



## Adsorption und Reaktion von Alkanen an Zirconiumdioxidkatalysatoren



S. Wrabetz, R. Ahmad, A. Hahn, J. Melsheimer F.C. Jentoft

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

Katalysatoren auf Basis von sulfatiertem  $\text{ZrO}_2$  (SZ) sind bereits bei Temperaturen unterhalb von 373 K aktiv für die Skelettisomerisierung kurzkettiger Alkane [1]. Art und Anzahl der aktiven Zentren sowie Ursachen für die anfängliche Induktionsphase (stetiger Umsatzzuwachs) sowie die nachfolgende Desaktivierung sind unbekannt.

Auf SZ-Katalysatoren für die Chemisorption von Alkanen zur Verfügung stehende Zentren (bei 313 K) wurden über ihre differentiellen Adsorptionswärmen identifiziert. Es sind i.d.R. nur ca. 20-40  $\mu\text{mol/g}$  solcher Zentren vorhanden (typische  $S_{\text{BET}}$  80-120  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Die Zentrenzahl ist um eine Größenordnung kleiner als die Anzahl der für die katalytische Aktivität unabdingbaren Sulfatgruppen (ca. 500  $\mu\text{mol/g}$ ). Der überwiegende Teil der Zentren (ca. 90%) zeichnete sich für den einzelnen Katalysator, aber auch im Vergleich unterschiedlich aktiver Katalysatoren, durch ähnliche Adsorptionswärmen (Propan bzw. *i*-Butan: 35 bzw. 60 kJ/mol) aus. Die restlichen 10% der Zentren fielen durch eine Zunahme der Adsorptionswärme mit dem Alter der Probe (gerechnet ab Calcinierungsdatum) auf. Durch die folglich erschwerte Desorption des Produktes *i*-Butan von einer gealterten Probe verlängerte sich im katalytischen Experiment (10 mbar *n*-Butan, 378 K) die Induktionsphase, und die Maximalaktivität war geringer. Diese Minorität an Zentren ist offensichtlich für die Aktivität maßgeblich; ihre geringe Zahl - weniger als ein Zentrum pro 100 Sulfatgruppen - erklärt, warum sich ihre Charakterisierung so schwierig gestaltet.

Erste Hinweise auf Mechanismen, die zur Desaktivierung führen, gaben in situ aufgenommene UV/Vis-Spektren. Im Laufe der Reaktion von *n*-Butan bzw. *n*-Pentan bildeten sich ungesättigte Oberflächenspezies, und zwar immer dann, wenn ein bimolekularer Mechanismus aktiv war, der durch das Auftreten von Disproportionierungsprodukten (C3- und C5- bzw. C4- und C6-Alkane) angezeigt wurde.

[1] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6439