

Teilprojekt A2

Metalloxide und feste Supersäuren als heterogene Katalysatoren

Projektleiter: Prof. Dr. H. Knözinger (LMU)

Industriepartner: Consortium für elektrochemische Industrie
GmbH, München

Projektbearbeiter: Dipl. Phys. E. Bosch (LMU)

Dipl. Chem. M. Scheithauer (LMU)

Dipl. Chem. U.A. Schubert (LMU)

Dipl. Chem. J. Spengler (LMU)

Dr. H.-J. Eberle (Consortium)

Dr. J. Zühlke (Consortium)

1. EINLEITUNG

Phtalsäureanhydrid (PSA) gehört zu den wichtigsten organischen Grundchemikalien. Die industrielle Herstellung von PSA erfolgt ausschließlich über die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von o- Xylol oder Naphtalin mit Luft in Rohrbündelreaktoren.

In der Regel findet bei der Oxidation ein titanoxidgetragener (Anatasmodifikation) Monolagenkatalysator auf der Basis von V_2O_5 Verwendung. Damit lassen sich Selektivitäten bis über 80 mol % PSA bei nahezu vollständigem Umsatz erzielen. Die Verwendung von Sb/V-Mischoxiden auf Anatas führt zu gesteigerter Selektivität bezüglich PSA. Der Einfluß von Sb_2O_3 auf den verwendeten Katalysator in Bezug auf die strukturelle und chemische Charakterisierung des Sb-oxids oder des Mischoxids mit V-oxid ist bisher weitgehend ungeklärt.

Die Herstellung des industriell verwendeten Katalysators erfolgt durch Imprägnation des Trägermaterials aus wässriger Lösung mit anschließender Trocknung und Kalzinierung. Bei der hier vorgestellten Arbeit wurde ein alternativer, lösungsmittelfreier Weg zum Aufbringen der Aktivkomponenten auf den Träger besprochen.

Die mechanochemische Beeinflussung von Festkörpern führt nicht nur zur Änderung ihrer Morphologie und Textur bzw. zur Ausbildung von z.B. Oberflächenverbindungen, sondern im Fall von Katalysatoren auch zu einer Änderung der katalytischen Aktivität.

Im folgenden wird über spektroskopische Untersuchungen zur tribochemisch induzierten Dispersion von Sb- und V-oxid auf TiO_2 sowohl in den binären Systemen Sb-oxid/ TiO_2 und V-oxid/ TiO_2 als auch im ternären System Sb-, V-oxid/ TiO_2 berichtet.

Das Mahlen der Katalysatorkomponenten des ternären Systems $Sb_2O_3/V_2O_5/TiO_2$ in einer Kugelmühle mit anschließender Kalzinierung soll in Bezug auf die Dispersion der Einzelkomponenten auf dem Trägermaterial vergleichbare Ergebnisse zu konventionell hergestellten Systemen erzielen. Außerdem soll auch gezeigt werden, welchen Einfluß auf die

Dispergierbarkeit die Zugabe von 10 Gew. % H₂O zum Mahlgut im Verhältnis zur trockenen Mahlung hat.

Die durch Mahlen der Einzelkomponenten hergestellten Katalysatoren wurden in einem speziell dafür aufgebauten Mikroreaktor nach ihrer Aktivität und Selektivität für die o-Xylol-Oxidation mit Luft-sauerstoff untersucht und mit industriell im Einsatz befindlichen Katalysatoren verglichen.

2. EXPERIMENTELLES

Die Probenpräparation durch Mahlung in einer Planetenmühle wurde bereits im 1. Status-Bericht, 1995 dargestellt. Für die Monolagen von Sb₂O₃ und V₂O₅ in den gemischtoxidischen Systemen wurden 3 bzw. 4.5 Gew. % der Aktivkomponenten eingesetzt.

Die Charakterisierung der binären und ternären Oxide erfolgte durch BET-, XRD-, DR-UV-VIS-, LRS-, NMR-, ESR-, DTA/TG-, LEIS-, TPR-, XPS-, XANES-Untersuchungen.

Ein Festbettreaktor mit GC-Analyse wurde zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaften der Präparate eingesetzt.

3. RESULTATE UND DISKUSSION

3.1. Spektroskopische Charakterisierung

Der Einfluß des Mahlprozesses auf die Einzelsysteme TiO₂, Sb₂O₃ und V₂O₅ wurden bereits im 1. Status-Bericht (1995) beschrieben.

