

## **Teilprojekt A2**

Promotorwirkung und Depositbildung bei Oxidationskatalysatoren zur PSA-Herstellung

Prof. Dr. H. Knözinger

Department Chemie, Physikalische Chemie

Ludwig-Maximilians-Universität München

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

Industriepartner: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

Projektbearbeiter: Dipl. Chem. F. Anderle (LMU)

Dipl. Chem. P. Grotz (LMU)

Dipl. Chem. S. Kuba (LMU)

Dr. A. Ponchel (LMU)

Dr. H.-J. Eberle (Consortium)

Dr. J. Spengler (Consortium)

**Motivation:**

Phthalsäureanhydrid (PSA) ist eine wichtige organische Grundchemikalie, von der pro Jahr etwa 3,3 Millionen Tonnen [1] hergestellt werden. Die Produktion aus o-Xylol (Abb. 1) erfolgt ausschließlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation mit Luftsauerstoff in einem Temperaturbereich von 350°C bis 400°C. Als Katalysatoren werden Vanadiumpentoxid unter

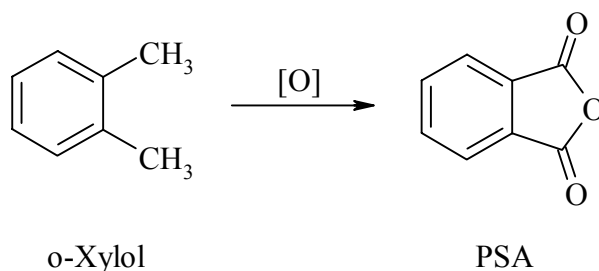


Abb. 1: Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA)

Zusatz von geeigneten Additiven als Aktivkomponente eingesetzt, als Trägermaterial findet Titandioxid in der Anatasmodifikation Anwendung. Dabei lassen sich Selektivitäten von 80 mol% PSA bei 100 % Umsatz erreichen. Industriell werden PSA-Katalysatoren sowohl mittels Suspensionsverfahren als auch durch Imprägnation aus wässriger Lösung hergestellt, wobei die anfallenden Abwässer aufbereitet und entsorgt werden müssen. Ein umweltfreundlicher, lösungsmittelfreier Herstellungsprozeß besteht in der Spreitung der Aktivkomponenten auf dem Trägeroxid. Dabei werden die Katalysatoren tribochemisch hergestellt, indem das Feststoffgemisch in einer Planetenmühle ohne oder mit nur geringer Menge an Solvens gemahlen und anschließend kalziniert wird.

In vielen Katalysatorsystemen wird Phosphor als Promotor zugesetzt. Die exakte Wirkungsweise des Phosphors ist allerdings nicht geklärt bzw. wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Für das Katalysatorsystem entscheidend kann die lokale Konzentration von P auf der Oberfläche sein. Des weiteren sind Anreicherungseffekte bekannt. Die in der Literatur beschriebene starke Wechselwirkung mit dem Trägeroxid wird sich auf die katalytischen Eigenschaften für die Oxidation von o-Xylol zu PSA auswirken. Phosphor als Zusatz wechselwirkt überdies sehr stark mit der Aktivkomponente Vanadium, was zu einer Änderung der Struktur der Vanadiumoxidphase bzw. einer Verbindungsbildung führen kann. Dadurch sollten sich Aktivität

und Ausbeute für die o-Xylol Oxidation verändern. Der Einfluß des zugesetzten Phosphors auf die Aktivität des Katalysators und auf die Selektivität bzgl. PSA ist bisher noch nicht hinreichend untersucht worden. Phosphor soll die Aktivität erhöhen und die Selektivität vermindern [2]. Nach van Hengstum et al. [3] jedoch wird die maximale Ausbeute an PSA bei höheren Phosphorbeladungen erreicht.

Aus diesem Grunde wurde die Wirkung von Phosphor als Katalysatorzusatz auf die Oberflächenstruktur und die Katalysatoreffizienz untersucht. Weiterhin soll ein Modell für die Wechselwirkung von Phosphor entwickelt werden, indem Struktur und Reaktivität mit der Promotorzugabe korreliert werden sollen.

