

Die entscheidende Mitwirkung der Metall- und Sauerstoffionen von Nickeloxid beim Ablauf der Oxidation von o-Xylol

K. Hauffe, D.H. Buss und O. Glemser

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 25. Mai bzw. 21. September 1994

The Decisive Cooperation of Metal and Oxygen Ions of Nickel Oxide During the Oxidation of o-Xylene

Abstract. As can be concluded from the experimental results at 450°C in the reaction mixtures consisting of N₂-O₂-o-Xylene, both nickel oxide pure and doped with Li₂O or In₂O₃ is unsuited as catalyst for the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. In contrast to NiO which ionosorbs both oxygen and o-xylene, NiO-Li₂O, a strong ionosorbent for o-xylene, prevents the ionosorption of oxygen because of the large concentration of holes. Since gaseous oxygen does not react with ionosorbed o-xylene but a reduction of nickel oxide to metallic nickel has been observed in spite of the fact of enough oxygen in the gas phase it can be assumed that o-xylene is forced to remove oxygen ions from the NiO lattice under generation of oxygen-ion vacancies and nickel atoms. The predominant portions of the reaction products are H₂O and CO₂. With undoped nickel oxide and NiO-In₂O₃ which were not reduced under the same experimental conditions, the reaction products had roughly the same composition.

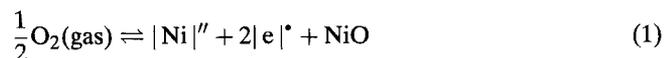
The reduction of NiO-Li₂O however will be prevented in a gas mixture with a high oxygen pressure which oxidizes the formed nickel atoms on the surface of NiO-Li₂O to nickel

oxide making possible the entrance of oxygen from the gas phase and, therefore, the oxidation of o-xylene.

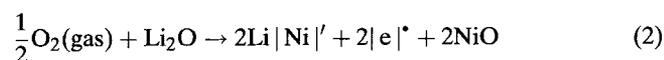
A turbulent motion of a 2-component catalyst powder from NiO-1mole% Li₂O covered with ionosorbed o-xylene and ZnO-1mole% In₂O₃ covered with ionosorbed oxygen in the same gas mixture resulted in the same reaction products as in the presence of sole NiO-Li₂O under simultaneous reduction of nickel oxide. From that we can conclude that the oxidation of o-xylene by oxygen ions of NiO occurs more easily than the reaction with ionosorbed oxygen on ZnO-In₂O₃ which obviously seems to be bounded too strongly. This result is also confirmed by the prevention of the oxidation of gaseous o-xylene in the presence of only ZnO-In₂O₃.

Finally, the operation of the carrier catalyst V₂O₅/TiO₂ which is employed for the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride will be prevented to a large extent in simultaneous presence of nickel oxide either pure or doped with Li₂O and In₂O₃ in roughly the same amount. This result can be mentioned as a proof for the interaction of a 2-component catalyst the mechanism of which is at present not satisfactorily understood.

Wenn man Oxide, wie z.B. Nickeloxid mit p-Typ-Fehlordnung, also mit Neigung zur Bildung von Defektelektronen |e|[•] und Nickelionen-Leerstellen |Ni|^{''}, abhängig vom Sauerstoff-Partialdruck:



mit Li₂O in Mengen von etwa 1 mol % bei hohen Temperaturen dotiert:



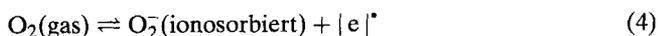
und



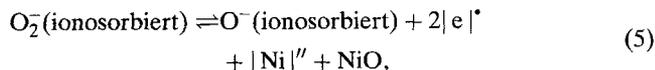
so wird die Konzentration der Defektelektronen erhöht und die der Nickelionen-Leerstellen erniedrigt [1].

Aufgrund der starken Erhöhung der Defektelektronen-Konzentration kann eine Ionosorption¹⁾ von Sauerstoff auf NiO-1mol % Li₂O gemäß:

¹⁾Ein häufiger Grenzfall der Adsorption ist die Ionosorption, die durch einen Übergang von Elektronen bzw. Defektelektronen an das adsorbierende Molekül gekennzeichnet und für den Reaktionsverlauf von entscheidender Bedeutung ist (siehe K. Hauffe und H. J. Engell, Z. Elektrochem. 56 (1952) 336 und in einer erweiterten Darstellung: K. Hauffe und S. R. Morrison, Adsorption, de Gruyter-Studienbuch, Walter de Gruyter Berlin – New York 1974).