3.1.1. Sb₂O₃/TiO₂

Mit Hilfe der XP-Spektroskopie ist es möglich Aussagen über die Dispersion von getragenen Spezies zu gewinnen. Für das Verhältnis der Signalintensitäten von Sb3d_{3/2} und Ti2p_{1/2} findet man eine stete Abnahme in Abhängigkeit von der Mahldauer (Abb.1). Die Abnahme des

Intensitätsverhältnisses korreliert mit der Zunahme der Dispersion von Sb-oxid auf TiO_2 . Man erkennt bei allen Trockenmahlungen, daß die Signalverhältnisse bei kurzen Mahldauern im Bereich von 1h bis 5h eine starke Änderung erfahren, während die Unterschiede zwischen 10h und 20h Mahlen vergleichsweise gering sind. Eine Verlängerung der Mahldauer auf über 20h läßt also unter den gegebenen Bedingungen keine weitere Erhöhung der Dispersion erwarten.

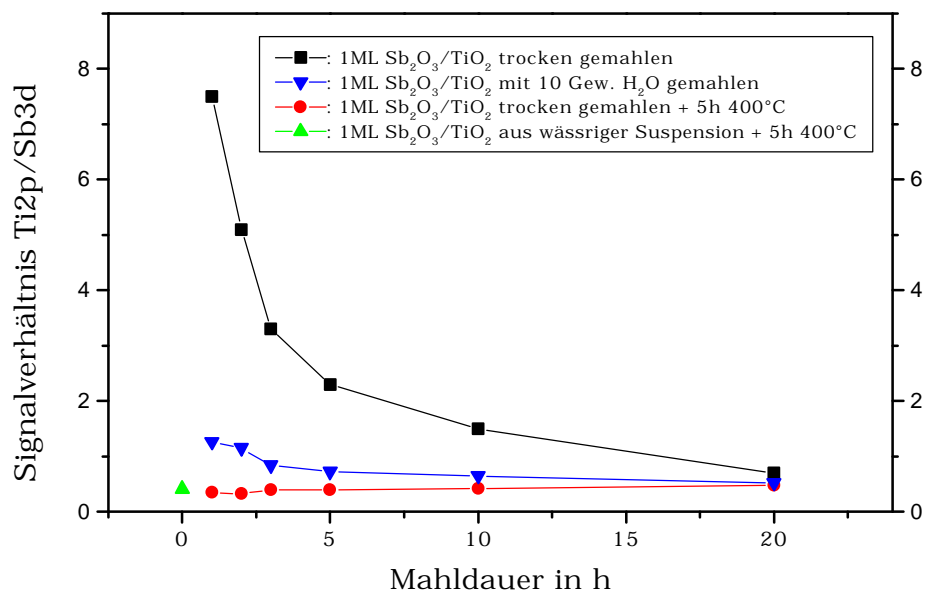


Abb. 1: XPS-Signalintensität $\text{Ti}2p_{1/2}/\text{Sb}3d_{3/2}$ von 1 ML $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ in Abhängigkeit von der Mahldauer, Zugabe von H_2O und Kalzinierung.

Im Vergleich zu den Signalverhältnissen der trocken gemahlten Proben sind in Abb. 1 auch die Werte für die kalzinierten, die mit 10 Gew. % H_2O gemahlten Proben und die konventionell durch Imprägnation aus wässriger Suspension hergestellte Probe dargestellt. Die Dispersion von Sb-oxid auf TiO_2 liefert bei trockener Mahlung nach 20h vergleichbare Werte wie die konventionell hergestellte Probe. Ebenfalls vergleichbare Werte erhält man bei den trocken gemahlten und anschließend kalzinierten Proben (5h, 400°C). Hier ist die Dispersion der imprägnierten Probe bereits nach 1h Mahlen und Kalzinieren erreicht. Eine Zunahme der Sb-Oxid Verteilung in Abhängigkeit von der Mahldauer kann bei den kalzinierten Proben nicht

gefunden werden. Bei H₂O Zugabe zu dem Mahlgut erreicht man nach 2h Mahlen Signalverhältnisse vergleichbar den imprägnierten, kalzinierten oder 20h trocken gemahlene Proben.

Das Reduktionsverhalten der Sb₂O₃/TiO₂- Proben wurde mit Hilfe der TPR untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Aus TPR-Profilen ermittelter Wechsel der Oxidationsstufen im System 1ML Sb₂O₃/TiO₂ in Abhängigkeit von der Vorbehandlung.