### **Charakterisierung des Dreikomponentensystems ( $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ):**

Die Katalysatoren wurden sowohl tribochemisch als auch aus Suspension und durch Imprägnierung hergestellt. Alle Katalysatoren wurden so präpariert, daß dem Träger jeweils die exakt gleiche Menge an Vanadium zugesetzt wurde und ein Monolagenkatalysator (ML  $V_2O_5$  auf  $TiO_2$ ) resultierte. Die Monoschichtkapazität der Aktivkomponente wurde mit Hilfe der Dichteberechnung von Brunauer und Emmett abgeschätzt. Als Vorstufe für Phosphor wurde in allen Präparationsverfahren Phosphorsäure verwendet. Die mechanochemisch hergestellten Katalysatoren wurden synthetisiert, indem die physikalischen Mischungen der Oxide unter Zugabe von 15 Gew.-% Wasser und Phosphorsäure in der Planetenmühle gemahlen und jeweils nach 0,5; 1; 3; 5; 10 und 20 Stunden Proben zur Analyse entnommen wurden. Bei den aus Suspensionsverfahren präparierten Katalysatoren wurden die gleichen Prekursoren in wässriger Phase verwendet wie bei den tribochemischen Proben. Bei durch Imprägnation hergestellten Katalysatoren wurde statt Vanadiumpentoxid eine Mischung aus Oxalsäure und Ammoniummetavanadat eingesetzt. Die Menge an Promotor wurde so gewählt, daß sich verschiedene Konzentrationsverhältnisse von P und V ergaben. Folgende Zusammensetzungen wurden gewählt: 0; 0,5; 1; 3 und 5 Gew.-%  $P_2O_5$  auf  $V_2O_5/TiO_2$ . Die Zusätze von Phosphor zum Monolagenkatalysator VT wurden so eingestellt, daß das Atomverhältnis von Phosphor zu Vanadium bei Zusatz von 5 Gew.-%  $P_2O_5$  etwa 1 : 1 betrug.

Nach Kalzinierung der Proben bei 450°C für 5 Stunden erfolgte die Charakterisierung mit Hilfe

von BET-, XRD-, DR-UV-VIS-, FT-IR-, LRS-, DTA/TG-, XPS-, TPR- und Katalyse-Untersuchungen.

Die spezifischen BET-Oberflächen der promotierten und kalzinierten Feststoffproben zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den unpromotierten (Tab. 1). Auch die tribochemische Inanspruchnahme der Katalysatoren deutet nicht auf eine Änderung der Teilchengrößen bei den kalzinierten Proben hin.

Tab. 1: BET-Oberflächen von ausgewählten kalzinierten Katalysatorproben

Probe	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	55
ML VT 20h gemahlen	53
ML VT aus Suspension	58
1%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf ML VT aus Suspension	53
3%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf ML VT aus Suspension	53
5%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf ML VT aus Suspension	50

Ramanuntersuchungen des Systems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (VT) zeigen unabhängig von der Präparationsmethode die schon aus der Literatur bekannten, typischen Ramanverschiebungen. Im hydratisierten Zustand sind neben den Schwingungen des Trägeroxides Anatas weitere charakteristische Banden detektierbar. Neben den Peaks für mikrokristallines Vanadiumpentoxid (u.a. 997 cm<sup>-1</sup>) ist eine weitere breite Bande bei etwa 938 cm<sup>-1</sup> erkennbar, die auf polymeres Oberflächenvanadat zurückgeführt werden kann. Die Dehydratation der Monolagenkatalysatoren ergibt zusätzlich Information darüber, wie die Oberfläche und Struktur des Katalysators vor Start der o-Xylol Oxidation beschaffen ist. Bei 1035 cm<sup>-1</sup> liegt ein Signal für eine Vanadylschwingung einer tetraedrisch koordinierten Monooxospezies. Die Banden der mikrokristallinen Komponenten ändern sich nicht beim Dehydratisieren.

