



Doctoral Thesis

Studien zur katalytischen Anlagerung von Cyanwasserstoff an Propylen

Author(s):

Brodmann, Marcel

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089191> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3188

Studien zur katalytischen Anlagerung von Cyanwasserstoff an Propylen

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MARCEL BRODMANN

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Ettingen (Kt. Baselland)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

M. Truttmann & Co. Zürich
1963

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Für die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aethylen, Propylen und höhere, geradkettige, endständige Olefine sowie die isomeren Butene wurde das thermodynamische Gleichgewicht nach v a n K r e v e l e n berechnet. Die Gleichgewichtsumsätze bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wurden unter Berücksichtigung der Fugazitäten für die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Propylen bestimmt.
2. Propylen wurde mit Cyanwasserstoff an Kobaltcyanid, Nickelcyanid und Palladiumcyanid auf Tonerde, sowie metallischem Kobalt auf Tonerde umgesetzt. Bei geeigneten Bedingungen entsteht ein flüssiges Reaktionsprodukt, das zu 99 % aus den C₄-Nitrilen besteht. Die Aktivität der Katalysatoren sinkt im Verlauf der Reaktion ab. Der Aktivitätsverlust wurde an Kobaltcyanid untersucht.
3. Die sorgfältige Entfernung von Sauerstoff aus dem Reaktantengemisch vermag die Lebensdauer des Katalysators bedeutend zu erhöhen, die Desaktivierung aber nicht ganz zu verhindern. Oberflächenmessungen an gebrauchten Katalysatoren zeigten, dass der Aktivitätsabfall wenigstens teilweise der Verstopfung der Oberfläche durch Ablagerungsprodukte zuzuschreiben ist.
4. Durch Kalzinieren des Trägermaterials bei 900°C werden die Poren so vergrößert, dass die Selektivität der Katalysatoren verbessert wird und ihre Aktivität über längere Zeit erhalten bleibt. Die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften lässt sich durch Diffusionseinfluss erklären, kann aber auch durch die Verminderung der Anfangsaktivität bedingt sein.
5. Der Umsatz von Cyanwasserstoff mit Propylen an Kobaltcyanid auf engporiger Tonerde erreicht bei 300°C ein Maximum, um bei höheren Temperaturen infolge des thermodynamischen Gleichge-

wichtes wieder abzusinken. Bei der gleichen Temperatur werden beste Ausbeute und Selektivität erreicht. Propylenüberschuss wirkt sich auf Umsatz und Ausbeute günstig aus, Cyanwasserstoffüberschuss infolge Reaktionshemmung ungünstig. Reaktionstemperaturen unter 250°C ergeben eine raschere Desaktivierung des Katalysators.

6. Bei der Verwendung von Kobaltcyanid auf weitporiger Tonerde liegt die Reaktionstemperatur für optimalen Umsatz höher, doch fällt die Selektivität mit steigender Temperatur. Ein merklicher Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit ist erst von 400°C an festzustellen.
7. Ueber 350°C macht sich die Zersetzung der Produkte bemerkbar, und es entstehen merkliche Mengen Aceto- und Propionitril, sowie Trimethylaceto- und α -Methylbutyronitril neben einem nicht identifizierten Zerfallsprodukt. i-Butyronitril ist bei niederen Temperaturen stabiler als n-Butyronitril, bei höheren Temperaturen wird es rascher abgebaut und zudem teilweise zum n-Butyronitril isomerisiert.
8. Das Verhältnis von i-Butyro- zu n-Butyronitril im Reaktionsprodukt hängt von den Versuchsbedingungen und vom Katalysator-material ab. Mit steigender Temperatur verschiebt es sich, in Uebereinstimmung mit der thermodynamischen Berechnung, zugunsten von n-Butyronitril. Die gleiche Wirkung übt der zunehmende Edelmetallcharakter der katalytisch aktiven Komponente aus.
9. Die Reaktion scheint bei niederen Temperaturen über einen Ionenmechanismus abzulaufen. Es konnte gezeigt werden, dass sich vor der Reaktion eine aktive Zwischenstufe mit messbarer Geschwindigkeit bildet, möglicherweise eine Cyanokomplexsäure niedriger Wertigkeit. Versuche zur Herstellung der Kobalt-(II)-Cyanokomplexsäure aus Kobaltcyanid und gasförmigem Cyanwasserstoff bei Reaktionsbedingungen schlugen fehl; dagegen wurde festgestellt, dass die Kobalt-(III)-Cyanokomplexsäure bei gleichen Bedingungen nicht beständig ist. Bei höheren Tempera-

turen verläuft die Reaktion über ein stabiles gasförmiges Zwischenprodukt, vermutlich Dicyan, wobei die Versuchsergebnisse darauf hindeuten, dass unter diesen Bedingungen ein Radikalmechanismus vorliegt.