SYSTEM	OXIDATIONSTUFEN-	WECHSEL
1ML Sb-Oxid/TiO ₂ 20h trocken gemahlen	3.1	Sb ³⁺ → Sb ⁰
1ML Sb-Oxid/TiO ₂ 20h trocken gemahlen + 20h 450°C in N ₂	2.9	Sb ³⁺ → Sb ⁰
1ML Sb-Oxid/TiO ₂ 20h trocken gemahlen + 20h 450°C in O ₂	5.0	Sb ⁵⁺ → Sb ⁰

Für das System 1ML Sb₂O₃/TiO₂ 20h trocken gemahlen findet man Reduktion von Sb³⁺ nach Sb⁰, wohingegen bei den in O₂ kalzinierten Proben Sb⁵⁺ gefunden wurde.

Diese Veränderung der Oxidationstufe läßt sich auch mit Hilfe der XP-Spektroskopie verfolgen. Für die trocken gemahlene Proben findet man die für Sb³⁺ charakteristische Sb3d_{3/2} Bindungsenergie (1h gemahlen 539.4eV; 20h gemahlen 539.6eV). Für die mit 10 Gew. % H₂O gemahlene Proben findet man eine Änderung der Bindungsenergie zwischen 1h und 2h Mahldauer. Nach 1h liegt Sb³⁺ vor (Sb3d_{3/2}: 539.6eV), bei 2h findet man aber einen Wert von 540.8eV, der für Sb⁵⁺ typisch ist. Die gleichen Werte der Bindungsenergien erhält man für die Sb-Signale der kalzinierten Proben. Bei trockener Mahlung tritt also keine tribochemisch induzierte Oxidation von Sb³⁺ auf. Bei Kalzinierung tritt hingegen unabhängig von der Mahldauer Oxidation zu Sb⁵⁺ auf. Im Gegensatz dazu ist für die Oxidation von

ungetragenem Sb_2O_3 zu Sb_2O_5 eine wesentlich höhere Temperatur von 600°C und erhöhter Druck erforderlich. Diese Oxidation tritt aber auch bei den länger als 1h mit H_2O gemahlene Proben bei Raumtemperatur auf. Dies kann neben der mechanischen Aktivierung des Oxids auch auf die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial zurückgeführt werden, weil der tribochemische Effekt beim Mahlen der Reinsubstanz nicht auftritt.

Für den Fall der trocken gemahlene und kalzinierte Proben konnte der Wechsel der Oxidationsstufe des Sb auch mit Hilfe von Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) an der L_1 -Kante gezeigt werden (Beamline E4, DORIS III, HASYLAB, Hamburg). Dabei lassen sich Sb^{3+} -, Sb^{4+} - und Sb^{5+} -Oxid an der Verschiebung der white line (Übergang von $2s$ nach $5p$) in den Referenzverbindungen Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 und $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ von 4.7023 keV für Sb^{3+} in Sb_2O_3 und 4.7068 keV für Sb^{5+} in $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ erkennen. Bei den Spektren der mit 1ML $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ trocken gemahlene Proben zeigt die white line die gleiche Verschiebung wie die Sb_2O_3 -Referenz unabhängig von der Mahldauer für 1h, 5h und 20h. Dagegen besitzt die white line der kalzinierte Proben eine deutliche Doppelpeakstruktur, was auf Anteile von Sb^{3+} und Sb^{5+} hindeutet. Durch Spektrensimulation und Vergleich mit den Referenzverbindungen läßt sich das Verhältnis von Sb^{3+} und Sb^{5+} zu 45:55 ermitteln. Das getragene Sb-Oxid liegt somit als $\text{Sb}_2\text{O}_{4+x}$ vor. Damit bestätigen die XANES-Untersuchungen die zuvor dargelegte XPS-Ergebnisse. Der Unterschied der sich in der Oxidationsstufe des Sb-Oxids zwischen XPS und XANES ergibt, läßt sich vermutlich damit erklären, daß zum einen die Unterscheidung von Sb^{4+} - und Sb^{5+} -Oxid in XPS-Spektren auf Grund der geringen Unterschiede der Bindungsenergien von 0.3eV nur schwer möglich ist. Zum anderen aber können gerade Sb^{5+} -Spezies, die sich an der Oberfläche des Systems befinden in der oberflächenempfindlichen XP-Spektroskopie zur Überbewertung von Sb^{5+} -Oxid führen.

