In Situ Investigations of Structure-activity correlations of Mixed Molybdenum Oxide Catalysts

E. Rödel, R.E. Jentoft, T. Ressler*

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

Keywords: In situ; XAS; XRD; (Mo,V,W) Mixed oxide catalyst

Introduction

Molybdenum containing catalysts are widely used for the selective oxidation of propene in the presence of gas phase oxygen at temperatures above ~600 K. Crystalline $(Mo,V,W)_5O_{14}$ constitutes a three-dimensional model system for the more complex molybdenum based mixed oxide catalysts that are employed industrially for various partial oxidation reactions [1]. However, little is known about the cooperation of the different cations and their role for the stabilization of the active phase. Here we present investigations of the structural evolution of $(Mo,V,W)_5O_{14}$ under propene oxidation conditions at different temperatures using in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS) and in situ X-ray diffraction (XRD).

Experimental

The $Mo_{0.68}V_{0.23}W_{0.09}$ oxide catalyst was prepared by spray-drying mixed solutions of ammonium heptamolybdate, ammonium metatungstate and vanadyl oxalate and calcined at 623 K in air and 713 K in helium [2]. Combined in situ XRD/MS experiments were performed on a STOE STADI P powder diffractometer employing a Bühler HDK S1 chamber. The gas phase composition at the cell outlet was analyzed on line with a mass spectrometer. Measurements were conducted under atmospheric pressure in flowing reactants. Combined transmission XAS/MS experiments were performed at the Mo-K edge at beamline X1 at HASYLAB in a flow-reactor at atmospheric pressure in flowing reactants (~30 ml/min). Time-resolved in situ XAS experiments were carried out at the Mo-K edge utilizing an energy-dispersive spectrometer (ESRF, ID24).

Results

The $(Mo,V,W)_5O_{14}$ material prepared exhibited an onset of catalytic activity at about the same temperature as MoO_3 (~600 K) indicating similar active sites and structure-activity correlations. Isothermal in situ XAS experiments while changing the gas atmosphere from propene to propene and oxygen revealed a decreasing average Mo oxidation state during catalysis with increasing reaction temperature. In situ XRD showed that the catalyst exhibits no phase changes during catalysis under mildly reducing conditions (10% propene, 10% oxygen). The $(Mo,V,W)_5O_{14}$ employed is stable in oxygen up to 773 K, whereas it is strongly reduced in 10% propene or 10% H_2 at temperatures above 723 K.

[1] R. K. Grasselli, *Catalysis Today* **1999,** *49,* 141.
[2] S. Knobl et al., *J. Catalysis* **2003,** *215,* 177.

DOI: 10.1002/zaac.200470125

Tieftemperaturuntersuchungen an synthetischem Cu_3BiS_3

A. Roduch, A. Pfitzner*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

Keywords: Cu_3BiS_3 (Wittichenit); Low temperature investigations; Phase transitions.

Von Cu_3BiS_3 kennt man bis jetzt drei Modifikationen. Es ist bei Raumtemperatur orthorhombisch mit a = 7.723 Å, b = 10.395 Å und c = 6.716 Å, RG $P2_12_12_1$ [1] und bei T > 190°C orthorhombisch mit a = 7.705Å, b = 10.400 Å, c = 6.720 Å, RG *Pnma* [2]. Für 110°C < T < 190°C wird ein inkommensurables, orthorhombisches Intermediat beobachtet mit Satelliten entlang c* [2, 3]. In allen Strukturen liegen diskrete BiS_3^{3-}-Einheiten vor, deren Anordnung nahezu gleich bleibt. Die einzelnen Modifikationen unterscheiden sich in der Verteilung der trigonal planar koordinierten Kupferatome.
Mizota et al. [4] berichten über eine Phasenumwandlung bei −38°C, die wir genauer untersucht haben. Röntgenpulveruntersuchungen bei −100°C ergeben eine orthorhombische Metrik mit a = 7.729(2) Å, b = 10.280(2) Å, c = 6.677(1) Å. Die Struktur konnte durch Röntgenbeugung an einem Einkristall bei −130°C ermittelt werden. Es zeigt sich, dass beim Übergang von der Raum- zur Tieftemperaturmodifikation eine Erhöhung der Symmetrie von $P2_12_12_1$ nach $Pnm2_1$ eintritt. Die Anordnung der BiS_3^{3-}-Einheiten bleibt dabei erhalten. Eine Änderung zeigt sich in der Verteilung des Kupfers und der Koordination des Schwefels. Während bei Raumtemperatur ausschließlich $[SBiCu_3]$-Einheiten vorliegen, existieren bei tiefen Temperaturen $[SBiCu_3]$-, $[SBiCu_2]$- und $[SBiCu_4]$-Baugruppen.

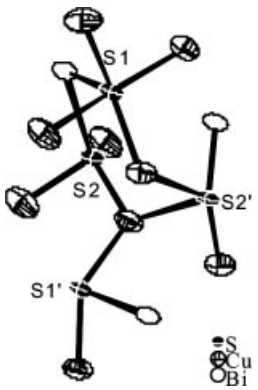

Abb. 1 Koordination der Schwefelatome mit Bismut und Kupfer in Cu_3BiS_3 bei −130°C.

[1] V. Kocman, E. Nuffield, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B29*, 2528.
[2] E. Makovicky, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 85.
[3] E. Makovicky, *N. Jb. Miner. Abh.* **1992**, *168*, 185.
[4] T. Mizota, A. Inoue, Y. Yamada, A. Nakatsuka, N. Nakayama, *Mineral. J.* **1998** , *20*, 81.

DOI: 10.1002/zaac.200470126

