

***In situ*-DRIFT-Spektroskopie an sulfatierten ZrO₂-Katalysatoren**

B.S. Klose, F.C. Jentoft, Department of Inorganic Chemistry

Fritz-Haber-Institute of the Max Planck Society, Berlin

Einleitung

Katalysatoren auf der Basis von sulfatiertem Zirconiumdioxid (SZ) sind in der Lage, Alkane bei niedrigen Temperaturen zu isomerisieren, bei welcher die erwünschten verzweigten Alkane thermodynamisch bevorzugt sind. Die *n*-Butan-Isomerisierung an SZ [1] und mit Eisen- bzw. Mangan-promotiertem SZ (FeSZ bzw. MnSZ, [2]) kann bei Temperaturen unter 100°C durchgeführt werden. Trotz zahlreicher Versuche, die aktiven Zentren an SZ zu charakterisieren und die Funktion der Promotoren zu identifizieren, existiert bis heute noch kein einheitliches Modell.

IR-Spektroskopie ist geeignet, sowohl funktionelle Gruppen der Katalysator-Oberfläche (z.B. OH⁻, SO₄²⁻) als auch Reaktionsintermediate zu detektieren. Wir haben für diese Problemstellung die bislang wenig verwendete [3] *in situ*-DRIFTS eingesetzt. Zu Vergleichszwecken wurde die Reaktion auch in Festbettrohrreaktoren durchgeführt. Die katalytische Aktivität (Umsatz, Reaktionsgeschwindigkeit) und Selektivität in DRIFTS-Zelle und Rohrreaktor wurden *on-line*-gaschromatographisch bestimmt. Auch die Regenerierung der Katalysatoren wurde untersucht.

Synthese und experimentelle Details

SZ wurde durch Calcinieren von sulfatiertem hydratisiertem Zirconiumdioxid (MEL XZO 682/01) bei 550°C gewonnen. Mit 2 Gew.% Eisen bzw. Mangan promotiertes SZ (FeSZ bzw. MnSZ) wurde nach der *incipient wetness*-Methode erhalten und bei 650°C in einem Quarzschiffchen mit 17,1 ml Füllvolumen calciniert [2]. Die IR-Messungen wurden an einem Bruker IFS 66 FTIR-Spektrometer mit einer bis 500°C heizbaren *in situ*-DRIFTS-Zelle (Graseby Specac) bei einer Auflösung von 1 cm⁻¹ durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein Goldtiegel. Zur Analyse der Reaktionsgase wurde *on-line*-Gaschromatographie (Varian GC 3800) mit Flammenionisationsdetektion verwendet. Zur Aktivierung wurde der Katalysator mit einer nominellen Heizrate von 25°/min im N₂- oder O₂-Strom auf 500°C (IR-Zelle) bzw. 450°C (Rohrreaktor) geheizt und nach einer 30-minütigen Haltezeit auf Reaktionstemperatur abgekühlt. Die *n*-Butanisomerisierung ($p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$, $p_{n\text{-Butan}} = 10 \text{ hPa}$) wurde bei 50°C

(MnSZ, FeSZ) und 85°C bzw. 105°C (SZ) durchgeführt (Rohrreaktor: Katalysatormasse 500 mg, Gesamtfluß 80 ml/min; IR-Zelle: 150 mg, 30 ml/min).

Ergebnisse

Das Aktivitätsverhalten in der IR-Zelle ist reproduzierbar und gleicht demjenigen in einem Festbettrohrreaktor (s. Abb.1). Die Bandenpositionen in den DRIFT-Spektren sind auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ genau reproduzierbar. Während reines SZ in den katalytischen Experimenten in der IR-Zelle bei 85°C Reaktionstemperatur einen maximalen Umsatz von nur 0,1% erreicht, zeigt mit Eisen oder Mangan promotiertes SZ bereits bei 50°C einen Maximalumsatz von einigen Prozent (FeSZ: 7%, MnSZ: 4%). Die Selektivität für *i*-Butan lag durchweg über 95%. Bei SZ, FeSZ, MnSZ konnte im Laufe der Reaktion eine Wechselwirkung zwischen Sulfat und Reaktionsgas beobachtet werden (Schwächung der S=O-Doppelbindung und Stärkung der S-O-Einfachbindung). Im Gegensatz zu SZ ist bei FeSZ und MnSZ nach Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit eine deutliche Deaktivierung zu beobachten. Dabei kann die Verschiebung der S=O-Bande bei 1400 cm^{-1} mit dem Umsatz korreliert werden. Bei einem zur Aktivierung analogen Temperatur-Programm ist eine Regenerierung von MnSZ im Sauerstoffstrom möglich. Hierbei wird die ursprüngliche Aktivität wieder hergestellt und auch das Ausgangsspektrum zurückerhalten. Bei Verwendung von Stickstoff anstelle von Sauerstoff gelingt die Regenerierung nicht. Die Versuche zu Aktivierung und Reaktivierung haben auch gezeigt, daß sich IR-spektroskopisch detektierbare Unterschiede im Wassergehalt der Proben nicht auf die Aktivität auswirken.

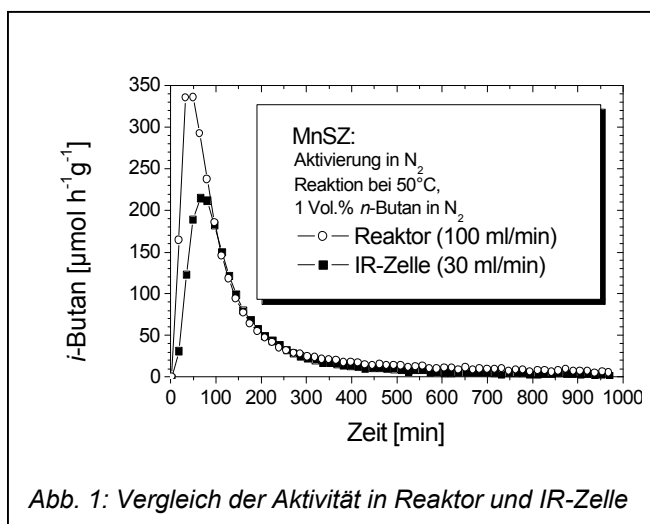


Abb. 1: Vergleich der Aktivität in Reaktor und IR-Zelle

Literatur

- [1] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 851-852.
- [2] A. Hahn, T. Ressler, R.E. Jentoft, F.C. Jentoft, *Chem. Comm.* **2001**, 537-538.
- [3] B. Li, R.D. Gonzalez, *Catalysis Today* **1998**, 55-67.