

# Zirconiumdioxidkatalysatoren für die Alkanisomerisierung

Friederike Jentoft

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

## Einleitung

Sulfatiertes Zirconiumdioxid ist ein bereits unterhalb von 373 K aktiver Katalysator für die technisch bedeutende Skelettisomerisierung von *n*-Butan zu *i*-Butan [1]. Durch Zusatz von Fe- und/oder Mn-Kationen [2,3] läßt sich die Aktivität des Katalysators um 1-2 Größenordnungen steigern (Promotierung); jedoch ist umstritten, welche Kationen die besten Promotoren sind und wie die Katalysatoren hergestellt werden sollten. Die Funktion der Promotoren ist ebenso wenig geklärt wie der Mechanismus der Reaktion und die Gründe für die rasche Desaktivierung der Katalysatoren.

## Ergebnisse

### 1. Präparation und Aktivität

Als Ausgangsmaterial wurde mit Ammoniumsulfat behandeltes Zirconiumhydroxid verwendet, das mit Lösungen von Fe(III)- bzw. Mn(II)-Nitrat nach dem "incipient wetness"-Verfahren imprägniert wurde. Während der anschließenden thermischen Behandlung zersetzen sich Nitrat- und Ammoniumionen, und aus dem röntgenamorphen Hydroxid bildet sich kristallines Zirconiumdioxid. Da Kristallisation und Sintern exotherm sind, überhitzen sich die Proben in der Aufheizphase (Abb. 1).

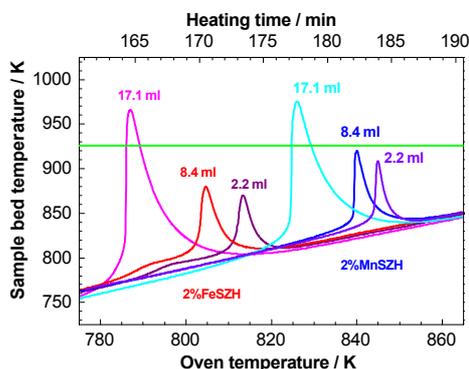


Abb. 1: Verlauf von Proben-temperatur gegenüber der Ofentemperatur während des Calciniertens von Fe- bzw. Mn-promotierten sulfatierten Zirconiumhydroxiden; Parameter: Schiffchengröße.

Zeitpunkt (zwischen 750 und 850 K) und Ausmaß der Überhitzung (bis zu 200 K) sind von der calcinierten Menge sowie von Promotorgehalt und -art abhängig.

Obwohl sich das Überhitzen in der Aufheizphase abspielt und die Proben im Anschluß noch 3 h bei 923 K gehalten werden, unterscheiden sich die Produkte. Je größer die calcinierte Menge, desto größer die katalytische Aktivität für die *n*-Butan-Isomerisierung [4].

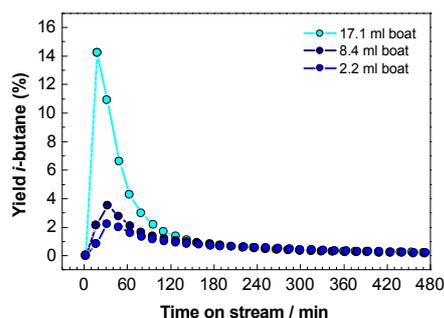
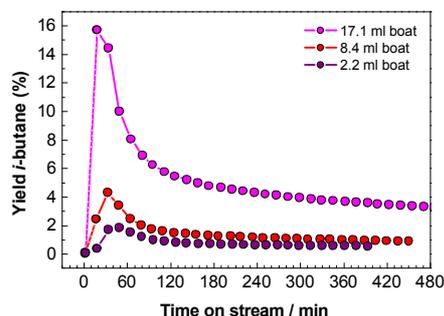


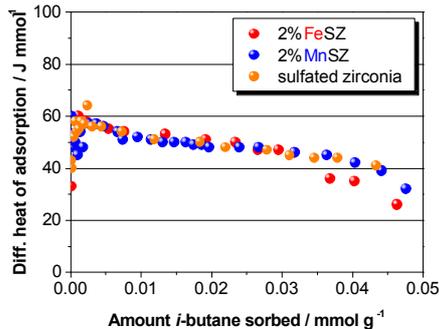
Abb. 2: Abhängigkeit der Aktivität für *n*-Butan-Isomerisierung (10 hPa *n*-Butan, 338 K) von der Ansatzgröße beim Calciniertens. Oben: Fe-, unten: Mn-promotiertes sulfatiertes Zirconiumdioxid.