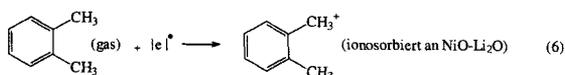


und

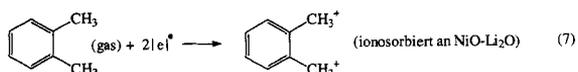


die mit einer Emission von Defektelektronen ins NiO-Gitter verbunden ist, nicht mehr ablaufen, d.h. Sauerstoff verhält sich gegen NiO-Li₂O wie ein inertes Gas.

Im Gegensatz hierzu werden reduzierend wirkende organische Verbindungen wie z.B. o-Xylol ihre Elektronen mit den Defektelektronen des NiO-Li₂O rekombinieren, was zu einer intensiven Ionosorption führt, deren wahrscheinlichste Art wie folgt abläuft:



bzw.



Wenn ionosorbierter Sauerstoff nach Gl. (4) bzw. (5) nicht auftreten kann, erhebt sich die Frage, ob das ionosorbierte o-Xylol auch durch Sauerstoff aus der Gasatmosphäre oxidiert werden kann oder ob nur ionosorbierter Sauerstoff die organische Verbindung zu oxidieren in der Lage ist oder sogar nur der Sauerstoff im NiO-Gitter dann zur Verfügung steht. Da das Auffinden dieser Reaktionsmöglichkeiten von allgemeiner Bedeutung sein kann, insbesondere z.B. für die heterogene Katalyse von Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen an Metalloxiden, wurden die unten beschriebenen Experimente durchgeführt.

In diesem Zusammenhang ist auch die Frage von Interesse, ob ein 2-Komponentenkatalysator, wie z.B. aus NiO-1mol % Li₂O maximal besetzt mit ionosorbierten o-Xylol, und ZnO-1mol % In₂O₃ bzw. aus NiO-1mol % In₂O₃, maximal besetzt mit ionosorbiertem Sauerstoff, im Mischungsverhältnis 1 : 1 die Oxidation von o-Xylol fördert oder verändert. Diese Frage, identisch mit dem Reaktionsverlauf an mit definiert vorgegebenen Reaktionsorten von Sauerstoff und o-Xylol an den oben genannten Mischoxidpulvern soll in einem Wirbelbett-Reaktor durch das Experiment beantwortet werden.

Beschreibung der Versuche

In einem senkrecht stehenden Wirbelbett-Reaktor aus Glas wurden mit einem unter Atmosphärendruck stehenden Gasstrom von 500 ml/min 10–15 g pulverförmiges Oxid bzw. Oxidgemenge durchwirbelt. Der Gesamtstrom bestand aus Stickstoff (99,996 %), der mit o-Xylol von 9,3 hPa und Sauerstoff

mit 30 hPa im Partialdruckverhältnis von 1 : 3,2 versetzt war. Die Versuche wurden 5 Stunden bei 450°C durchgeführt.

Es wurden die folgenden Oxide bzw. Mischoxide hergestellt und in dem oben angegebenen Gasstrom getestet:

- (1) 10 g Nickeloxid (reinst Merck)
- (2) 10 g NiO mit 1 mol % Li₂O dotiert
- (3) 5 g NiO und 5 g V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysator
- (4) 5 g NiO mit 1 mol % Li₂O und 10 g V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysator
- (5) 5 g NiO mit 0,2 mol % Li₂O und 10 g V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysator
- (6) 5 g NiO mit 1 mol % In₂O₃ und 10 g V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysator
- (7) 10 g ZnO mit 1 mol % In₂O₃
- (8) 5 g NiO mit 1 mol % Li₂O und 5 g ZnO mit 1 mol % In₂O₃.

Aus Nickelnitratlösung frisch gefälltes, mehrmals ausgewaschenes und abzentrifugiertes Nickelhydroxid-Gel wurde mit der entsprechenden Menge LiOH-Lösung vermischt, bis zur Ni(OH)₂-Stufe getrocknet und nach 1-stündigem Aufheizen 5 Stunden bei 600°C getempert. Das Röntgendiagramm zeigt die Linien von gut kristallinem NiO.

Über die Herstellung von V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysators wurde früher berichtet [2].

