



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Untersuchung von Zirkonoxidkatalysatoren mit Adsorptionskalorimetrie



Sabine Wrabetz, Alexander Hahn, Thorsten Ressler und Friederike Jentoft
*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie,
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin (Dahlem)*

Saure Katalysatoren sind von technischer Bedeutung bei der Verarbeitung von Rohöl, dabei werden die aggressiven Mineralsäuren zunehmend durch Festkörperkatalysatoren ersetzt. Sulfatiertes Zirkonoxid ist ein bereits bei 298 K aktiver Katalysator für die Skelettisomerisierung von *n*-Butan zu Isobutan [1], und die Aktivität des Materials läßt sich durch Promotierung mit Eisen und/oder Mangan steigern [2]. Es ist bisher nicht gelungen, die für die Alkanumwandlung katalytisch aktiven Zentren dieser Systeme zu identifizieren. Mit Hilfe der Adsorptionskalorimetrie lassen sich zwei Größen ermitteln, die für die Reaktivität wichtig sind: die Anzahl verfügbarer Adsorptionszentren für ein bestimmtes Molekül, sowie die Stärke der Wechselwirkung mit diesem Molekül (Adsorptionswärme).

Die Zirkonoxidkatalysatoren wurden durch Calcinierung kommerziell erhältlicher Hydroxide (teilweise nach Addition von Fe oder Mn) bei 823-923 K erhalten. Die Proben wurden bei 473-723 K im Vakuum aktiviert und in modifizierte SETARAM-Kalorimeter (D.A.M. bzw. MS70 [3]) überführt, wo die Adsorption von Isobutan und Propan bei 313 K untersucht wurde. Die Mikrokalorimeter sind mit einem volumetrischen System gekoppelt, so daß bei sukzessiver Belegung der Zentren an der Katalysatoroberfläche die Adsorptionsisotherme erhalten wird. Gleichzeitig kann für jeden Adsorptionsschritt die differentielle Adsorptionswärme q_{diff} als Maß für die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und ausgewähltem Molekül bestimmt werden.

Die Sorptionskalorimetrie erwies sich als äußerst empfindliche Methode, um durch die Vorgeschichte der Probe bedingte Eigenschaftsänderungen nachzuweisen. Zur Vorgeschichte gehören: das Alter der Probe (gerechnet ab Calcinierungsdatum), die Vorbehandlungstemperatur, sowie vorhergehende Adsorptionszyklen. Obwohl die Proben bei milden Bedingungen (Raumtemperatur/Luft) gelagert wurden, änderten sie ihre Sorptionseigenschaften. Mit zunehmendem Alter der Probe (20 d bis > 1 a) nahm die sorbierte Menge ab, während q_{diff} im Bereich kleiner Bedeckungen (< 2 $\mu\text{mol/g}$) zunahm; dieser Trend wurde für die Sorption von Isobutan und Propan an einer Serie modifizierter Zirkonoxide beobachtet. Mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur nahm die sorbierte Menge zu. Wurde das Sorbat durch Evakuieren entfernt und erfolgten weitere Adsorptionszyklen, führte dies ebenfalls zu Änderungen von q_{diff} bei kleinen Bedeckungen. Oberhalb von 2 $\mu\text{mol/g}$ betrug q_{diff} 35-50 kJ/mol (Propan, Isobutan, alle Proben).

Die Adsorption von Isobutan an reinem ZrO_2 verlief ungewöhnlich, denn q_{diff} nahm bis zu einer Bedeckung von 1-2 $\mu\text{mol/g}$ zu. Die Auswertung des Abfalls des Wärmesignals unter Kenntnis der Zeitkonstante des Kalorimeters erlaubt es, endotherme und exotherme Folgereaktionen zu identifizieren [4]. Hier wurden mitunter zwei sich überlagernde Wärmesignale detektiert, so daß von exothermen Folgereaktionen im Anschluß an die Adsorption auszugehen ist. Dabei könnte sowohl das Sorbat weiterreagieren als sich auch das Substrat durch die Adsorption verändern. Die Aufklärung verspricht wichtige Erkenntnisse über die Wechselwirkung von Alkanen und Zirkonoxidkatalysatoren.

[1] M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980) 851.

[2] F.C. Lange, T.-K. Cheung, B.C. Gates, Catal. Lett. **41** (1996) 95.

[3] E.N. Coker, H.G. Karge, Rev. Sci. Instrumen. 68 (1997) 4521.

[4] C. Pluntke, G. Wedler, G. Rau, Surf. Sci. 134 (1983) 145.