Aus der Zugabe von Phosphor resultiert eine starke Wechselwirkung zwischen Phosphor und Vanadium. Dies soll anhand des Systems 5 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf ML V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (5PVT) erläutert werden. Bei der aus Suspensionsverfahren hergestellten Probe 5PVT sind im Vergleich zu dem System VT zusätzliche Raman-Banden detektierbar (579 cm<sup>-1</sup>, 928 cm<sup>-1</sup> und 1038 cm<sup>-1</sup>), die einer VPO-Phase zugeordnet werden können. In dieser VPO-Phase weisen Vanadium und Phosphor

eine ähnliche Umgebung wie im kristallinen  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> auf. Röntgenbeugung dieses Katalysators zeigte jedoch nicht das für kristallines  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> charakteristische Beugungsmuster. Die Fernordnung der auf dem Trägeroxid detektierbaren VPO-Phase ist nicht hinreichend langreichweitig, um sie mit Hilfe von XRD verifizieren zu können. Die mechanochemisch präparierten Proben 5PVT zeigen ebenfalls die starke Wechselwirkung zwischen Vanadium und

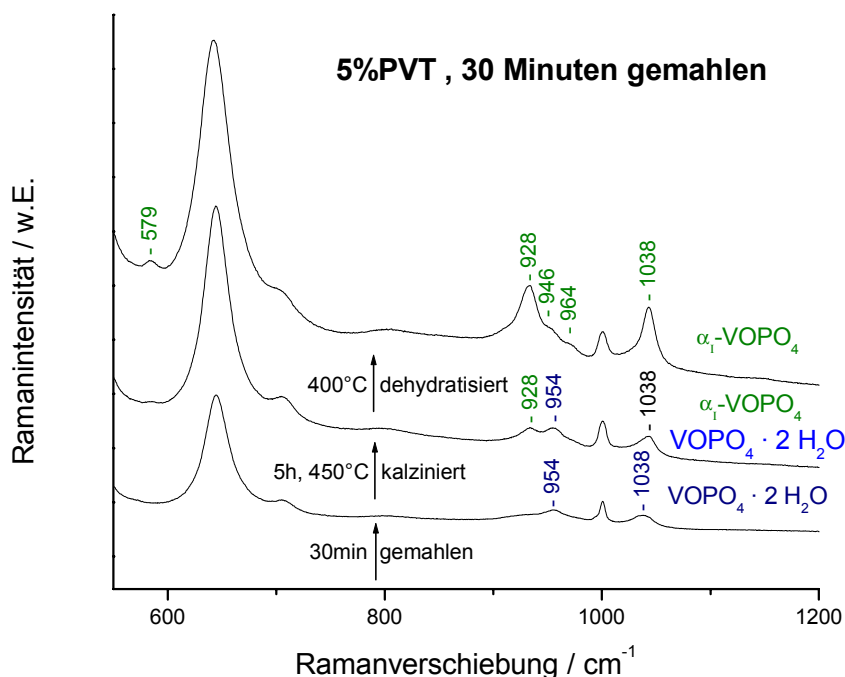


Abb. 2: Ramanspektren von 30 Minuten tribochemisch behandelter Probe 5PVT

Phosphor. Werden die Prekursoren 30 Minuten lang in der Planetenmühle gemahlen sind im Ramanspektrum (Abb. 2) zwei intensive Banden bei  $954\text{ cm}^{-1}$  und  $1038\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Diese Schwingungen können einer VPO-Oberflächenphase zugeordnet werden, in der Vanadium und Phosphor eine ähnliche Umgebung wie im kristallinen  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  aufweisen. Wird diese Probe kalziniert, ist neben  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  auch  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> detektierbar. Die Herstellung von kristallinem  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> erfolgt aus  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  bei Kalzinertemperaturen von  $< 750^\circ\text{C}$  [4]. Wird die kalzinierte Probe dehydratisiert, findet eine vollständige Umwandlung zu  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> statt. Fünf charakteristische Schwingungen sind hierfür Indiz ( $579\text{ cm}^{-1}$ ,  $928\text{ cm}^{-1}$ ,  $946\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$  und  $1038\text{ cm}^{-1}$ ). Mit weiterer mechanochemischer Inanspruchnahme nehmen die Intensitäten der Banden der mikrokristallinen Komponenten ab. Nach zwanzigstündiger Behandlung (Abb. 3) ist die Bande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  für Vanadiumpentoxid nur noch sehr schwach ausgeprägt und stark