Ergebnisse und Diskussion

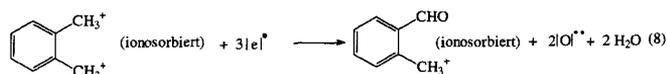
Während 10 g pulverförmiges, reines undotiertes Nickeloxid in dem oben aufgeführten Gasgemisch aus Stickstoff mit o-Xylol und Sauerstoff bei 450°C o-Xylol bei geringer Bildung von Phthalsäureanhydrid im wesentlichen zu H₂O und CO₂ oxidiert und unverändert bleiben, wird bei Einsatz von einem mit 1 mol % Li₂O-dotiertem Nickeloxidpulver (10 g) unter den gleichen Reaktionsbedingungen dieses zu Nickelmetall reduziert bei fast ausschließlicher Bildung von H₂O und CO₂. Nickel wurde durch sein magnetisches Verhalten und durch Röntgenbeugung nachgewiesen. Das zu Dotierung verwendete Li₂O fand sich als Li₂NiO₂ wieder neben Spuren von NiO.

Dieses unerwartete Verhalten von NiO-1mol % Li₂O wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß der für die Oxidation von o-Xylol erforderliche Sauerstoff von den Sauerstoffionen aus dem NiO-Gitter stammt. Bei einem hohen Sauerstoffüberschuß von etwa 1000 hPa ohne Stickstoff mit der gleichen Menge o-Xylol konnte jedoch die Reduktion des Mischoxids verhindert werden. NiO-1mol % Li₂O blieb unter diesen Bedingungen wie NiO stabil und oxidierte o-Xylol ebenfalls zu H₂O und CO₂.

Die thermodynamische Stabilität von reinem, undotiertem Nickeloxid bei der Oxidation von organischen Verbindungen, wie z.B. o-Xylol, bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff basiert auf der Tatsache, daß das ionosorbierte o-Xylol den für die Oxidation erforderlichen Sauerstoff aus der Atmosphäre über auf NiO ionosorbierte Sauerstoffmoleküle und/oder -atome erhält. Daher werden unter normalen Reak-

tionsbedingungen im Gegensatz zu NiO-1mol % Li₂O praktisch keine Sauerstoffionen aus dem Gitter verbraucht bzw., wenn welche entnommen werden, sofort aufgefüllt (siehe weiter unten).

Bei hohen Sauerstoffpartialdrucken in der Gasatmosphäre werden im Li₂O-haltigen Nickeloxid aus dem NiO-Gitter verbrauchte Sauerstoffionen unverzüglich wieder ersetzt, so daß folglich NiO-1mol % Li₂O ebenfalls stabil bleibt. Unter diesen Bedingungen wirkt NiO-1mol % Li₂O nicht mehr als "Sauerstoff-Lieferant", sondern als Katalysator wie reines NiO mit einem vergleichbaren Mechanismus, der im ersten Teilschritt wie folgt lautet:



der aber abschließend in eine Totaloxidation zu H₂O und CO₂ übergeht.

Im Gegensatz zu diesen Oxiden entsteht bei geeigneten Katalysatoren, wie z.B. V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysatoren, bei der Oxidation von o-Xylol in relativ guter Ausbeute Phthalsäureanhydrid (bis etwa 70 %) [2].

Da die Sauerstoffionen-Leerstellen |O|^{**} im NiO-Gitter aber unbeständig sind, werden sie wahrscheinlich durch die folgende Fehlordnungreaktion unmittelbar wieder aufgefüllt:



wobei neutrale Nickelatome Ni^x und unter Aufrechterhaltung der Elektroneutralität Defektelektronen |e|^{*} gebildet werden.

Eine Besetzung der Sauerstoffionen-Leerstellen direkt durch Sauerstoff aus der Atmosphäre gemäß:

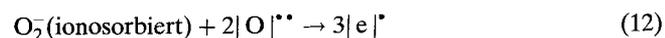


ist praktisch ausgeschlossen, da wegen der tiefen Lage des Fermipotentials bzw. der großen Konzentration an Defektelektronen eine weitere Bildung von Defektelektronen nicht möglich ist, so daß als Zwischenschritt nur Reaktion (9) in Betracht kommt. Die hier entstehenden Nickelatome Ni^x erlauben dem Sauerstoff aus dem Gasgemisch den Eintritt in das NiO-Gitter und damit die Auffüllung der gebildeten Sauerstoffionen-Leerstellen:

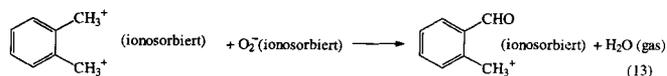


so daß sich Teilschritt (9) wiederholen kann. Auf die totale Oxidation des o-Xylol zu H₂O und CO₂ kommen wir noch weiter unten zurück.