3.1.2. V₂O₅/TiO₂

Spontane Spreitung von V₂O₅ (Tammanntemp.: 345°C) auf TiO₂ tritt bei einer Temperatur von 450°C auf. Der Beginn der Spreitung wird durch das Auftreten der VO_x-Oberflächenspezies im Ramanspektrum (dehydratisiert 1025cm⁻¹) angezeigt. Als Triebkraft für die Spreitung wird die unterschiedliche Grenzflächenenergie der beiden Komponenten angesehen.

Die Spreitung der naß und trocken gemahlene Vorstufen wurde auch mit Hilfe der In situ Ramanspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tab. 2: Spreitungstemperaturen

Probe	Spreitungstemp. [°C]
ML V ₂ O ₅ /TiO ₂ 1ha	450
ML V ₂ O ₅ /TiO ₂ 20ha	450
ML V ₂ O ₅ /TiO ₂ 1hWMa	300
ML V ₂ O ₅ /TiO ₂ 20hWMa	270

Die trocken präparierten Systeme spreiten wie in der Literatur beschrieben bei 450°C. Die naß gemahlene Vorstufen spreiten 150° tiefer. Diese Aktivierung durch die Naßmahlung wurde mit Hilfe der IR- Spektroskopie untersucht. Die naß gemahlene Systeme zeigen nach dem Evakuieren eine zusätzliche breite Bande bei 1128 cm⁻¹, die hydratwasserhaltigen V-Spezies zuzuordnen ist. Es scheint, daß diese Spezies eine Spreitung schon bei ca. 300°C ermöglicht.

Ramanspektroskopische Untersuchungen verschieden lang kalzinierter Katalysatoren zeigen, daß nach 20h Kalzinierdauer kein kristallines V₂O₅ mehr vorhanden ist. Die AAS-Analyse der Proben ergab, daß kein Vanadiumverlust durch die Kalzinierung auftritt, d.h. es handelt sich um die Spreitung des Materials. Auch mit Hilfe der ⁵¹V-NMR-Spektroskopie kann eine Störung der oktaedrischen Symmetrie von V₂O₅ mit zunehmender

Mahldauer beobachtet werden. Kristallines V_2O_5 katalysiert, im Gegensatz zur gespreiteten Spezies, die unerwünschte Totaloxidation des o-Xylols.

Die DR- UV- VIS-Spektren beweisen, daß die Mahldauer der Vorstufen die Struktur des kalzinierten Katalysators beeinflusst. Bei den kurz gemahlten Proben tritt mit zunehmender Kalzinierdauer eine vollständige Spreitung des V_2O_5 auf. Anstatt der scharfen Absorptionskante des kristallinen V_2O_5 bei 530nm tritt eine flache, stark verbreiterte Absorptionskante auf, die VO_x -Oberflächenspezies entspricht. Bei den lang gemahlten Proben findet man im unkalzinierten Zustand V^{3+} und V^{4+} . Selbst nach 20h Kalzinierung bleiben diese Spezies erhalten. ^{51}V -NMR-Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis. Da die Tammann-temperaturen der niederwertigen Vanadiumoxide wesentlich höher sind, werden diese Spezies unter den gegebenen Bedingungen nicht spreiten. Bei den naß gemahlten Proben tritt die Reduktion von V_2O_5 schon deutlich früher auf, was auf eine effektivere Mahlung hinweist. Nach der Kalzinierung bleiben ebenfalls die reduzierten Spezies erhalten. Ungetragenes V_2O_5 kann durch den Mahlprozeß ebenfalls reduziert werden. Mit der Kombination aus ESR-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessungen kann eine fortschreitende Reduktion mit zunehmender Mahldauer nachgewiesen werden. Allerdings wird durch DTA/TG-Messungen die Reoxidation des Materials bei 350°C beobachtet. Folglich wird die reduzierte Spezies durch den Anatasträger stabilisiert. Aus der Literatur ist bekannt, daß V^{4+} selektiv die Oxidation zu PSA katalysiert.