verbreitert. Die noch zu Beginn der Mahlung detektierbare VPO-Phase wird ebenfalls abgebaut. Die Kalzinierung der Probe läßt das Vanadiumoxid auf der Oberfläche spreiten und  $V_2O_5$  ist nicht mehr nachweisbar. Vanadium und Phosphor liegen als gemischtes Oxid hochdispers auf

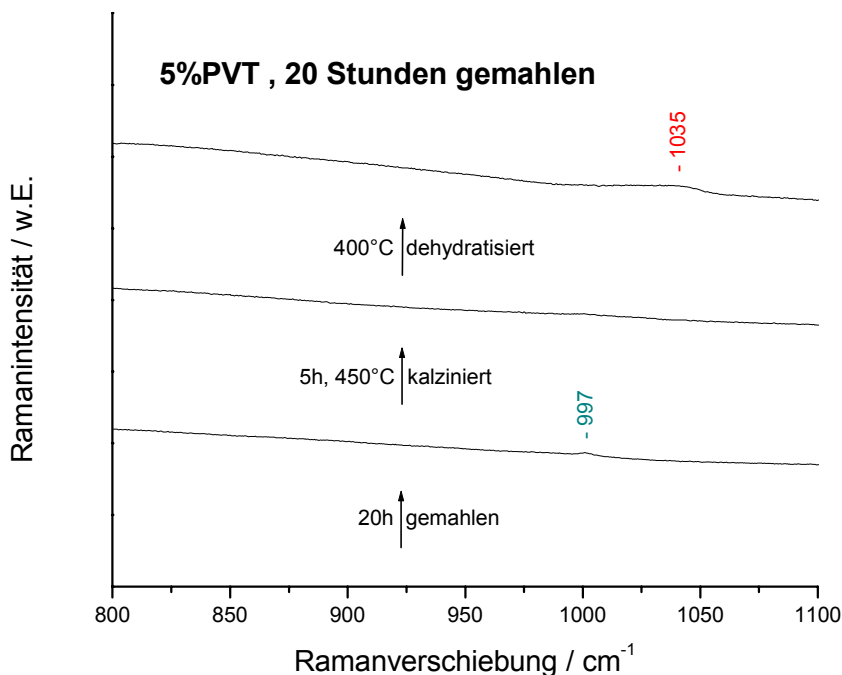


Abb. 3: Ramanspektren von 20 Stunden tribochemisch behandelter Probe 5PVT

der Oberfläche des Titandioxides vor. Die Dehydratation führt lediglich zu einer sehr schwachen und stark verbreiterten Bande für die tetraedrisch koordinierte Monooxospezies bei  $1035\text{ cm}^{-1}$ .

Die DR-UV-VIS Spektroskopie kann Aufschluß über die Koordinationssphäre von Vanadium(V)-oxiden geben. Im Vergleich zur physikalischen Mischung verschiebt sich die Absorptionskante für Vanadiumpentoxid bei der mechanochemischen Behandlung in Richtung höherer Energie. Dies kann zum einen mit einer Verringerung der Teilchengröße für  $V_2O_5$  erklärt werden. Zum anderen führt auch eine Abnahme der Koordinationssphäre von  $V^{5+}$  zu einer Blauverschiebung der Absorption. Die tribochemische Belastung ebenso wie thermische Einflüsse führen zu einer Spreitung von Vanadiumoxid auf der  $TiO_2$ -Oberfläche. Des weiteren läßt sich reduziertes  $V^{4+}$  mit Hilfe der DR-UV-VIS Spektroskopie detektieren. Der schwache d-d-Übergang für oktaedrisch koordiniertes  $V^{4+}$  zeigt eine breite Absorption bei etwa 675 nm.

