

Zur katalytischen Hydrierung des Acetylens

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
Hans Ulrich Gassmann
aus Küsnacht (Zürich)

Referent: Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Prof. Dr. H. E. Fierz

III. Zusammenfassung

1. Die Literatur über die katalytische Hydrierung des Acetylens enthält teilweise sehr widersprechende Angaben und es hält schwer, sie zu einem einheitlichen Ganzen zusammenzufügen. Die Resultate der wissenschaftlichen Untersuchungen ergeben zusammengefasst folgendes Reaktionsbild:

Acetylen wird an allen Katalysatoren stark adsorbiert, wodurch die Reaktionspartner grösstenteils aus der Oberfläche verdrängt werden. Es ist im adsorbierten Zustand besonders aktiv und bildet schon bei verhältnismässig tiefen Temperaturen Polymerisationsprodukte. In Gegenwart von Wasserstoff erfolgt an Katalysatoren, welche für letzteren ein Lösungsvermögen besitzen, ausserdem Hydrierung. Diese verläuft in zwei Stufen; das zuerst gebildete Aethylen wird erst weiterhydriert, wenn durch Verbrauch des Acetylens die aktive Oberfläche frei geworden ist. Die Polymerisation ist also eine Primärreaktion des Acetylens, welche gleichzeitig mit der Hydrierung, jedoch unabhängig von dieser verläuft.

2. In eigenen Versuchen wurden Gemische von Acetylen und Wasserstoff im strömenden System an Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Palladiumkatalysatoren zur Reaktion gebracht. Es wurde der Einfluss von Katalysatorart, Temperatur, Gasmischungsverhältnis und Kontaktdauer untersucht. Sämtliche verwendeten Katalysatoren wirkten sowohl hydrierend als auch polymerisierend. Neben Aethylen entstand stets eine gewisse Menge Aethan. Das Verhältnis Aethylen:Aethan ist in erster Linie vom Wasserstoffgehalt des Ausgangsgases abhängig; die übrigen Versuchsbedingungen besitzen geringeren Einfluss. Die Polymerisationsquote erreicht erhebliche Beträge; sie ist gerade unter denjenigen Bedingungen am höchsten, bei welchen verhältnismässig viel Aethylen erhalten wird. Die maxi-

male Aethylenausbeute beträgt daher nirgends über 55%. In öli-ger Suspension sind sämtliche Katalysatoren bedeutend aktiver als in trockenem Zustand. In wässriger Suspension wird dagegen die Aktivität äusserst gering.

Eine günstige Wirkung von Katalysatorgiften im Sinne einer selektiven Hydrierung zu Aethylen konnte — in Uebereinstimmung mit der Theorie — nicht beobachtet werden.

3. In zwei Dauerversuchen wurden grössere Mengen von Polymerisationsprodukten gesammelt und untersucht. Aus einem Gemisch von 1 Volumteil Acetylen mit 2 Volumteilen Wasserstoff konnte ein Kohlenwasserstoffgemisch folgender Zusammensetzung gewonnen werden:

35% besitzen einen Siedepunkt unterhalb 35° C und enthalten neben Propan, Butan und Pentan Propylen, Butylen und Penten ferner 1,3-Butadien.

Weitere 35% sieden zwischen 35 und 80° und enthalten neben Hexan und Hexen eine geringe Menge Benzol. Der Rest besteht aus einem gelblichen, stark ungesättigten Oel, welches an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch verharzt. Das frisch gewonnene Produkt konnte unter teilweiser Anwendung von Hochvakuum bis auf einen geringen Rest destilliert werden. Die Siedekurve der hochsiedenden Anteile ist nahezu linear.

Der Sättigungsgrad der Polymerisate nimmt mit steigendem Siedepunkt ab; er ist ferner vom Wasserstoffgehalt des Ausgangsgases abhängig.