Für undotiertes Nickeloxid ergibt sich die Frage, ob die Weiterreaktion durch Teilschritt (8), d.h. über Sauerstoffionen-Leerstellen |O| energetisch günstiger mit dem Folgeschritt:



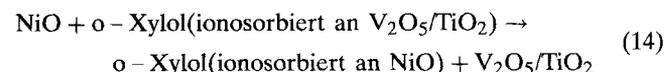
abläuft oder durch Reaktion mit dem ionosorbierten Sauerstoff gemäß:



Als weitere Möglichkeit zur Verhinderung der Reduktion von NiO-1mol % Li₂O im Reaktionsgas von N₂ + 9,3 hPa o-Xylol + 30 hPa O₂ bei 450°C wurde dem mit ionosorbiertem o-Xylol belegten NiO-Li₂O-Pulver eine gleich große Menge von mit ionosorbiertem Sauerstoff maximal belegtem ZnO-In₂O₃-Pulver im Sinne eines 2-Komponentenkatalysators zugesetzt. Auch hier wurde nur eine Reduktion von NiO-1mol % Li₂O zu Nickel beobachtet. Offenbar ist der auf ZnO-1mol % In₂O₃ ionosorbierte Sauerstoff so stark gebunden, daß er mit dem auf NiO-1mol % Li₂O ionosorbierten o-Xylol nicht reagieren kann. Auch hier ist es für das ionosorbierte o-Xylol leichter, mit den Sauerstoffionen aus dem NiO-Gitter zu reagieren als mit dem ionosorbierten Sauerstoff auf ZnO-1mol % In₂O₃. Hierbei wäre die Kontakthäufigkeit der jeweiligen Kristallite aus den beiden Mischoxiden im Wirbelbett groß genug, um eine Reaktion mit den ionosorbierten Teilchen zu gewährleisten, sofern die energetischen Voraussetzungen vorhanden wären.

Wie ein weiterer Versuch ergab, tritt keine Reaktion von gasförmigem o-Xylol mit an ZnO-In₂O₃ ionosorbiertem Sauerstoff auf; d.h. der ionosorbierte Sauerstoff ist so fest gebunden, daß o-Xylol aus der Gasphase sich inert verhält.

Prinzipiell spricht für die Arbeitsweise eines 2-Komponentenkatalysators die Beobachtung, daß die gute katalytische Wirkung des V₂O₅/TiO₂-Trägerkatalysators zur Bildung von Phthalsäureanhydrid durch einen Zusatz von NiO-Pulver ohne und mit einer Dotierung von 1 mol % Li₂O oder In₂O₃ fast vollständig in eine totale Oxidation zu H₂O und CO₂ umgewandelt wird. Nach dem hier vorliegenden Ergebnis ist wohl die Annahme eines Reaktionsablaufs an einem 2-Komponentenkatalysator mit getrennten Reaktionsorten zwingend, aber in seinen Einzelschritten noch weitgehend unbekannt. Offenbar wird beim Zusammentreffen eines V₂O₅/TiO₂-Körnchens mit ionosorbiertem o-Xylol und Sauerstoff mit einem NiO-Körnchen das o-Xylol dem V₂O₅/TiO₂-Korn unmittelbar entzogen, wie z.B.:



wobei die folgende „Verbrennung“ von ionosorbiertem o-Xylol an NiO durch die Sauerstoffionen des Oxids zu H₂O und CO₂ so rasch erfolgt, daß die erwünschte Oxidation des o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid auf dem

V_2O_5/TiO_2 -Korn drastisch herabgesetzt bzw. verhindert wird.

Durch die Bildung von Nickelatomen Ni_x nach Gl. (9) kann durch diese bzw. durch das Entstehen mikrokristalliner Ni-Metallcluster im weiteren Reaktionsablauf eine Aktivierung des Benzolrings infolge der hydrierenden bzw. dehydrierenden Eigenschaft des Nickels auftreten, die den Angriff des im Reaktionsgemisch N_2-O_2 -o-Xylol vorhandenen Sauerstoffs auf den Benzolring zu einer totalen Oxidation begünstigt und damit die Bildung von Phthalsäureanhydrid weitgehend verhindert bzw. das anfänglich gebildete Produkt weiteroxidiert.