XP-Spektroskopie als oberflächensensitive Methode läßt Aussagen über die Oberflächenverteilung von  $V_2O_5$  auf  $TiO_2$  und  $P_2O_5/V_2O_5$  auf  $TiO_2$  in Abhängigkeit von der Präparationsmethode zu. Für das binäre System  $V_2O_5/TiO_2$  kann mit Hilfe eines einfachen Modells (Turmwachstum von  $V_2O_5$  auf der  $TiO_2$ -Oberfläche) der Dispersionsgrad (prozentuale Bedeckung des Trägeroxides durch die Oberflächenkomponente bzw. -komponenten bzgl. der Monolage) abgeschätzt werden. So läßt sich die höchste Dispersion (ca. 85 %) für die 20 h gemahlene und kalzinierte Probe errechnen. Im Vergleich hierzu läßt sich die Dispersion für die aus Suspension hergestellte Probe mit anschließender Kalzinierung mit etwa 70 % angeben. Die Dispersion der nicht kalzinierten Proben hingegen liegt mit maximal 20 % deutlich niedriger. Da dieses Modell das ternäre System 5%  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  nicht zureichend beschreiben kann, muß hier die Dispersionsauswertung mit Hilfe von aus Intensitätsverhältnissen errechneten Atomzahlenverhältnissen vorgenommen werden. Die addierten Atomzahlenverhältnisse von Phosphor zu Titan und Vanadium zu Titan ergeben, daß durch Mahlung v.a. eine Umverteilung von Phosphor und Vanadium an der Oberfläche erfolgt. Thermische Behandlung hingegen führt in jedem Fall zu besserer Oberflächenverteilung im Vergleich zu den unbehandelten Proben. Hierbei kann es zu Erhöhungen der Dispersion von bis zu 50 % kommen. Werden die Atomzahlenverhältnisse P/V, P/Ti und V/Ti einzeln betrachtet, so wird für die tribochemisch präparierten Katalysatoren eine Zunahme des V/Ti-Verhältnisses und eine Abnahme des P/Ti- und des P/V-Verhältnisses mit der Mahldauer beobachtet. Unter Zuhilfenahme der Raman-Ergebnisse kann gefolgert werden, daß Mahlung eine innige Vermengung von Phosphor und Vanadium in der Form einer VPO-Phase hervorruft. Kalzinierung hingegen scheint Phosphor und Vanadium zu separieren, wobei der Phosphor eine Tendenz zur Anreicherung an der Oberfläche des Katalysators zeigt.

Es können mit Hilfe der XP-Spektroskopie auch Aussagen über den Oxidationszustand der Oberflächenspezies gemacht werden. Spezielles Interesse gilt hierbei dem Vanadium. Die Fragestellung, welche Oxidationsstufe vorliegt und wie hoch der Anteil der jeweiligen Spezies ist, kann leider nicht detailliert beantwortet werden. Evident ist aber, daß sowohl in den P-freien als auch in den P-haltigen VT-Katalysatoren der größte Teil der Oberflächen-Vanadiumspezies im Oxidationszustand +5 vorliegt (Bindungsenergie 517 eV). Eine Verbreiterung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien hin läßt aber darauf schließen, daß ein kleiner Teil des Vanadiums auch in reduzierter Form vorliegt.



Mit Hilfe der Temperatur-programmierten Reduktion (TPR) mit  $H_2$  läßt sich sowohl der Einfluß der verschiedenen Präparationsmethoden auf das Reduktionsverhalten der kalzinierten VT-Katalysatoren untersuchen als auch der Effekt der Promotierung von Phosphor mit verschiedenen Beladungen. Reines Vanadiumpentoxid wird zweistufig von  $V^{5+}_2O_5$  über  $V^{4,33+}_6O_{13}$  zu  $V^{4+}_2O_4$  reduziert; die Reduktionstemperaturen  $T_{max.}$  betragen für den ersten Schritt  $669^\circ C$  und für den zweiten  $715^\circ C$ . Der aus Suspensionsverfahren hergestellte Monolagenkatalysator VT weist diese

