

## MIKROKALORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON ADSORPTIONSWÄRMEN ZUR CHARAKTERISIERUNG SAURER FESTKÖRPERKATALYSATOREN

Saure Katalysatoren sind von enormer technischer Bedeutung bei der Aufarbeitung von Rohöl (z.B. Spaltungs-, Isomerisierungs-, Alkylierungsreaktionen). Traditionell im Gebrauch befindliche Mineralsäuren sind korrosiv, schwer handhabbar und problematisch zu entsorgen, weshalb sie zunehmend durch Festkörperkatalysatoren ersetzt werden. Daher besteht ein Bedarf nach neuen, stark sauren Festkörperkatalysatoren. Sulfatiertes Zirkonoxid ist ein bereits bei Raumtemperatur aktiver Katalysator für die Skelettisomerisierung von *n*-Butan zu *iso*-Butan [1], die bei tiefen Temperaturen thermodynamisch begünstigt ist. Die Aktivität des Materials läßt sich durch Promotierung mit Eisen und/oder Mangan steigern [2].

Die Bestimmung der Art, Anzahl und Stärke saurer Zentren an Pulveroberflächen ist oft erschwert durch die Koexistenz verschiedener Zentren. Koppelt man die Mikrokalorimetrie mit einem volumetrischen System, werden bei geeigneter Temperaturwahl diese Zentren sukzessive mit Sondenmolekülen belegt, und für jeden Adsorptionsschritt kann die differentielle Adsorptionswärme als Maß für die Säurestärke der jeweiligen Zentren bestimmt werden. Während bei spektroskopischen Messungen, die mit der Adsorption von Sonden arbeiten, nur relative Aziditätsskalen (Verschiebung von Banden im IR, NMR) entstehen, bietet die Adsorptionskalorimetrie hingegen absolute Werte.

ZrO<sub>2</sub> und sulfatiertes ZrO<sub>2</sub> wurden durch Calciniierung von Hydroxidvorläuferverbindungen (Magnesium Elektron) bei 823K erhalten. Mit Eisen und Mangan promotierte Katalysatoren wurden nach dem *incipient wetness* Verfahren, ebenfalls ausgehend von Hydroxiden, erhalten, wobei bei 923K calciniert wurde [2]. Die BET-Oberfläche sowie die Phasenzusammensetzung der Proben wurde analysiert. Als Vergleichssubstanz diente H-ZSM5 (Degussa, Si/Al=17). Die Zirkonoxidproben wurden bei 723K (H-ZSM5: 675K) im Vakuum aktiviert und in ein modifiziertes SETARAM Calvet-Kalorimeter [3,4] überführt, wo die Adsorption von Propan bei 313K untersucht wurde.

Die Sorptionswärme von Propan an ZrO<sub>2</sub> beträgt bei Bedeckungen <2 µmol/g 40-50 kJ/mol, bei Bedeckungen >2 und <15 µmol/g 30-40 kJ/mol und fällt bei noch höheren Bedeckungen ab. An sulf. ZrO<sub>2</sub> und Fe-/Mn-promotiertem sulf. ZrO<sub>2</sub> werden bei Bedeckungen <2 µmol/g Adsorptionswärmen von 50-60 kJ/mol gemessen, bei Bedeckungen >2 und <15 µmol/g sind es 40-50 kJ/mol, und ab ca. 20 µmol/g deutlich weniger. Möglicherweise treten bei extrem kleinen Bedeckungen noch höhere Sorptionswärmen auf. Übereinstimmend mit katalytischen Daten konnten Unterschiede zwischen reinem und sulfatiertem ZrO<sub>2</sub> detektiert werden, während zunächst kein Effekt der Promotoren herausgearbeitet werden konnte.

[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] L.C. Josefowicz, H.G. Karge, E.N. Coker, J. Phys. Chem. **98** (1994) 8053.