

In situ Untersuchungen zur Festkörperstruktur von Molybdän-Heteropolysäuren als Partialoxidationskatalysatoren

T. Ressler, J. Wienold, R.E. Jentoft, F. Girgsdies

Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der MPG
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Molybdän-Heteropolysäuren (HPA) in der Keggin-Struktur ($H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$) sind aktive Katalysatoren für die selektive Oxidation von Alkenen oder Aldehyden (z.B. Methacrolein zu Methacrylsäure). [1] Verglichen mit der freien Säure besitzen insbesondere die Cäsiumsalze der HPA (z.B. $Cs_xH_{3-x}[PMo_{12}O_{40}]$ ($2 \leq x < 3$)) eine ausgezeichnete Selektivität und Aktivität verbunden mit einer verbesserten Stabilität. Obwohl Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von HPAs bereits intensiv untersucht wurden, ist es ungeklärt, ob die Keggin-Struktur der HPA unter Reaktionsbedingungen erhalten bleibt und somit direkt mit der katalytischen Aktivität der HPA korreliert werden kann [2] oder ob die Keggin-Struktur der HPA thermisch nicht stabil ist und sich unter den Reaktionsbedingungen charakteristisch verändert. [3]

In diesem Beitrag werden in situ Röntgenbeugungs (XRD)- und röntgenabsorptionsspektroskopische (XAS)- Untersuchungen zur Struktur von HPA unter reduzierenden Gasatmosphären (Wasserstoff oder Propen und Sauerstoff) beschrieben. Unter Reaktionsbedingungen bildet sich durch Autosolifikation eine Mo-HPA, deren langreichweitige Struktur der der Cs-HPA entspricht, deren kurzreichweitige Struktur allerdings von der der freien Säure und der Cs-HPA abweicht. Die lokale geometrische Struktur der gebildeten Mo-HPA ähnelt eher der von anderen Molybdänoxiden (MoO_3 oder AHM). Dies deutet darauf hin, dass beide Systeme, HPA und Molybdänoxide, unter Reaktionsbedingungen dieselbe lokale Struktur und daher auch dieselben aktiven Zentren für die Partialoxidation ausbilden.

Offensichtlich entsprechen die lokale geometrische und elektronische Struktur der HPA unter den Reaktionsbedingungen der Oxidationskatalyse nicht der ursprünglichen Keggin-Struktur. Aussagekräftige „Struktur“-Eigenschafts-Beziehungen erfordern zuverlässige Strukturuntersuchungen, da häufig die „Struktur“ nicht der Ausgangsstruktur des Materials entspricht, sondern unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen ermittelt werden muss.

[1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis* 41, 443-673 (2001).

[2] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Catal.* 163, 87 (1996).

[3] S. Albonetti, F. Cavani, et al., *J. Catal.* 146, 491 (1994).