Tab. 2:  $T_{max.}$  von verschiedenen P-promotierten und kalzinierten Katalysatoren

Katalysator	$T_{max.}$
ML VT aus Suspension	518
0,5% $P_2O_5$ auf ML VT aus Suspension	539
1% $P_2O_5$ auf ML VT aus Suspension	543
3% $P_2O_5$ auf ML VT aus Suspension	577
5% $P_2O_5$ auf ML VT aus Suspension	615

Doppelstruktur bei der  $H_2$ -Reduktion nicht mehr auf. Es resultiert eine  $T_{max.}$  von  $518^\circ C$ , die im Vergleich zu Vanadiumpentoxid um etwa  $150^\circ C$  zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Dies kann zum einen mit der Zunahme des Dispersionsgrades von Vanadiumoxid auf dem Trägeroxid erklärt werden und zum anderen durch die Wechselwirkung der aktiven Komponente mit  $TiO_2$  zustande kommen. Die imprägnierte oder die kurz (30 Minuten) bzw. lang gemahlene (20 Stunden) VT-Proben zeigen ähnliches Reduktionsverhalten; die Temperaturen  $T_{max.}$  sind nur um ca.  $10^\circ C$  niedriger als der aus Suspensionsverfahren hergestellte VT-Katalysator. Die Zugabe von Phosphor beeinflusst die maximale Reduktionstemperatur (Tab. 2) und das Profil der Peakstruktur. Mit zunehmender Phosphorbeladung wird die Struktur des TPR-Signals zunehmend verbreitert. Die Maxima verschieben sich zu höheren Temperaturen. Im Katalysatorsystem 5PVT, das ein Atomverhältnis (V zu P) von etwa 1:1 aufweist, liegt  $T_{max.}$  um etwa  $100^\circ C$  über  $T_{max.}$  von P-freiem VT. Im Vergleich zu dem Suspensionskatalysator 5PVT hat der nur 30 Minuten gemahlene 5PVT-Katalysator eine ähnliche Reduktionstemperatur. Die 20 Stunden gemahlene Probe jedoch zeigt eine um  $55^\circ C$  niedrigere Temperatur  $T_{max.}$ . Wie schon aus den Ramanspektren erkennbar, sind in diesem System keine charakteristischen Schwingungen einer VPO-Phase oder für  $V_2O_5$  ersichtlich. Vanadium und Phosphor liegen wahrscheinlich hochdispers auf der Oberfläche als amorphe  $V^{5+}PO$ -Phase vor, was zu einer niedrigeren

Reduktionstemperatur führt.

Der in der TPR erkennbare starke Einfluß von Phosphor auf das Reduktionsverhalten sollte sich auch in der katalytischen Gasphasenoxidation von o-Xylol dokumentieren. Analog der Zunahme der maximalen Reduktionstemperatur bei der TPR nehmen die Aktivitäten der aus Suspensionsverfahren hergestellten Katalysatoren (Abb. 4) mit zunehmender Phosphordotierung ab. Evident wird dies bei hohen Umsätzen. So weist die Katalysatorbetttemperatur der Katalysatoren VT und 5PVT bei 95 %-igem Umsatz eine Differenz von 38°C auf. Die Selektivität bzgl. des Zielproduktes Phthalsäureanhydrid (PSA) (Abb. 5) reduziert sich bei hohen P-Beladungen (3 bzw. 5 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Gleichzeitig nimmt die Bildung von unerwünschtem CO und CO<sub>2</sub> zu.