Auch für das System V_2O_5/TiO_2 kann mit Hilfe der XP-Spektroskopie gezeigt werden, daß Mahlen zu einer deutlichen Zunahme der Dispersion des V-oxids auf dem Träger führt. In Abbildung 2 sind die Verhältnisse der Signalintensitäten von $Ti2p_{1/2}$ und $V2p_{3/2}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer dargestellt. Man erkennt, daß unter trockenen Bedingungen die Dispersion deutlich zunimmt. Für den Fall der mit 10 Gew. % H_2O gemahlten Probe stellt sich eine vergleichbare Dispersion bereits nach 1h Mahlen ein. Das Signalverhältnis ändert sich dabei auch nach 20h Mahlen nicht. Im Gegensatz dazu bewirkt das Kalzinieren der Proben eine deutliche

Zunahme der Dispersion, die bei längerer voraus-gegangener mechanischer Aktivierung sogar noch zunimmt.

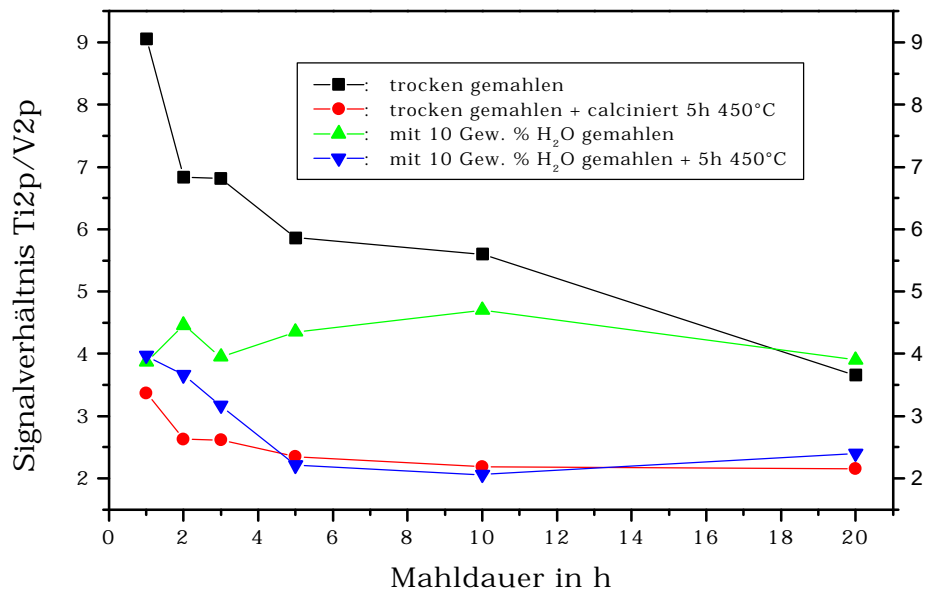


Abb. 2: XPS-Signalverhältnisse $Ti2p_{1/2}/V2p_{3/2}$ von 1ML V_2O_5/TiO_2 in Abhängigkeit von der Mahldauer, Zugabe von H_2O und Kalzinierung.

XPS-Daten zeigen, daß bereits bei kleinen Mahldauern für das trocken gemahlene V-Oxid/ TiO_2 signifikante Anteile von reduziertem V-Oxid zu erkennen sind. Das Signalverhältnis $V^{5+}/V^{red.}$ bleibt unabhängig von der Mahldauer bei ca. 30:70. Bei den mit 10 Gew. % H_2O gemahlene Proben verschiebt sich das Signalverhältnis auf ca. 50:50, wohingegen die anschließend kalzinierten Proben ein umgekehrtes Verhältnis von 70:30, unabhängig von der H_2O Zugabe, aufweisen. Das Kalzinieren für 5h bei $450^\circ C$ bewirkt bei einem Teil der reduzierten $V^{red.}$ -Spezies im oberflächennahen Bereich eine Reoxidation zu V^{5+} .

3.1.3. $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Aus den XPS Signalintensitäten erkennt man, daß die Mahlbedingungen entscheidend das V/Sb-Verhältnis der Oberfläche beeinflussen. Erfolgt die Aktivierung im trockenen Zustand, so nimmt der Sb-Gehalt stetig zu. Bei den Proben mit 10 Gew. % H_2O stellt sich bereits nach kurzer Mahldauer ein konstantes V/Sb-Verhältnis auf niedrigerem Niveau als bei trockener Mahlung ein, d.h. hier hat eine noch stärkere Anreicherung von Sb an der Oberfläche stattgefunden. Zu vergleich-baren Ergebnissen gelangt man, wenn die Proben einer anschließenden Kalzinierung unterzogen werden, wobei die trocken gemahlene und kalzinierten Proben ein konstantes, aber nicht so kleines Verhältnis wie die mit H_2O gemahlene aufweisen. Dies ist in Abb. 3 dargestellt.

