

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

644 084

⑳ Gesuchsnummer: 6038/80

㉔ Anmeldungsdatum: 08.08.1980

㉔ Priorität(en): 09.08.1979 DE 2932322

㉔ Patent erteilt: 13.07.1984

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 13.07.1984㉔ Inhaber:
Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)㉔ Erfinder:
Dr. Carl Voigt, Rodenbach (DE)
Dr. Peter Kleinschmit, Hanau 1 (DE)㉔ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25**㉔ Katalytisches Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Cyanwasserstoff.**

㉔ Cyanwasserstoff in cyanwasserstoffhaltigen Gasen wird durch einen speziellen Iridium-Katalysator in Gegenwart einer zur Umwandlung mindestens äquivalenten Menge Wasserstoff in Ammoniak umgewandelt. Das Verfahren ist industriell leicht und einfach ausführbar und wird bevorzugt kontinuierlich ausgeführt.

PATENTANSPRUCH

Katalytisches Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Cyanwasserstoff und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man cyanwasserstoffhaltiges Gas bei einer Temperatur von 100–600°C über einen Iridium-Katalysator, der durch Reduktion einer Hexachloriridium-IV-Säure auf aktivem Aluminiumoxid erhältlich ist, in Gegenwart einer zur Umwandlung des vorhandenen Cyanwasserstoffs in Ammoniak mindestens äquivalenten Menge Wasserstoff leitet und das praktisch cyanwasserstofffreie, ammoniakhaltige Gas aus dem Reaktionsraum abzieht.

In einer Vielzahl von technischen Verfahren wird Cyanwasserstoff auf direktem Wege gewonnen oder fällt als Nebenprodukt an.

So geht man bei den technisch üblichen Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff von Kohlenwasserstoffen und Ammoniak – mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff – aus, bzw. fällt die Blausäure z.B. als Nebenprodukt bei der sogenannten Sohio-Synthese zur Gewinnung von Acrylnitril an (Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 9, 4. Auflage, Seite 657 ff).

Auch Kokerei-, Raffinerie- und Gichtgase enthalten Cyanwasserstoff in unterschiedlichen Mengen, s. Ullmann loc. cit.

Bei allen Herstellungsprozessen fallen cyanwasserstoffhaltige Abgase an, ebenso treten Kokerei-, Raffinerie- und Gichtgase auf, die so wenig Cyanwasserstoff enthalten, dass sich ihre Aufarbeitung auf Cyanwasserstoff oder cyanwasserstoffhaltige Verbindungen nicht lohnt.

In allen Fällen war es bisher vielfach üblich, zur Abtrennung bzw. Unschädlichmachung der blausäurehaltigen Gase Absorptions-, Adsorptions- oder thermische Verfahren zu benutzen (Winnacker-Küchler, Bd. 7, 1975, Seite 693 ff).

Bei der Absorptionsmethode wird dabei jedoch die Blausäure in cyanidische Verbindungen überführt, die meist eine teure Entsorgung notwendig machen, da eine Weiterverwendung auf Grund ihrer geringen Reinheit selten möglich ist. Auch besteht in Gegenwart von Alkalien stets die Gefahr einer spontanen Polymerisation.

Adsorptive Verfahren – z.B. mit Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Molekularsieben – hätten zwar den Vorteil, dass sie regenerationsfähig sind, setzen aber voraus, dass die einzusetzenden Gase keine Schwebstoffe enthalten; zusätzlich findet aber die Polymerisation von Blausäure bevorzugt an grossen Oberflächen statt, so dass die Adsorptionstürme nach kurzer Zeit verstopfen können.

Technische Verfahren, wie z.B. das Ausfrieren der Blausäure aus den Gasen, sind nur bei genügend hohen Konzentrationen an Blausäure wirtschaftlich sinnvoll.

Eine Flammverbrennung in Fackeln oder eine katalytische Verbrennung – z.B. in Gegenwart von Metalloxiden, s. DE-OS 2 531 720 – lässt sich zwar mit einfachen Mitteln bewerkstelligen, führt aber neben dem Totalverlust der Blausäure meist zu einer hohen Belastung der Umwelt.

Die Umwandlung von Cyanwasserstoff zu Ammoniak durch Hydrolyse in wässrigem Medium bzw. durch reduktive Spaltung ist an sich bekannt (Gmelin, N-Band, 4, Seite 365).

So wird z.B. die Hydrolyse des Cyanwasserstoffes bei der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes angewandt.

Zur technischen Umwandlung von cyanwasserstoffhaltigen Gasen in ammoniakhaltige Gase ist diese Methode aber nicht geeignet.

Auch ist es nach «Beilsteins Handbuch der organischen Chemie», Band II, 1920, 4. Auflage, Seite 36, zwar bekannt,

Ammoniak durch Reduzierung des Cyanwasserstoffs mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel oberhalb 250°C zu gewinnen, aber nur als Bestandteil eines Gemisches mit den Methylaminen.

