



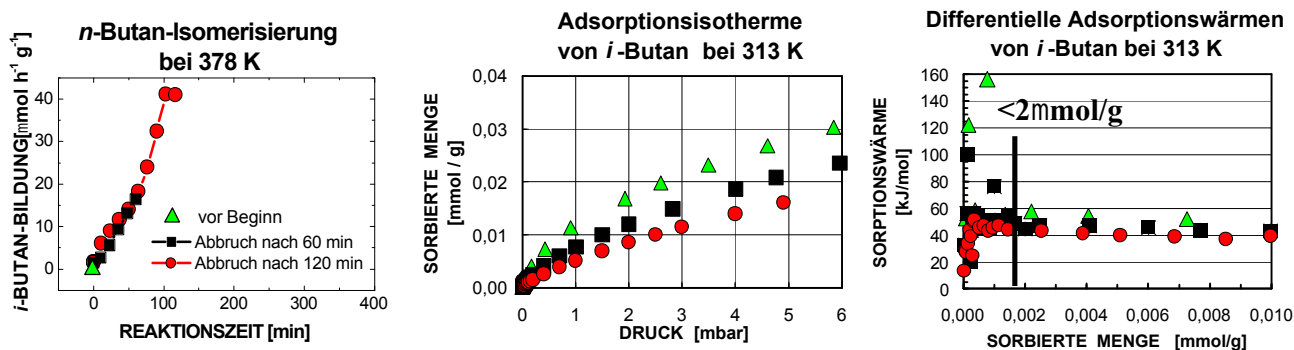
Mikrokalorimetrische Untersuchung der Adsorption von Reaktanden an sulfatierten Zirconiumdioxidkatalysatoren im Zustand unterschiedlicher katalytischer Aktivität

S. Wrabetz, X. Yang, F.C. Jen toft

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

Katalysatoren auf Basis von sulfatiertem ZrO_2 (SZ) sind bereits bei 373 K aktiv für die technisch bedeutende Isomerisierung von *n*-Butan zu *i*-Butan [1]. Art und Anzahl der aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche sind unbekannt ebenso wie die Stärke ihrer Wechselwirkung mit den an der Reaktion beteiligten Molekülen. Die Ursachen der anfänglichen Induktionsphase (stetiger Umsatzzuwachs) sind unklar, die der nachfolgenden Desaktivierung strittig. Die katalytische Aktivität von SZ wird von Präparationsparametern beeinflusst, aber auch von der Dauer der Lagerung sowie notwendigen Vorbehandlungen fürs Experiment (z.B. Verreiben), so daß die Korrelation katalytischer Umsatzdaten mit Ergebnissen aus der Charakterisierung erschwert ist.

Bei der von uns eingesetzten Sorptionsmikrokalorimetrie wird das Sorptiv schrittweise dosiert, so daß die gesamte Adsorptionsisotherme und die differentiellen Adsorptionswärmen erhalten werden. Neben der Gesamtzahl ist damit auch die Anzahl der Adsorptionsplätze mit einer bestimmten Adsorptionswärme bekannt (Zentrenverteilung). Die Verwendung von Edukt *n*-Butan und Produkt *i*-Butan als Sondenmolekülen sorgt dafür, daß äußerst spezifisch nur reaktionsrelevante Zentren abgetastet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem eine quasi *-in-situ-* Technik entwickelt, bei der die katalytische Reaktion angefahren und der dann erst erhaltene aktive Katalysator untersucht wurde. Dazu wurde SZ (500 mg, Partikel fraktion 0,4-0,6 mm) in eine Kalorimetermeßzelle gefüllt, unter N_2 -Strom bei 723 K behandelt und die Zelle dann bei 378 K mit 1% *n*-Butan in N_2 gespeist. Die Isomerisierung wurde mit on-line Gaschromatographie verfolgt. Nach bestimmten Reaktionszeiten wurde die Zelle gasdicht verschlossen, bei 378 K evakuiert und nach Abkühlen in ein SETARAM MS70 Calvet-Kalorimeter eingesetzt und mit dem Gasdosiersystem [2] verbunden. Anschließend wurden bei 313 K *n*-Butan oder *i*-Butan adsorbiert. Ein wesentlicher Teil der Experimente war die kalorimetrische Untersuchung eines SZ-Katalysators nach verschieden langem Einsatz in der Isomerisierung.



Die Anzahl der Adsorptionsplätze für das Produkt *i*-Butan nahm mit der Reaktionszeit ab, was auf Belegung von Plätzen durch Nebenprodukte (Verkokung) oder durch Verunreinigungen im Reaktionsgas zurückgeführt werden kann. Die diff. Wärmen unterschieden sich nach unterschiedlichen Reaktionszeiten nur im Bereich der sehr kleinen Bedeckungen (<2 $\mu\text{mol/g}$) signifikant. Dabei war die Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit von *i*-Butan mit einer Abschwächung der Wechselwirkung zwischen *i*-Butan und Adsorptionsplatz gekoppelt. Das Desorptionsverhalten des Produkts ist somit ein entscheidender Aspekt für das katalytische Verhalten von SZ.

Eine analoge Versuchreihe mit *n*-Butan als Sonde ergab, daß SZ -Proben, die im katalytischen Experiment bis kurz vor ihr Umsatzmaximum geführt wurden, in einem extrem aktiven Zustand vorliegen, so daß bei 313 K auf die Adsorption von *n*-Butan weitere, exotherme Reaktionen folgen.

Die Experimente zeigen, daß sich die Oberfläche des SZ -Katalysators während der *n*-Butan-Isomerisierung stark verändert. Damit läßt sich verstehen, warum eine Korrelation katalytischer Ergebnisse mit Ergebnissen aus der Charakterisierung mitunter problematisch ist, wenn die Charakterisierung am nicht angefahrenen Katalysator erfolgt.

[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.