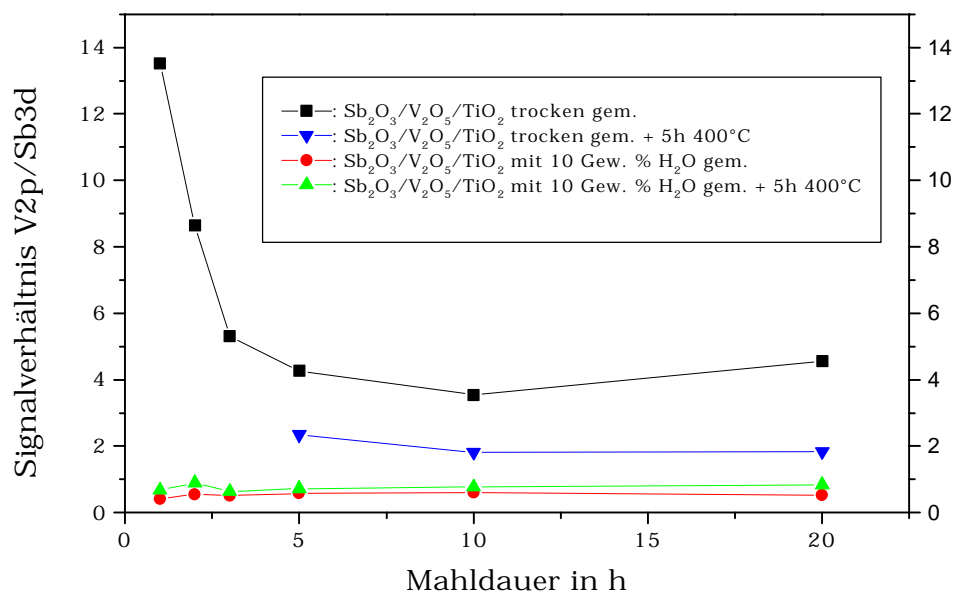


Abb. 3: Signalverhältnisse $V2p_{3/2}/Sb3d_{3/2}$ von $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ in Abhängigkeit von der Mahldauer, der H_2O -Zugabe und anschließenden Kalzinierung.

Für den Fall der trocken gemahlene und kalzinierten Proben konnten keine Werte für 1h bis 3h erhalten werden, weil hier die Signale für V2p und Sb3d nicht auswertbar klein sind. Die Unterschiede der einzelnen Proben sind daher in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Signalverhältnisse $Ti2p_{1/2}/Sb3d_{3/2}$ in Abhängigkeit von der Probenpräparation.

Mahldauer	trocken gem.	trocken gem. + 5h 400°C	mit H₂O gem.	mit H₂O gem. + 5h 400°C
1h	9.1	-	1.5	1.7
20h	3.6	7.3	2.0	2.1

Man erkennt an den Unterschieden der Signalverhältnisse, daß die Probenpräparation einen entscheidenden Einfluß auf die Dispersion der Aktivkomponenten an der Oberfläche des Trägermaterials hat. Vor allem bei den trocken gemahlenden und kalzinierten Proben scheinen die Aktivkomponenten für XPS nach der Kalzinierung, auf Grund der kleinen Signalintensitäten nicht mehr zugänglich zu sein. Dieser Effekt kann durch Zugabe von 10 Gew. % H₂O vermieden werden.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufen von Sb und V wurden wie oben die Spektren durch Fitting analysiert. In Tabelle 4 sind die so erhaltenen Bindungsenergien für die $Sb3d_{3/2}$ Signale aufgeführt.

Tab. 4: Bindungsenergien $Sb3d_{3/2}$ in Abhängigkeit von der Probenpräparation

Mahldauer	trocken gem.	trocken gem. + 5h 400°C	mit H₂O gem.	mit H₂O gem. + 5h 400°C
1h	539.6	-	540.0	539.9
20h	539.9	539.8	540.0	539.9

Mit Ausnahme der trocken und kurz gemahlenden Proben steigt die Bindungsenergie des Sb-Signals an und man findet Werte, die zwischen

denen des Sb^{3+} -Oxids (539.6eV) und den $\text{Sb}^{4+}/\text{Sb}^{5+}$ -Oxiden (540.3 und 540.6eV) liegen, unabhängig von der Vorbehandlung. Für das $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ Signal kann durch das Fitting gezeigt werden, daß bei allen Proben neben V^{5+} -Spezies auch reduzierte V-Spezies vorliegen.

