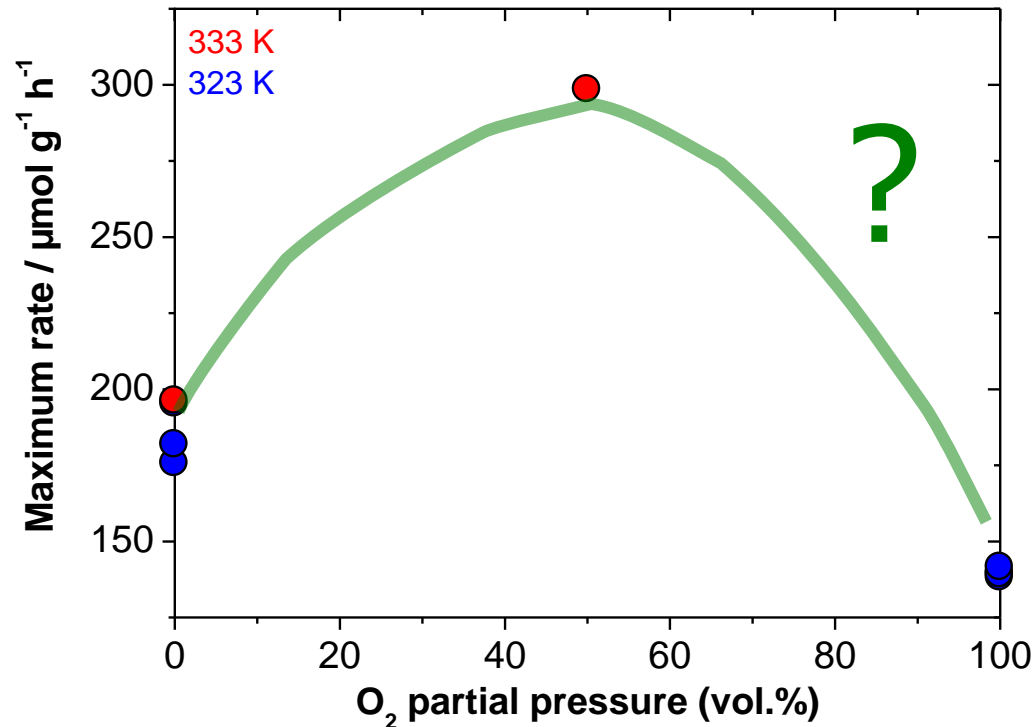
- ❖ teilweise dehydratisiert
- ❖ Sulfat (2764-2049, 1400 cm^{-1})



➔ Atmosphäre wenig Einfluß auf funktionelle Gruppen (Sulfat, OH)
nicht an Mn gebunden, da Mn in ZrO_2 eingebaut?



