



Doctoral Thesis

Ueber die Kinetik und den Reaktionsmechnaismus der katalytischen Aminierung von Methanol

Author(s):

Gerber, Gusti

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093149> →

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. 3362

**Über die Kinetik
und den Reaktionsmechanismus
der katalytischen Aminierung
von Methanol**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Gusti Gerber

dipl. Ingenieur-Chemiker ETH
von Langnau i. E. (Bern)

Referent: Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Prof. Dr. H. Hopff

Zürich 1963

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

ZUSAMMENFASSUNG

1. Auf Grund der Literatur wurde das Problem der selektiven Reaktionsführung bei der katalytischen Aminierung von Methanol studiert.
2. Die Gesamtreaktion der katalytischen Aminierung von Methanol lässt sich in zwölf theoretisch mögliche Einzelreaktionen aufteilen. Thermodynamische Berechnungen zeigten, dass die Gleichgewichte der acht Aminbildungsreaktionen im Arbeitsbereich an dehydratisierenden Katalysatoren (300 - 500 °C) eindeutig auf der Seite der Produkte liegen. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten der drei Disproportionierungsreaktionen begünstigen schwach die höher substituierten Methylamine.
3. Mit Hilfe eines Kapillarrisosimeters wurden die bisher nicht beschriebenen Viskositäten von Monomethylamin, Dimethylamin und von Trimethylamin bestimmt.
4. Zur Abklärung der Reaktionsfolge wurde der Verlauf der theoretisch möglichen Einzelreaktionen als Funktion der Kontaktzeit untersucht. Sämtliche Versuche wurden bei 400 °C an einem γ -Aluminiumoxiddkatalysator mit bekannten Kenngrößen ausgeführt.
5. Die Interpretation der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen führte zu einem aus Folge- und Nebenreaktionen zusammengesetzten Schema. Es konnte gezeigt werden, dass die Amine sowohl direkt aus dem Methanol wie auch in einer Folgereaktion aus dem Dimethyläther gebildet werden, wobei unter Wasser-, bzw. Methanolabspaltung je das nächsthöher substituierte Methylamin entsteht.
6. Parallel zu den eigentlichen Aminbildungsreaktionen finden die Disproportionierungsreaktionen statt. Bei den drei stöchiometrisch formulierbaren Disproportionierungsreaktionen wurden von beiden Seiten her je identische Gleichgewichte gemessen, deren prozentuale Zusammensetzung als Funktion des Verhältnisses der Amino- zu den Methylgruppen in den Edukten dargestellt werden konnte.
7. Die kinetische Auswertung der Resultate zeigte, dass die Aminierungsreaktionen von Dimethyläther Zeitgesetzen zweiter Ordnung gehorchen, während alle übrigen Einzelreaktionen der ersten Ordnung zugeordnet werden können. Aus einem Vergleich der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen erster Ordnung folgte, dass die Dimethylätherbildung aus dem Methanol ca. sechsmal

schneller verläuft als die Reaktion von Methanol mit Ammoniak. Die Disproportionierungsreaktionen gehen ca. vier- bis achtmal langsamer vor sich als die Aminbildungsreaktionen. Allgemein stellte man eine Zunahme der Geschwindigkeiten der Aminbildungsreaktionen mit wachsender Zahl der Substituenten am basischen Reaktionspartner fest.

8. Auf Grund der kinetischen Erkenntnisse wurde in Anlehnung an eine bekannte Theorie über den Austauschmechanismus von Wasserstoffatomen an hydroxylhaltigen Kontaktflächen eine Hypothese für den Reaktionsmechanismus entwickelt, die alle effektiv stattfindenden Einzelreaktionen und deren Geschwindigkeitsunterschiede befriedigend erklärt, wobei ein enger Zusammenhang zwischen der Basizität der Edukte und der Reaktionsgeschwindigkeit aufgezeigt werden konnte.
9. Die durch empirische Überlegungen aus den Versuchsergebnissen gewonnenen Erkenntnisse über die Reaktionsfolge und den Mechanismus bei der katalytischen Aminierung von Methanol wurden anschließend mit dem Analogie-Rechengerät mathematisch überprüft. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten Daten zeigte, dass das als Arbeitshypothese aufgestellte Schema den tatsächlichen Reaktionsablauf charakterisiert.