Die Charakterisierung des ternären Systems mit DR- UV- VIS-, NMR- und Ramanspektroskopie gestaltet sich schwierig, da keine der Methoden das Antimonoxid erfassen kann.

3.2. Katalytische Untersuchungen

Die katalytische Oxidation von o-Xylol zu PSA verläuft über o-Toluolaldehyd und Phtalid als Zwischenprodukte, die neben PSA gaschromatographisch detektiert wurden. Aktivität und Selektivität der Katalysatoren wurden unter differentiellen Bedingungen in einem Mikrofestbettreaktor gemessen.

Tabelle 5 faßt die bisherigen Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zusammen:

Tab: 5: Katalytische Tests

Katalysator	Umsatz (normiert auf Oberfläche) [%]	Selektivität S (PSA) [%]	Selektivität S (Ox.) [%]
CON01	0.34 (330°C)	37	77
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 1h	0.34 (330°C)	52	79
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ I (Imprägniert)	0.44 (330°C) 0.27 (325°C)	45 31	65 53
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 1h (gemahlen)	0.31 (330°C) 0.40 (335°C)	37 42	61 63
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 1h (naß gem.)	0.75 (330°C) 0.18 (320°C)	57 21	76 52

Bei allen in der Tabelle aufgeführten Systemen handelt es sich um Monoschichtkatalysatoren die auf Anatas geträgert sind. CON 01 ist ein

kommerzieller, Sb-freier Katalysator der Firma Wacker. V_2O_5/TiO_2 I ist ein durch Imprägnierung hergestellter Katalysator. Die übrigen Katalysatoren wurden durch Spreitung der Aktivkomponenten präpariert. S(Ox.) bezeichnet die Selektivität bzgl. aller verwertbaren Oxidationsprodukte, d.h. o-Toluolaldehyd, Phtalid und PSA. Dies ist die entscheidende Selektivität, da durch geeignete verfahrenstechnische Optimierung des industriellen Herstellungsprozesses alle Vorprodukte zu PSA überführt werden können.

Es zeigt sich, daß der durch Spreitung von V_2O_5 auf TiO_2 präparierte Katalysator mindestens die gleiche Selektivität liefert wie der konventionell imprägnierte. Auch im Vergleich mit dem kommerziellen Katalysator zeigt dieses System ähnliche Selektivität bei gleichem Umsatz.

Im weiteren sollte der Einfluß des Sb_2O_3 geklärt werden. Vergleicht man den naß mit dem trocken präparierten Sb-haltigen Katalysator, stellt man fest, daß die Aktivität des naß gemahlene Katalysators deutlich höher ist. Dies bestätigen die bereits beschriebenen XPS-Ergebnisse, wo die Unterschiede in den Signalintensitäten der Aktivkomponenten im naß und trocken präparierten Fall deutliche Unterschiede aufweisen. Was den Schluß zuläßt, daß die katalytischen Spezies, auf nassem Wege hergestellt, mehr Bestandteil der äußeren Oberfläche sind. Gleichzeitig findet man für den Fall der naß präparierten Proben ein kleineres V/Sb-Verhältnis und damit mehr Sb-oxid im oberflächennahen Bereich. Anhand der katalytischen Tests läßt sich erkennen, daß Sb-haltige Katalysatoren bei kleiner Eduktbeladung, kleinem Umsatz und hoher Verdünnung des Katalysators keine Vorteile bringen, da die Abfuhr der Reaktionswärme gewährleistet ist. Setzt man jedoch die unverdünnten Systeme zur Reaktion ein, so stellt man fest, daß ein reiner Vanadiumkatalysator die Totaloxidation von o-Xylol katalysiert. Dagegen oxidiert der kommerzielle und der Sb-haltige Katalysator auch unter diesen Bedingungen o-Xylol zu den gewünschten Produkten. Folglich schwächt Sb_2O_3 die Oxidationskraft des Katalysators. Der Sb_2O_3 -haltige Katalysator ermöglicht stabile Betriebsbedingungen bei hoher Eduktbeladung und hohem Umsatz ohne große Selektivitätsminderung durch bei Überhitzung auftretende Totaloxidation. Das ist besonders für die industrielle Produktion von Bedeutung.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der Mahlung der Katalysatorkomponenten Dispersionen der Aktivkomponenten auf dem Trägermaterial erreicht werden können, wie man sie auch durch konventionelle Imprägnation erhält. Mahldauer und Feuchtigkeitsgehalt der Katalysatorvorstufen beeinflussen Struktur bzw. Oxidationsstufe der aktiven Komponente auch im kalzinierten Zustand.