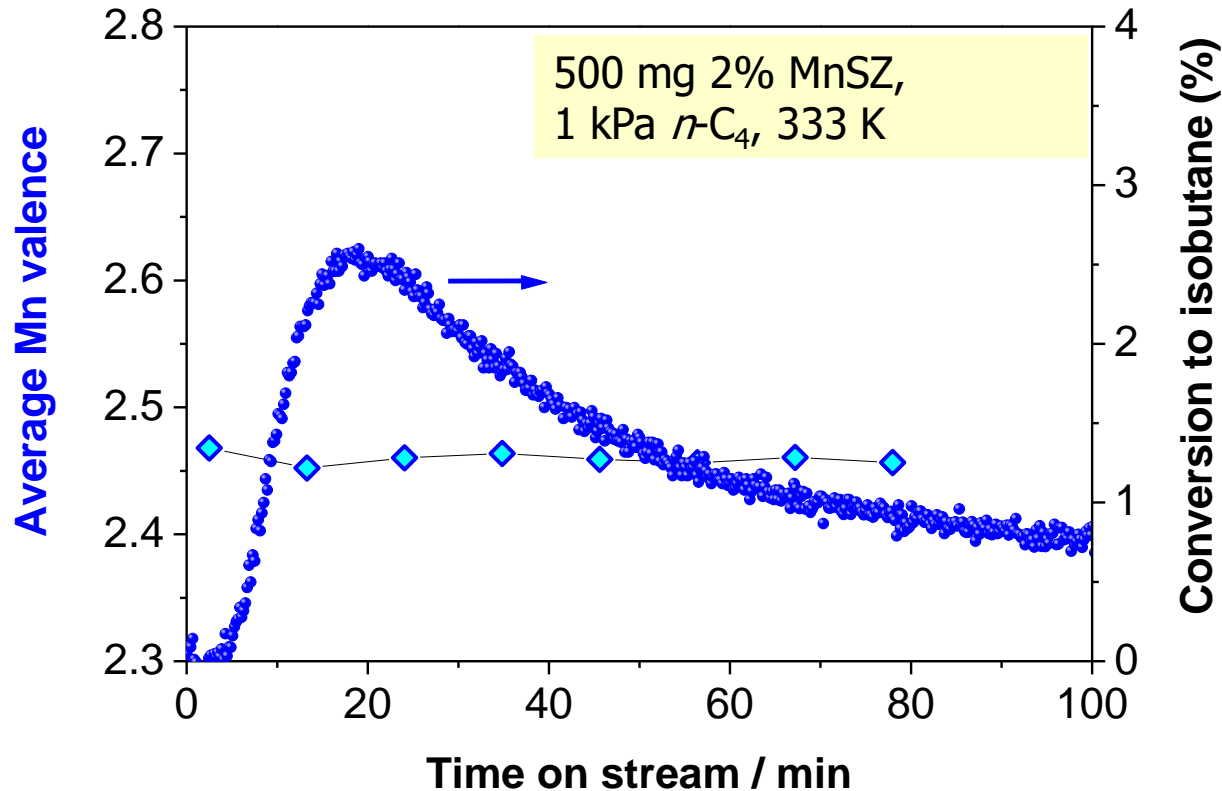
Aktivierung & katalytische Aktivität – 2%MnSZ



- ❖ 100 O_2 nicht optimal – leichte Reduktion vorteilhaft (spricht nicht für ODH)?
- ❖ 50% O_2 besser als Inertgas
- ❖ Ausblick: Einfluß O_2 -Partialdruck während Aktivierung



