



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Untersuchung von Alterungseffekten bei Zirkonoxidkatalysatoren mit Röntgenbeugung und Sorptionskalorimetrie



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

- Einführung in die Problemstellung

Bisher konnte nicht geklärt werden, welche Rolle die Phasenzusammensetzung sulfatierter Zirkonoxide für deren katalytische Aktivität bei Isomerisierungsreaktionen spielt [1,2]. Wir sind der Frage nachgegangen, ob die Phasenzusammensetzung überhaupt als stabil zu betrachten ist oder ob sie Alterungsprozessen unterliegt. Gleichzeitig wurde durch Sorption von Alkanen untersucht, ob sich neben den Volumeneigenschaften auch die Oberflächeneigenschaften mit der Zeit ändern.

- Experimentelles und Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Herstellung promotierter Proben (Gesamtpromotorgehalt: 0.5 -5 Gew.% Metall) wurden die Ausgangsmaterialien Zirkoniumhydroxid und sulfatiertes Zirkoniumhydroxid (Magnesium Elektron) 21 h bei 110°C getrocknet, mit wässrigen Lösungen von $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und/oder $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ nach dem Incipient Wetness-Verfahren getränkt, bei RT getrocknet und bei 650°C calciniert. Unpromotierte Systeme wurden bei 550°C calciniert. Röntgenbeugungsexperimente (XRD) wurden mit einem STOE Transmissionsdiffraktometer STADI-P mit Ge-Primärmonochromator, $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung und ortsauflösendem Detektor durchgeführt. Sorptionskalorimetrie wurde nach Aktivierung bei 450°C mit einem modifizierten [3] SETARAM MS-80 Calvet-Kalorimeter durchgeführt; Propan oder Isobutan wurden bei 40°C sorbiert. Alle Proben wurden bei RT an Luft gelagert.

XRD: Die Phasenzusammensetzung unmittelbar nach Calciniierung variierte von rein tetragonal bis zu 90% monoklin. Sulfatierte und promotierte sulfatierte Pro-

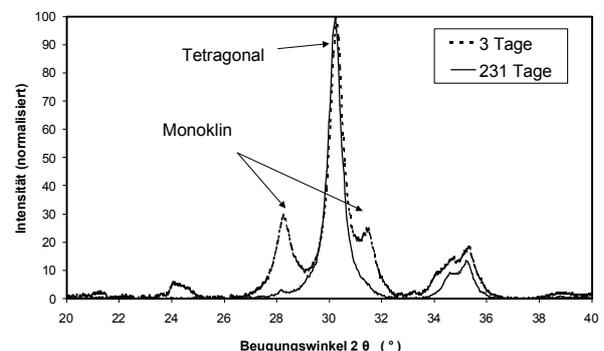


Abb. 1: Diffraktogramme von mit 1,5% Fe und 0,5% Mn promotiertem sulfatiertem Zirkonoxid, aufgenommen 3 bzw. 231 Tage nach der Calciniierung.

ben zeichneten sich durch einen höheren tetragonalen Gehalt aus, wobei mit zunehmendem Promotorgehalt das Verhältnis c/a abnahm, entsprechend einer Annäherung an die kubische Phase. Mit zunehmendem Alter (ab Calciniierung) der Proben schrumpfte der monokline Anteil, typischerweise um 5-15% in 100 Tagen (Abb. 1). Dieser Verlauf ist bemerkenswert, da zumindest für reines ZrO_2 die monokline Phase die thermodynamisch stabile Phase bei RT sein sollte.

Mikrokalorimetrie: Adsorptionsisothermen und -wärmen frisch calcinierter

Proben waren gut reproduzierbar. Bei der Adsorption von Isobutan an ZrO_2 und von Propan an mit 2% Fe promotiertem sulfatiertem ZrO_2 (Abb. 2) nahm mit zunehmendem Alter der Probe die sorbierte Menge ab, während die Wärmen bei kleinen Bedeckungen zunahmen. Reines ZrO_2 wies nach dem Sorptionsexperiment einen 35% höheren Anteil an monokliner Phase auf. Die Adsorption von Propan an sulfatiertem Zirkonoxid hingegen verlief 6 Tage bzw. 4 Monate nach der Calciniierung nahezu identisch.

- Schlußfolgerungen

Die Phasenzusammensetzung von reinen und modifizierten Zirkonoxiden kann sich mit der Zeit ändern, allerdings sind Unterschiede u.U. erst nach Zeiträumen von 100 Tagen und mehr zu detektieren. In der Regel nimmt der Anteil der monoklinen Phase ab. Die Zahl der Chemisorptionszentren für kleine Alkane kann sich mit der Zeit verringern; auch qualitativ ist die Adsorption eine andere, da sich die Sorptionswärmen ebenfalls ändern.

- Literatur

[1] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoreto, J. Catal. 157 (1995) 109.

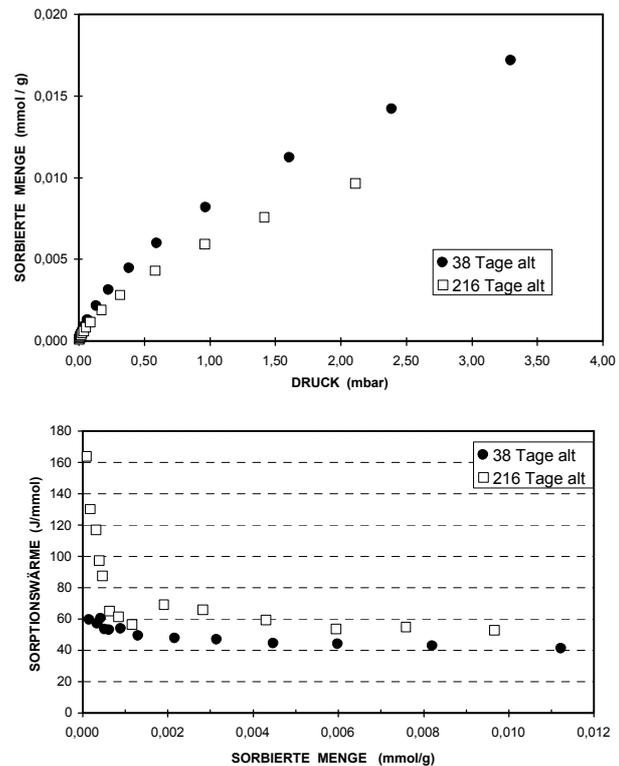


Abb. 2: Sorptionsisothermen (oben) und differentielle Sorptionswärmen (unten) für die Adsorption von Propan an mit 2% Fe promotiertem sulfatiertem Zirkonoxid, aufgenommen 38 bzw. 216 Tage nach der Calciniierung.

[2] W. Stichert, F. Schüth, J. Catal. 174 (1998) 242.

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