

MULTIELEMENT - OXIDSYSTEME ALS KATALYSATORMASSE FÜR PARTIALOXIDATIONEN: WIE ZÄHMT MAN ATOMAREN SAUERSTOFF ?

R. Schlögl, H. Werner, D. Herein, Th. Schedel-Niedrig, Y. Uchida, G. Weinberg, U. Wild
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Die selektive Oxidation organischer Verbindungen mit Luftsauerstoff zählt zu den sehr schwer zu beherrschenden katalytischen Verfahrensgruppen. Trotz intensiver Bemühungen gelingt es noch immer erst unvollkommen, diese energetisch und umweltchemisch sehr attraktive Verfahrensrouten auf breiter Front einzusetzen. Der Hauptgrund ist die ungünstige thermodynamische Situation mit einem sehr stabilen O_2 -Molekül und sehr stabilen Oxidationsendprodukten. Damit muß die Reaktion sehr weit von Gleichgewichtslagen entfernt geführt werden, was oft sehr geringe Umsätze zur Folge hat. Aus den funktionierenden Prozessen lernen wir, daß der Feineinstellung der Oxidationskraft des atomaren Sauerstoffes über die stoffliche Gestaltung des empirisch optimierten Katalysatormaterials eine entscheidende Bedeutung für den Gesamtprozeß zukommt.

An den Beispielen der Systeme Heteropolymolybdate/Isopropanol, Vanadiummolybdat/Methanol und Kupfer/Methanol gehen wir den Prinzipien nach, wie atomarer Sauerstoff kontinuierlich entsteht, welcher chemische Bindungszustand aktive von inaktiven Spezies unterscheidet und welche Rolle Promotorsubstanzen spielen. Es zeigt sich, daß in allen Fällen metastabile Strukturen auftreten, die durch eine komplexe Verknüpfung der Strukturelemente gekennzeichnet sind. Dadurch entsteht eine lokale Redoxaktivität, die bei zyklischer Betätigung geometrische Bewegungen von Strukturelementen bedingt. Der Austausch von Oberfläche und Volumen bezüglich der Konzentration von atomarem Sauerstoff ist ein weiterer effizient funktionierender Prozeß. Die zu Grunde liegende Ionenleitfähigkeit erfordert für effizientes Funktionieren spezielle mesoskopisch-strukturelle Gegebenheiten. Die vorgestellten Katalysatoren entpuppen sich als Funktionsmaterialien, bei denen alle Dimensionen der Struktur, vom atomaren Aufbau über die Defektstruktur bis hin zur Korn- und Mosaikstruktur, optimiert sind. Erkennt man dies, wird klar, daß zumindest diese Art von Katalyse keineswegs eine „reine Sache der Oberfläche“ ist. Die stoffliche Komplexität steht hier im Dienste der Aufrechterhaltung eines Kristallstrukturtypes, der trotz starker chemischer Belastung (reduktive Atmosphäre) eine offene Verknüpfung von Metall-Sauerstoff-Polyedern aufweist. Diese Offenheit der Verknüpfung ist der Schlüssel zum atomistischen Verständnis des lange bekannten Mars-van-Krevelen Reaktionsmechanismus von Partialoxidationsprozessen.