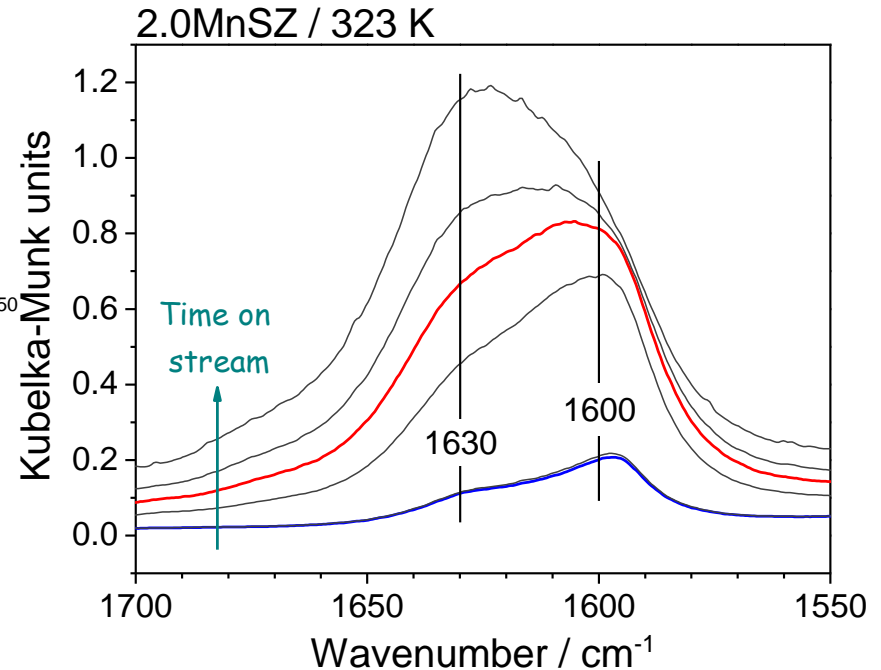
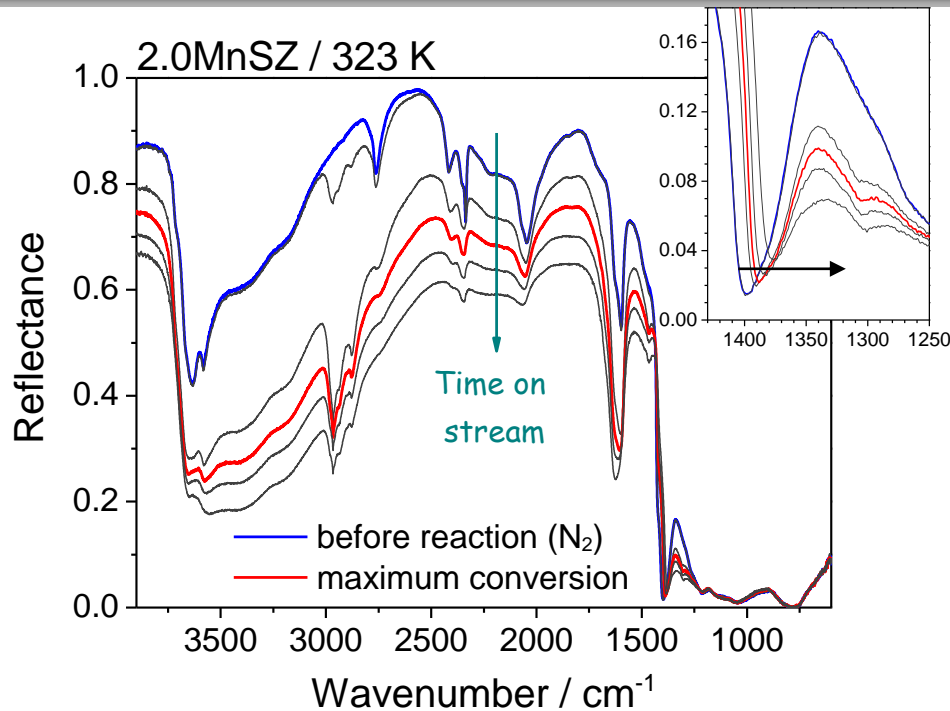
n-Butan-Isomerisierung an MnSZ: in situ XAS



- ❖ keine Änderung der mittleren Mn-Oxidationsstufe während Reaktion
- ❖ keine stöchiometrische Redoxreaktion des Mn