5 Ebenso stellt das in der DE-PS 232 878 beschriebene nicht-katalytische Verfahren, bei dem cyanwasserstoffhaltige Gase bei mindestens 1000°C mit Wasserdampf zu Ammoniak umgesetzt werden, nur eine Ausführungsform des Hydrolyseverfahrens dar.

10 Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren, um cyanwasserstoffhaltige Gase in Wertstoffe umzuwandeln, zu schaffen.

Es wurde nun gefunden, dass man aus Cyanwasserstoff in der Gasphase, der aus Cyaniden oder stickstoffhaltigen Stoffen bzw. Stoffgemischen entstehen kann, in Gegenwart eines Katalysators sowie von Wasserstoff bei erhöhter Temperatur praktisch quantitativ Ammoniak herstellen kann, wenn man das cyanwasserstoffhaltige Gas bei einer Temperatur von 100–600°C, bevorzugt zwischen 200–400°C, über einen Iridium-Katalysator, der durch Reduktion einer Hexachloriridium-IV-Säure auf aktivem Aluminiumoxid erhältlich ist, in Gegenwart einer zur Umwandlung des vorhandenen Cyanwasserstoffes in Ammoniak mindestens äquivalenten Menge Wasserstoff leitet und das praktisch cyanwasserstofffreie, ammoniakhaltige Gas aus dem Reaktionsraum abzieht.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist für alle Zwecke, in denen Cyanwasserstoff eingesetzt werden bzw. bei denen er sich bilden kann, anwendbar.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

Als Cyanwasserstoff in der Gasphase, der aus Cyaniden oder stickstoffhaltigen Stoffen oder Stoffgemischen entsteht, kommen zweckmässigerweise die bei der Herstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und Kohlenwasserstoff, ggf. in Gegenwart von Sauerstoff, anfallenden Abgase oder die bei der Ammonoxidation von Kohlenwasserstoff zu Nitrilen anfallenden Abgase in Frage, sowie die schon genannten Kokerei-, Raffinerie- oder Gichtgase, aber auch Abgase, wie sie z.B. in Härtereien anfallen.

40 Die zur quantitativen Umsetzung des vorhandenen Cyanwasserstoffes in Ammoniak notwendige Menge Wasserstoff ist entweder ganz oder teilweise in den technischen Gasen schon vorhanden, andernfalls muss sie vor Überleitung des zu untersuchenden Gases über den Katalysator beigemischt werden. Bevorzugt wird ein gewisser Überschuss an Wasserstoff über die stöchiometrische Menge angewendet. Ein evtl. zusätzlicher Wasserstoff kann in der technisch üblichen Qualität, ggf. in Mischung mit Inertgasen, wie Stickstoff, verwendet werden.

50 Der die selektive Umsetzung von Cyanwasserstoff zu Ammoniak fördernde Iridium-Katalysator kann in üblicher Weise durch Reduktion der Hexachloriridium-IV-Säure auf aktivem Aluminiumoxid – s. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 14, 1963, Seite 33 und Bd. 9, 1957, Seite 273 – beispielsweise folgendermassen hergestellt werden:

Aktives Aluminiumoxid in üblicher Form, jedoch bevorzugt in Form von Pellets, wird mit einer wässrigen Lösung der obengenannten Hexachloriridium-IV-Säure in üblicher Weise imprägniert und bei 100–300°C in einem Stickstoffstrom getrocknet und anschliessend bei 200–300°C in einem Wasserstoffstrom reduziert. Diese Sequenz von Imprägnieren, Trocknen und Reduzieren wird im allgemeinen dreibis viermal wiederholt. Die BET-Oberfläche des aktiven Aluminiumoxids liegt zwischen 50 und 250 m²/g Al₂O₃.

Bei Nachlassen der Aktivität kann der Katalysator regeneriert werden, und zwar durch ein mehrstündiges, d.h. 3- bis 8-stündiges, Kalzinieren in Sauerstoff oder einem sauerstoff-

haltigen Gas, bevorzugt in Luft, bei höherer Temperatur von 300–600°C, worauf der so kalzinierte Katalysator noch mehrere Stunden lang, d.h. während 3–8 Stunden, bei ebenfalls erhöhter Temperatur von 200–300°C mit Wasserstoff behandelt wird. Der auf diese Weise regenerierte Katalysator hat noch eine Aktivität von 90 bis annähernd 100% der Ausgangsaktivität. Die nach dem Regenerieren erreichte Aktivität hängt einmal von der Grösse der vorherigen Abnahme der Katalysatoraktivität ab, ausserdem von der Länge und Temperatur der Kalzinierungs- und Reduktionsbehandlung. Eine bevorzugte Methode zur Herstellung des Iridium-Katalysators besteht beispielsweise im folgenden:

10 g γ - Al_2O_3 - Pellets (97 m²/g Oberfläche, 0,495 kg/l Schüttgewicht) werden mit einer Iridiumlösung versetzt, die auf folgende Weise hergestellt wird:

13,02 g Hexachloriridium-IV-Säure-Sechshydrat

$\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

mit 38,4 Gew.% Ir

± 5 g Iridium

werden mit 2 ml HCl conc (37 gew.%ig versetzt, und die gesamte Lösung wird mit Wasser auf 48 ml aufgefüllt.

