ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Kinetik der katalytischen Ammoxydation von 4-Picolin

Doctoral Thesis

Author(s):
Dirr, Georges

Publication date:
1972

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000191452

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.

Diss. Nr. 4803

Beitrag zur Kinetik der katalytischen Ammoxydation von 4-Picolin

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Georges Dirr
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 8. Oktober 1943
von Zürich

Angenommen auf Antrag von
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent
Herrn PD Dr. G. Gut, Korreferent

1972 Zürich
Offsetdruck P. Schmidberger

Zusammenfasung

Nach eingehendem Literaturstudium und Abklärung der Analytik wurde die Makrokinetik der katalytischen Gasphasen-Ammoxydation von 4-Picolin in einem Röhren-Festbett-Reaktor im Temperaturbereich von 290°- 400°C gemessen und integral ausgewertet.

Es wurde ein geeigneter Katalysator hergestellt, der aus 90 Gew.-% Alox - als Trägermaterial und Dehydratisierungskatalysator - und 10 Gew.-% Vanadiumpentoxid als oxydationsaktive Komponente bestand.

Durch Vorversuche und eine Verfahrensoptimierung konnten die günstigsten Reaktionsbedingungen festgelegt werden. Es gelang durch die Wahl hoher Strömungsgeschwindigkeiten sowohl den Filmdiffusionseinfluss als auch die auftretende Uebertemperatur im Festbett in sinnvollen Grenzen zu halten.

Durch Festlegen einer mittleren Reaktionstemperatur konnten trotz Uebertemperaturen (bis zu 30°C) ein pseudo-isothermer Reaktor mittels Analog-Rechner simuliert und anhand eines makrokinetischen Reaktionsmodells die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Teilschritte ermittelt werden. Das mittlere axiale Temperatur- und Konzentrationsprofil der wichtigsten Komponenten, wie 4-Picolin, Isonicotinamid, Isonicotinsäurenitril, Teer und totaloxydierte Produkte, wurde - unter Einbezug des Wärmetransportes- mittels Digitalcomputer numerisch berechnet. Die so ermittelten Werte ergaben eine gute Uebereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die beobachtbare Aktivierungsenergie von 12 kcal/Mol konnte sowohl aus den beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten eines jeden Versuches, als auch durch die von Picolin abhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen ermittelt werden.

Die experimentellen Befunde und die ausgeführten Berechnungen zeigten, dass vor allem die Porendiffusion die Reaktionsgeschwindigkeit stark hemmt. Dieser hemmende Einfluss nimmt bei steigender Temperatur stark zu. Die Berechnung der Stofftransport-unabhängigen Aktivierungsenergie ergab einen Wert von ca. 21 kcal/Mol.

Anhand der zugänglichen Literatur wurde ein mögliches Reaktionsschema der Ammoxydation von 4-Picolin zu Isonicotinsäurenitril aufgezeichnet. Dieses Reaktionsschema wurde unter Einbezug der eigenen Analyse und auf Grund des makrokinetischen Reaktionsmodells bezüglich der einzelnen Reaktionsschritte kommentiert. Diese Untersuchungen lassen den Reaktionsweg mit Isonicotinaldehyd und Isonicotinsäureamid als Zwischenstufen als den wahrscheinlichsten erscheinen.

Des weiteren konnten zwei Folgereaktionen beobachtet werden; dabei handelt es sich einerseits um die Einwirkung von Ammoniak auf Isonicotinsäurenitril mit Isonicotinamidin als Produkt und anderseits um die Einwirkung von Ammoniak auf Isonicotinaldehyd, wobei 4-Pyridyl-N(4-Picolinaldimino)-Carbinol festgestellt werden konnte.