n-Butan-Isomerisierung an MnSZ: in situ DRIFTS

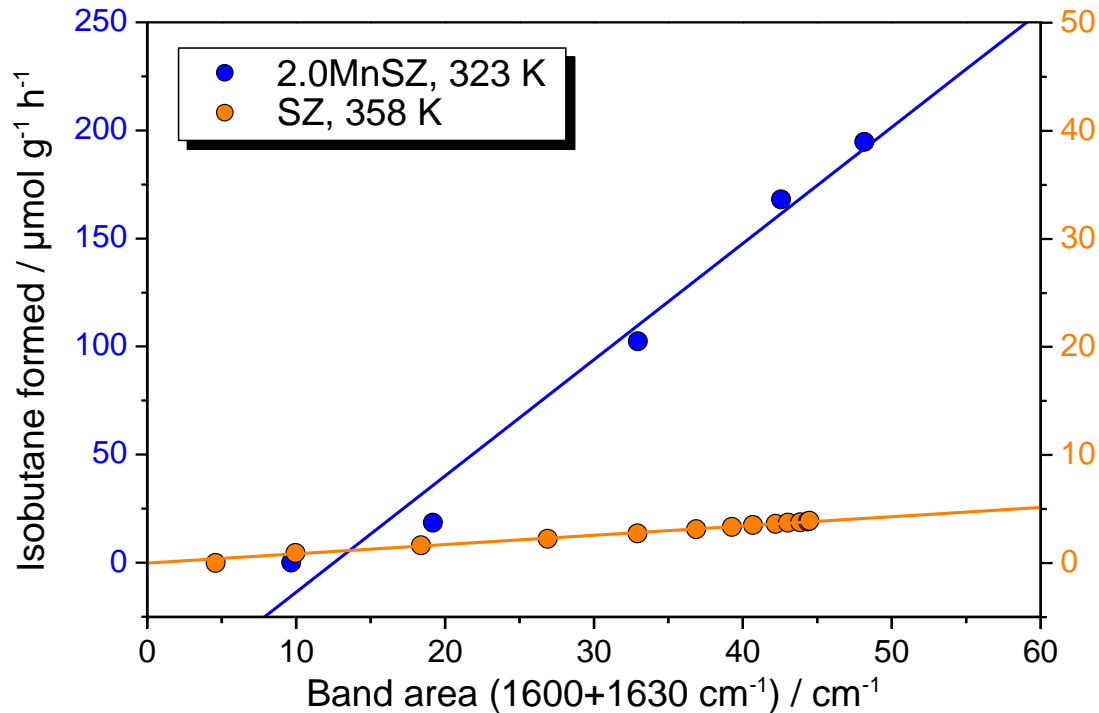


- ❖ Butan Gasphase CH-Streck- und Biegeschwingungen
 $2966, 2939, 2877, 1466 \text{ cm}^{-1}$
- ❖ Verschiebung S=O Band bei 1400 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen

- ❖ Banden bei 1600 and 1630 cm^{-1} nehmen zu
- ❖ Bereich C=C Streckschwingung, entsprechende CH-Schw. nicht beobachtet
- ❖ Wasser Biegeschw.



Korrelation spektrale und katalytische Information



- ❖ Isomerisierungsgeschwindigkeit proportional der gebildeten Wassermenge (Induktionsphase)
- ❖ **MnSZ** isomerisiert *n*-Butan schneller, d.h. anderer Faktor geschwindigkeitsbestimmend



Zusammenfassung



Synthese

- ❖ Calcinierung, Ansatzgröße
Hahn, Jentoft et al., Chem. Comm. 2001

Probenvorbereitung

- ❖ empfindlich auf mechanischen Streß
Klose, Jentoft et al., J. Catal. 2003

Promotoren

- ❖ werden inkorporiert und stabilisieren tetragonale (kubische) Phase
Jentoft et al., J. Catal. 2004
- ❖ da niedervalent im Vergleich zu Zr^{4+} : Sauerstoffehlstellen

In situ Experimente

- ❖ keine stöchiometrische Redoxreaktion des Mn (XAS)
R.E. Jentoft, F.C. Jentoft et al., Physica Scripta, in Druck
- ❖ Bildung von H_2O konsistent mit ODH, Verschiebung Sulfatbande (DRIFT)
Klose, Jentoft, in Vorbereitung
- ❖ Rolle des Sauerstoffs bei Aktivierung noch nicht geklärt



Danksagungen



Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Alexander Hahn	(Calcinierung)
Rolf E. Jentoft	("Operator 1", XRD, XAS Zellkonstruktion + Experimente)
Pradnya Joshi	(UV-vis)
Edith Kitzelmann	("Operator 2", XRD)
Barbara Klose	(Mechanischer Streß, DRIFTS)
Jutta Kröhnert	(Präparation)
Gisela Lorenz	(Präparation)
Thorsten Ressler	(XRD, XAS)
Annette Trunschke	(UV-vis)
Ute Wild	(ISS)
Robert Schlögl	(Direktor Abt. Anorganische Chemie)

Technische Universität München

Carmen Häßner, Klaus Köhler (EPR)

BAM

Michael Menzel, Peter Reich (Mössbauer)

DFG, Hasylab Beamline E4, MEL Chemicals, MPG