Schlußbetrachtungen und Folgerungen

Bemerkenswert ist der Befund in allen Experimenten bei Anwesenheit von NiO-Pulver ohne und mit Zusätzen von Li_2O oder In_2O_3 , wonach als Reaktionsprodukte der Oxidation von o-Xylol überwiegend H_2O und CO_2 beobachtet werden. Selbst die katalytischen Fähigkeiten von V_2O_5/TiO_2 -Trägerkatalysatoren mit guter Reaktionsausbeute zu Phthalsäureanhydrid wurden bei gleichzeitiger Gegenwart von NiO ohne und mit Zusätzen an Li_2O oder In_2O_3 drastisch herabgesetzt.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen, aus denen sich u.a. die Bildung von Nickelatomen ergeben hat, darf man schließen, daß das als Dehydrierungs- und Hydrierungskatalysator bekannte Nickel den Benzolring aktiviert und somit die hier unerwünschte Oxidation des o-Xylols zu H_2O und CO_2 zur Folge zu haben scheint. Wie ferner aus der Literatur bekannt [3, 4], sollen Nickel-Trägerkatalysatoren die Hydrierung bzw. Dehydrierung umso stärker fördern, je besser p-leitend der Träger ist [4], was in unserem Fall nach Gl. (2) mit einer hohen Defektelektronen-Konzentration (NiO-1 mol % Li_2O) optimal erfüllt ist. Der hierdurch verursachte niedrige Wert des Fermipotentials im NiO-Mischoxid setzt auch das Ferminiveau im Nickel herab, was den Austausch von Elektronen an der Phasengrenze Nickel/adsorbiertes Gas (z.B. Benzol) erleichtert und somit auch den Verlauf der Oxidation. Mit denselben Erscheinungen muß man auch bei der Oxidation von anderen aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Nickel-Trägerkatalysatoren mit p-leitendem Träger rechnen.

Daher wurde mit NiO ohne und mit Zusätzen von Fremdoxiden ein bezüglich der Selektivität bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid extrem ungünstiger Katalysator gewählt. Hingegen sollten NiO-Basiskatalysatoren mit Zusätzen von Li_2O zwischen 0,01 und 1,0 mol % für die vollständige Verbrennung aromatischer Verbindungen bei relativ niedrigen Tem-

peraturen in der Umwelttechnik zur Beseitigung dieser Verbindungen als Abfall von Interesse sein.

Als weitere Erkenntnis aus diesen Versuchsergebnissen kann abgeleitet werden, daß als Material für den Bau der Katalysator- bzw. Reaktionsräume keine Nickellegierungen oder Nickel- und Chrom-Nickelstähle verwendet werden dürfen, da bereits dünne Korrosionsschichten im ersten Fall Nickeloxid oder im zweiten Fall neben Eisenoxiden auch Nickeloxid ohne und mit Fremdmetalloxid-Dotierungen enthalten, die in einem Wirbelbett-Reaktor zur unerwünschten Bildung von H_2O und CO_2 als Oxidationsprodukte infolge Aktivierung des Benzols führen und damit die Ausbeute an gewünschten Reaktionsprodukten, wie z.B. Phthalsäureanhydrid bei der Oxidation von o-Xylol, herabsetzen können. Für derartige Reaktionen sollte man als Werkstoff für den Katalysatorraum z.B. Titan bzw. Titanlegierungen den Vorzug geben.

Hiernach dürfte auch die oft beobachtete, nicht erklärbare unbefriedigende Ausbeute an Phthalsäureanhydrid in einer Technikums- bzw. Produktionsanlage aus Stahl und Nickellegierungen im Vergleich zu der in einer Glasapparatur im Laboratorium bei gleichem Katalysator und gleicher Reaktionsführung verständlich werden, da in einem Wirbelbett-Reaktor stets mit mindestens einem 2-Komponentenkatalysator infolge Mitwirkung der Wand des Reaktors zu rechnen ist. Bei Berücksichtigung dieser Werkstoffprobleme entfallen zeitraubende, häufig wenig erfolgreiche Arbeiten über die weitere Verbesserung des Katalysators, um die im Laboratorium erhaltene Ausbeute zu erreichen.

Für die Mitwirkung bei der Durchführung der Versuche möchten wir Herrn K. Keller danken. Ferner gilt unser Dank auch dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Siehe z.B. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1966; S. 187
- [2] K. Hauffe, H. Raveling, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **84** (1980) 912
- [3] G. M. Schwab, H. Noller, J. Block, Kinetik der heterogenen Katalyse, Handb. der Katalyse, Band 5, Springer-Verlag Wien 1957, S. 273 ff
- [4] Siehe z.B. G. M. Schwab, Über die Randschicht-Katalyse, Zusammenfassung, Angew. Chem. **79** (1967) 325

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr.-Ing. K. Hauffe
Zur Akelei 13
D-37077 Göttingen, Germany