Die Lösung wird in 8 Portionen à 6 ml verwendet.

Nach jedem Tränken werden die Pellets im Trockenschrank bei 105°C ca. 20 min. lang vorgetrocknet und anschliessend 2 Stunden lang bei 200°C im Stickstoffstrom getrocknet, erneut mit 6 ml Lösung getränkt, wiederum unter den gleichen Bedingungen getrocknet und anschliessend 2 Stunden lang bei 250°C einem Gasstrom aus reinem Wasserstoff (feuchtigkeitsfrei) ausgesetzt.

Dieser Vorgang wird mindestens drei- bis viermal wiederholt.

Der Katalysator kann direkt in dieser Form eingesetzt werden.

Zur Regenerierung des in seiner Aktivität reduzierten Katalysators wird das Kalzinieren, bevorzugt 5 Stunden lang bei 500°C, und die anschliessende Reduktion bei 260°C durchgeführt und im letzteren Fall 10 l Wasserstoff/h und g des Katalysators über diesen letzteren geleitet. Das nach der erfindungsgemässen Umwandlung anfallende, jetzt Ammoniak enthaltende Gas kann in bekannter Weise für Synthesen, bei denen Ammoniak benötigt wird, verwendet werden, z.B. zur Herstellung von Ammoniumsalzen, wie Ammoniumphosphaten, -sulfat oder -nitrat.

Aber auch bei organischen Synthesen, in denen Ammoniak eingesetzt wird, sind die durch das erfindungsgemässe Verfahren von Cyanwasserstoff freien Gasen verwendbar.

Es war sehr überraschend, dass der erfindungsgemäss zu verwendende Iridium-Katalysator fähig war, Cyanwasserstoff selektiv ohne Bildung von störenden Nebenprodukten praktisch quantitativ in Ammoniak umzuwandeln, wodurch seine Verwertung möglich wurde.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung ist eine schematische Darstellung einer zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneten Einrichtung.

Um die selektive katalytische Wirksamkeit des Iridium-

Katalysators nachweisen zu können, wird ein Ausgangsgasstrom, der z.B. eine Zusammensetzung von 22–25 Mol-% Cyanwasserstoff, 3–5 Mol-% Ammoniak, 70–75 Mol-% Wasserstoff und geringe Mengen an Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid enthält, bei 1 (vgl. Zeichnung) in zwei gleiche Gasströme geteilt und über Leitungen 1a und 1b in die beiden parallel geschalteten Öfen 2 und 3 geleitet. Die Mengenmessung erfolgt in den beiden Rotametern 4 und 5; der Druck wird in den beiden Manometern 6 und 7 bestimmt. In beiden Öfen befindet sich ein Keramikrohr, das in einem Fall mit dem zu testenden Katalysator gefüllt ist und im andern Fall leer bleibt. Anschliessend wird sowohl das nicht umgesetzte Ammoniak in Schwefelsäure, wie die nicht umgesetzte Blausäure in Natronlauge bei 8 absorbiert und nach den üblichen nasschemischen Methoden analysiert. Die Menge des Restgases wird bei 9 und 10 mit üblichen Gasuhren gemessen.

Beispiel 1

Der in der oben beschriebenen Weise hergestellte Iridium-Katalysator wird in eines der beiden Keramikrohre gefüllt und seine zersetzende Wirkung im Vergleich zum leeren Rohr gemessen. Die Temperatur in beiden Öfen betrug 400°C. Insgesamt 99,12% der im Ausgangsgas vorhandenen Blausäure wurden in Ammoniak umgewandelt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch mit einer Ofentemperatur von 300°C, erfolgte die Umwandlung von HCN zu NH_3 mit 99,68%.

Beispiel 3

Ein nach längerer Betriebsdauer in seiner Wirksamkeit nachlassender Katalysator lässt sich auf die folgende Weise regenerieren:

5 Stunden lang bei 500°C unter Luft und anschliessend 6 Stunden lang bei 260°C unter Wasserstoff behandeln.

Ein auf diese Weise regenerierter Katalysator wurde bei 400°C getestet und dabei eine Umsetzung von Blausäure zu Ammoniak von 99,26% ermittelt.

Vergleichsversuch a)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit einer Ofentemperatur von 25°C. Die Umwandlung von HCN zu NH_3 wurde nicht nachgewiesen.

Vergleichsversuch b)

Auch hier wurde analog Beispiel 1 verfahren, jedoch eine Ofentemperatur von 800°C angewendet. Die Umwandlung von HCN zu NH_3 erfolgte mit 72,54%.

Vergleichsversuch c)

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch mit einer Ofentemperatur von 1000°C. Die Umwandlung von HCN zu NH_3 erfolgte mit 83,2%.

Die Ergebnisse aus den Beispielen und Vergleichsversuchen wurden in mehreren Versuchsreihen ermittelt und stellen somit Mittelwerte dar. Bei 20 ml Schüttvolumen des Katalysators und 100 l Reaktionsgas pro Stunde beträgt die Raumgeschwindigkeit 5000 h⁻¹.