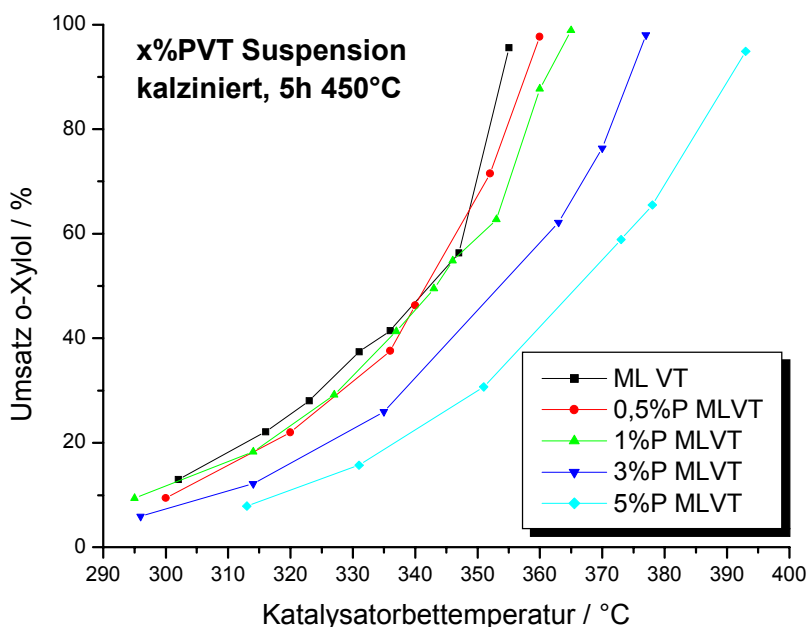


Abb. 4: Aktivität der Gasphasenoxidation von o-Xylol als Funktion der P-Beladung

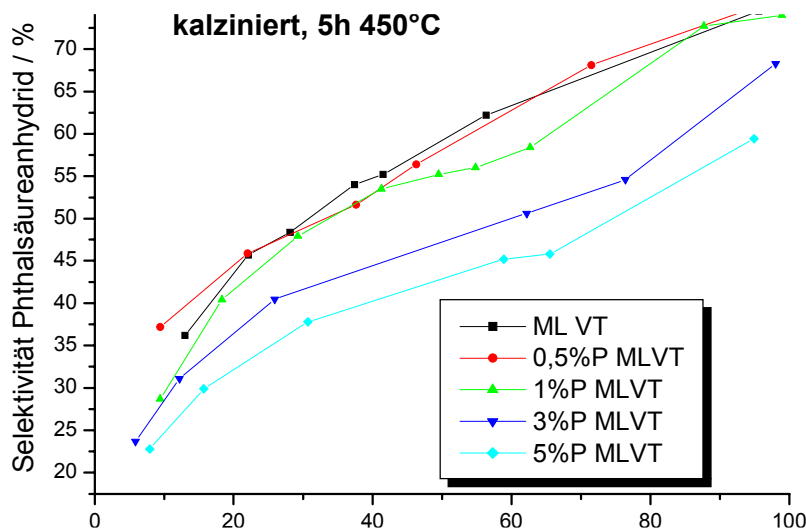


Abb. 5: Selektivität bzgl. Phthalsäureanhydrid (PSA) als Funktion der P-Beladung

Bei geringeren Additivzugaben ist im Rahmen der Meßgenauigkeit weder ein positiver noch ein negativer Effekt auf die PSA-Selektivität erkennbar. Des weiteren konnte nachgewiesen werden, daß die Zugabe von Phosphor keinen Einfluß auf die Selektivitäten der C<sub>8</sub>-Voroxidationsprodukte o-Toluylaldehyd und Phthalid und damit auf die Produktreinheit hat.

### **Industriebeteiligung**

Der Industriepartner, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH überträgt die im Mikroreaktor gewonnenen Ergebnisse auf industrielle Katalysatorsysteme, die dann im Pilotreaktor (scale up) unter praxisnahen Bedingungen getestet werden. Dabei werden Katalysatorsysteme mit verschiedenen P-Gehalten hinsichtlich PSA-Ausbeute bzw. Selektivität und Langzeitstabilität untersucht. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf Katalysatoren mit niedrigem P-Gehalt, deren exakte Charakterisierung im Mikroreaktor aufgrund des experimentellen Fehlerbereichs unmöglich ist. Der Vorteil der Testung eines Katalysators im Pilotreaktor liegt u.a. darin, daß bei hohen o-Xylolbeladungen und daraus resultierend, großen PSA-Mengen gearbeitet wird, was eine genaue Differenzierung von PSA-Selektivitäten innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 1$  % ermöglicht. Des weiteren wird der Einfluß von Phosphor im Trägermaterial auf PSA-Ausbeute und insbesondere Langzeitstabilität von industriellen Katalysatorsystemen untersucht. Hierzu werden Anatasmaterialien mit verschiedenen P-Gehalten hergestellt und als Trägermaterialien für PSA-Katalysatoren eingesetzt. Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung des Effektes von Phosphorverunreinigungen in Katalysatorträgern auf PSA-Ausbeute und insbesondere Langzeitstabilität. Da der Testzeitraum mehrere Monate (bis zu 2 Jahre) in Anspruch nimmt, dauern die Untersuchungen noch an.

