



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Edukt & Produkt-Adsorption an sulfatierten ZrO_2 -Katalysatoren im Zustand unterschiedlicher Aktivität: Eine quasi-*in-situ*-mikrokalorimetrische Untersuchung



S. Wrabetz, X. Yang, F.C. Jen toft
Abteilung Anorganische Chemie, Fritz -Haber-Institut der Max -Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Sulfatiertes ZrO_2 (SZ) ist bereits bei 373 K katalytisch aktiv für die technisch bedeutende Isomerisierung von *n*-Butan zu Isobutan [1], allerdings deaktiviert es rasch. In situ UV -vis Experimente zeigen, dass während der Deaktivierungsphase ungesättigte Verbindungen auf der Oberfläche abgelagert werden. In welchem Ausmaß diese Ablagerungen Adsorptionszentren für die an der Reaktion beteiligten Moleküle blockieren, war Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Es wurde eine quasi-*in-situ*-Technik entwickelt, bei der die katalytische Reaktion bis zu einem bestimmten Punkt des Umsatzprofils angefahren ($T_{\text{Reaktion}} = 373 \text{ K}$, $p_{n\text{-Butan}} = 1 \text{ kPa}$), der erhaltene Katalysator in inerter Atmosphäre ins Kalorimeter (SETARAM MS 70) transferiert und dann die Oberfläche durch Adsorption von Sondenmolekülen charakterisiert wurde. Das Sorptiv wurde schrittweise bei $T_{\text{Adsorption}} = 313 \text{ K}$ dosiert [2], so daß die gesamte Adsorptionsisotherme und die differentiellen Adsorptionswärmen erhalten wurden. Mit den Sonden *n*-Butan und Isobutan wurden äußerst spezifisch nur reaktionsrelevante Zentren abgetastet.

Die Experimente zeigten, dass die Katalysatoroberfläche während der *n*-Butan Isomerisierung einer Veränderung unterliegt. Die Deaktivierung ist verbunden mit einem Verlust an Adsorptionszentren für *n*-Butan & Isobutan. Es änderte sich auch die Form der Adsorptionsisotherme; in einem modifizierten Langmuirmodell resultierten über das Reaktionsprofil verschiedene Werte für die Reaktionsordnung und den *b*-Wert ($k_{\text{Ads.}}/k_{\text{Des.}}$). Nur ca. 20 $\mu\text{mol/g}$ der Zentren (bei kleinen Bedeckungen) änderten ihre Adsorptionswärme über das Reaktionsprofil, entsprechend ca. 2% der vorhandenen Sulfatgruppen. Hohe Umsätze zu Isobutan korrelierten mit hohen differentiellen Sorptionswärmen für *n*-Butan (55-80 kJ/mol) und kleinen differentiellen Sorptionswärmen für Isobutan (10-50 kJ/mol). War der Katalysator im Zustand höchster Aktivität, traten im Kalorimeter trotz der niedrigen Temperatur nach der Adsorption von *n*-Butan Folgereaktionen ein, die durch ihre Reaktionswärmen und durch Gasphasenanalyse detektierbar waren.

[1] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6439.

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