### 2. Charakterisierung der Oberfläche

Die Unterschiede in der Aktivität (bis zu Faktor 7) der in unterschiedlichen Mengen calcinierten Proben lassen sich nicht allein durch Differenzen in den spezifischen Oberflächen (85 – 115 m<sup>2</sup>/g) erklären.

Aus kalorimetrischen Messungen (Abb. 3) ergibt sich, daß für die Chemisorption von Alkanen auf diesen Katalysatoren nur um die 50

$\mu\text{mol/g}$  Plätze vorhanden sind. Gibt es derart wenige Reaktionszentren, können Materialien unterschiedlicher Aktivität in ihren anderen Eigenschaften überwiegend ähnlich sein.



**Abb. 3:** Differentielle Adsorptionswärmen für die Adsorption von *i*-Butan an (promotiertem) sulfatiertem Zirconiumdioxid bei 313 K.

### 3. Charakterisierung des Volumens

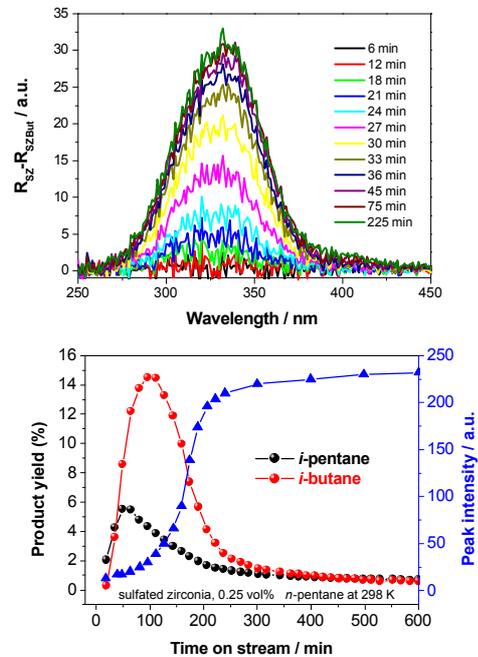
Pulverröntgenbeugungsdaten weisen darauf hin, daß die Promotoren in das Zirconiumdioxid eingebaut werden und dabei die tetragonale (bzw. kubische) Hochtemperaturphase stabilisieren. Der Einbau der Promotoren wird durch EPR, Mößbauer- und Ionenstreuungsspektroskopie bestätigt. Es wird daher vermutet, daß die Funktion der Promotoren in der Veränderung der Volumenstruktur liegt und evtl. Sauerstofffehlstellen (durch Einbau niederwertiger Kationen vermehrt) eine Rolle für die katalytische Aktivität spielen.

### 4. In situ Experimente

In situ Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zeigt, daß, anders als in der Literatur vermutet, die Promotoren keine stöchiometrische Redoxfunktion haben, bzw. sich zumindest ihre Oxidationsstufe nicht mit der Aktivität des Katalysators ändert. Mittels in situ UV/Vis-Spektroskopie werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe detektiert, die sich während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche ablagern. Die Bildung solcher Nebenprodukte ist wahrscheinlich an einen bimolekularen Reaktionsmechanismus geknüpft.

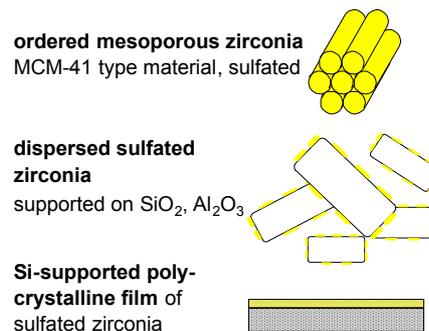
### 5. Modellsysteme

Es wurden 3 Arten von Modellen entwickelt (Abb. 5), von denen zwei bereits für die



**Abb. 4:** UV/Vis Spektren, aufgenommen während der *n*-Pentan-Isomerisierung an sulfatiertem Zirconiumdioxid. Die Bande bei 330 nm wächst zeitgleich zur Bildung des Nebenproduktes *i*-Butan.

Isomerisierung getestet werden. Geordnet mesoporöses und hoch dispergiertes Zirconiumdioxid haben keine Volumenphase und zeigen entsprechend ein anderes Aktivitätsverhalten als die klassischen Katalysatoren aus sulfatiertem Zirconiumdioxid.



**Abb. 5:** Modellsysteme

### Literatur

- [1] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6439.
- [2] C. -Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C.T. Armes, B.C. Gates, Chem. Comm. (1992) 1645.
- [3] F.C. Lange, T.-K. Cheung, B.C. Gates, Catal. Lett. **41** (1996) 95.
- [4] A. Hahn, T. Ressler, R.E. Jentoft, F.C. Jentoft, Chem. Comm. (2001) 537.