

Glimmerscheinung während des Calcinierens von Zirkonoxidkatalysatoren

A. Hahn, R.E. Jentoft, T. Ressler, F.C. Jentoft

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

Sulfatiertes Zirkonoxid (SZ) sowie mit Eisen und/oder Mangan promotiertes SZ sind aktive Katalysatoren für die Isomerisierung von *n*-Butan zu Isobutan unterhalb von 373 K [1]. Eine Schwierigkeit ist die reproduzierbare Darstellung dieser Systeme, für die i. d. R. ein röntgenamorpher Zirkonhydroxidträger mit Lösungen von Sulfat-, Eisen- und Manganionen getränkt und anschließend thermisch behandelt wird. Um die Geschehnisse im Verlauf des Calcinierens zu verfolgen, haben wir während des Heizprogramms (3 K/min auf 923 K, 3 h Haltezeit, Luftstrom) die Temperatur im Pulverbett gemessen.

Laut thermischer Analyse wird für reines Zirkoniumhydroxid bei ca. 723 K eine exotherme Reaktion erwartet [1], und frühe Beobachtungen eines "Erglimmens" beim Calcinieren [2] deuten eine kräftige Wärmeentwicklung an. In unseren Experimenten überhitzten sich die Proben bereits in der Aufheizphase, d.h. bei einer Ofentemperatur von 650-850 K; dabei kam es beim Calcinieren von 20 g reinem Zirkoniumhydroxid zu einer kurzzeitigen Temperatursteigerung von über 300 K mit einem Anstieg von 50 K/s. Der Zusatz von Sulfat, Eisen und Mangan verschob die Reaktion zu höheren Starttemperaturen und dämpfte die Überhitzung. Die Verwendung unterschiedlich großer Calcinierungsschiffchen (~2-17 ml) hatte einen dramatischen Effekt. Je größer die calcinierte Menge, desto früher und teilweise auch heftiger verlief die Überhitzung, desto größer war die BET-Oberfläche, und desto aktiver war der erhaltene Katalysator. Durch die Überhitzung induzierte Effekte wurden also nicht während der folgenden dreistündigen Haltezeit bei 923 K annulliert. Die erfolgreiche und reproduzierbare Präparation von Zirkonoxidkatalysatoren verlangt demnach definierte Wärmeübertragsbedingungen.

[1] X. Song, Y. Sayari, *Catal. Rev.- Sci. Engr.* **38** (1996) 329

[2] L. Gmelin (nach Davy), *Handbuch der theoretischen Chemie*, Bd. II, Frankfurt (1817), p. 497