### **Schlußfolgerung**

Phosphor wird in vielen PSA-Katalysatorsystemen als Promotor zugesetzt. Um den Einfluß von Phosphor auf die o-Xylol Oxidation zu untersuchen wurden Katalysatoren unterschiedlicher P-Konzentration hergestellt und charakterisiert. Aus der P-Dotierung höherer Konzentration

resultiert sowohl ein Rückgang der Aktivität bzgl. der Oxidation von o-Xylol als auch eine Abnahme der Selektivität zu PSA. Aus diesem Grunde ist das zukünftige Ziel, den Einfluß von P gerade im Bereich sehr niedriger Beladungen hinsichtlich der PSA-Ausbeute und der Langzeitstabilität zu untersuchen.

### **Literaturverzeichnis**

- [1] B. Delmon in „3rd World Congress on Oxidation Catalysis“, Hrsg. R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney und J.E. Lyons, Stud. Surf. Sci. Catal., Bd. 110, (1997) Elsevier Science B.V., S. 43.
- [2] Patent, DE 19823275 A1.
- [3] A.J. van Hengstum, J. Pranger, J.G. van Ommen und P.J. Gellings, Appl. Catal., 11 (1984) 317.
- [4] F.B. Abdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvre und J.C. Volta, J. Catal., 134 (1992) 151.

## Publikationen

1. A.A. Shubin, O.B. Lapina, E. Bosch, J. Spengler und H. Knözinger,  
J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 3138  
Effect of Milling of  $V_2O_5$  on the Local Environment of Vanadium as Studied by Solid-State  $^{51}V$ -NMR and Complementary Methods.
2. O.B. Lapina, A.A. Shubin, A.V. Nosov, E. Bosch, J. Spengler und H. Knözinger,  
J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 7599  
Characterization of  $V_2O_5/TiO_2$  Catalysts Prepared by Milling by ESR and Solid State  $^1H$ - and  $^{51}V$ -NMR.
3. B. Pillep, P. Behrens, U.-A. Schubert, J. Spengler und H. Knözinger,  
J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 9595  
Mechanical and Thermal Spreading of Antimony Oxides on the  $TiO_2$  Surface: Dispersion and Properties of Surface Antimony Oxide Species.

## Posterpräsentationen

1. F. Anderle, P. Grotz, A. Ponchel, H.-J. Eberle, J. Spengler und H. Knözinger,  
33. Jahrestreffen dt. Katalytiker, 22. – 24. März 2000, Weimar  
P-Promotierte PSA Katalysatoren.
2. F. Anderle, P. Grotz, A. Ponchel, H.-J. Eberle, J. Spengler und H. Knözinger,  
Jahrestagung der Bunsengesellschaft, 1. – 3. Juni 2000, Würzburg  
P-Promotierte  $V_2O_5/TiO_2$  Katalysatoren.

## Offenlegungsschrift

H. Knözinger, J. Spengler, U. Schubert, R.K. Grasselli und H.-J. Eberle,

DE 197 17 344 A1

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

**Finanzielle Beteiligung des Industriepartners**

A. Materialkosten	DM	6.269,-
B. Fremdleistungen	DM	15.000,-
(Zuwendung an Kooperationspartner LMU)		
C. Personalkosten	DM	113.459,-
D. Verwaltungskosten	DM	9.433,-
(7% aus Summe A – C)		
	DM	144.197,-