Selektivität und Aktivität der auf trockenem Wege hergestellten Systeme entspricht den konventionell hergestellten Katalysatoren. Die Naßmahlung liefert Produkte mit deutlich höherer Aktivität und Selektivität.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an festen Supersäuren sind in einigen Publikationen (siehe Anhang) dokumentiert.

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn Prof. Behrens und Herrn Pillep für die Durchführung von XANES-Messungen.

Publikationen

A.) Oxidationskatalysatoren

1. B. Pillep, A.M. Schneider, U.A. Schubert, J. Spengler, H. Knözinger, P. Behrens
HASYLAB-Jahresbericht, 1996
Sb L-Edge XANES Spectroscopic Investigation of the Structure of Sb-Ti-oxide Catalyst Precursors Prepared by Mechanical Activation
2. Wie 1.
Publikation in Vorbereitung für J. Phys. Chem.

B.) Feste Supersäuren

1. D. Spielbauer, G.A.H. Mekhemer, E. Bosch, H. Knözinger
Catal. Lett. 36 (1996) 59 - 68
n-butane isomerization on sulfated zirconia. Deactivation and regeneration as studied by Raman, UV-VIS diffuse reflectance and ESR spectroscopy.
2. T. Riemer, H. Knözinger
J. Phys. Chem. 100 (1996) 6739 - 6742
³¹P Solid State NMR and ESR Investigation of Trimethylphosphane Adsorption on Zirconia and Sulfated Zirconia
3. D. Spielbauer, G.A.H. Mekhemer, M.I. Zaki, H. Knözinger
Catal. Lett. 40 (1996) 71 - 79
Activity of sulfated zirconia as studied by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NH₃ as probe molecules

Posterpräsentationen

A.) Oxidationskatalysatoren

1. J. Spengler, U.A. Schubert, B. Tesche, H. Knözinger
30. Jahrestreffen dt. Katalytiker, 19. - 21. März 1997, Eisenach
Mechanisch aktivierte Spreitung von Sb₂O₃ und V₂O₅ auf TiO₂
2. U.A. Schubert, J. Spengler, R. K. Grasselli, H.-J. Eberle, H. Knözinger

Jahrestagung der Bunsengesellschaft, 5. - 8. Mai 1997, Darmstadt
Mechanisch und thermisch aktivierte Spreitung von Sb_2O_3 und V_2O_5
auf TiO_2

3. U.A. Schubert, J. Spengler, R.K. Grasselli, B. Tesche, B. Pillep, P.
Behrens, H.-J. Eberle, H. Knözinger, EUROP CAT III Tagung, 31. Aug.
- 6. Sept. 1997, Krakau, Polen

Spreading properties of Sb_2O_3 and V_2O_5 on TiO_2 mechanically and
thermally induced

4. U.A. Schubert, J. Spengler, R.K. Grasselli, B. Tesche, B. Pillep,
P. Behrens, H.-J. Eberle, H. Knözinger
III. World Congress on Oxidation Catalysis Sept. 22. - 26. 1997, San
Diego, U.S.A.

Spreading properties of Sb_2O_3 and V_2O_5 on TiO_2 mechanically and
thermally induced

B.) Feste Supersäuren

1. D. Spielbauer, EUROPCAT II 1995, Maastricht

2. M. Scheithauer, R.K. Grasselli, H. Knözinger
Inter. Symp. Acid. Base Catalysis III, Rolduc, April 20. - 24., 1997
Genesis and structure of WO_x/ZrO_2 Solid Acid Catalysts

3. M. Scheithauer, R.K. Grasselli, H. Knözinger
30. Jahrestreffen dt. Katalytiker, 19. - 21. März 1997, Eisenach
Einfluß von Kalzinierungstemperatur und Beladung auf die Acidität
und Struktur von WO_x/ZrO_2 - Katalysatoren

4. M. Scheithauer, R.K. Grasselli, H. Knözinger
Intern. Symp. Superacids: Synthetis, Characterization and Catalysis,
Sept. 7. - 11. 1997, Las Vegas, U.S.A.