



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 559 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1818/93

(51) Int.Cl.⁶ : **C01C 3/14**

(22) Anmeldetag: 9. 9.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1995

(45) Ausgabetag: 25. 1.1996

(56) Entgegenhaltungen:

SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, SEKTION E 35,
WOCHE 9208, 8. APRIL 1992, DERWENT PUBLICATIONS LTD.
LONDON, X 25
SU 1650-581-A (INORG CATALYST ELEC)
WO 92/04968A1

(73) Patentinhaber:

CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H.
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

LERCHER JOHANNES DIPL.ING. DR. TECHN.
WIEN (AT).
ZHAOQUI ZHAN MAG.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANSÄURE AUS CYANURSÄURE

(57) Verfahren zur Herstellung von Isocyansäure durch
Inkontaktbringen von Cyanursäure mit einem Aluminiumka-
talsator bei Temperaturen von 300 bis 600 °C und Isolie-
rung der gebildeten Isocyansäure oder direkte Verwendung
zur Weiterreaktion.

AT 400 559 B

Aus Monatshefte für Chemie 101, 866-870 (1970) ist bekannt, daß Cyanursäure beim Erhitzen auf etwa 400 °C erst in den gasförmigen Zustand übergeht, worauf sich ein thermisches Gleichgewicht mit Isocyanursäure einstellt.

Aus Soviet Inventions Illustrated, Sektion E 35, Woche 9208, 8. April 1992, Derwent Publications Ltd, London, X 25, SU 1650-581-A (Inorg. Catalyst Elec) ist weiters ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanursäure bekannt, wonach Isocyanursäure nichtkatalytisch durch Pyrolyse bei 450 - 550 °C aus Cyanursäure gewonnen wird. Zur Durchführung des Verfahrens wird dabei eine spezielle Vorrichtung verwendet.

In WO 92/4968 ist beschrieben, daß gasförmige Cyanursäure bei Temperaturen von etwa 400 bis 520 °C katalytisch in eine Mischung von nicht näher definierten Produkten, die befähigt sind, Stickoxyde in einem Gasstrom zu reduzieren, zersetzt werden kann. Als Katalysatoren werden dabei Zirkonium und/oder Phosphor enthaltende Katalysatoren angegeben.

Er wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß bei der katalysierten thermischen Zersetzung von Cyanursäure keine Mischung von Produkten, sondern praktisch ausschließlich Isocyanursäure entsteht, wenn als Katalysator ein Aluminiumkatalysator eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanursäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Cyanursäure bei Temperaturen von 300 bis 600 °C mit einem Aluminiumkatalysator in Kontakt gebracht wird, worauf die gebildete Isocyanursäure isoliert oder direkt zur Weiterreaktion verwendet wird.

Die Herstellung von Cyanursäure kann beispielsweise gemäß AT 365.180 aus Roh- oder Abfallmelamin erfolgen.

Unter Aluminiumkatalysator ist ein Katalysator zu verstehen, der eine Aluminiumverbindung wie Aluminiumoxyd, AlOOH, Aluminosilikat, Spinelle als aktiven Bestandteil enthält. Daneben kann der Katalysator noch andere Metalle, wie Silber, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Titan, Mangan, Chrom oder Mischungen davon, bevorzugt in Form ihrer Oxide enthalten. Ganz bevorzugt ist dabei ein Katalysator, der aus Aluminiumoxyd besteht oder der Aluminiumoxyd enthält. Der Katalysator kann dabei in üblicher Form, beispielsweise in Form von Tabletten, Pellets, Partikeln, Kugeln, Ringen, oder als solcher, aufgebracht auf einem inerten Träger wie etwa Silicium, Aluminium, Aluminiumsilikat, keramische Oxide, Tonerde bzw. Tonerdehydrate, Zinkoxid eingesetzt werden. Ferner kann der Träger auch ein monolithischer Träger aus Keramik, Stahl, Glas sein, auf den der aktive Katalysator fixiert ist. Bevorzugt wird der Aluminiumkatalysator als solcher eingesetzt.

Im Falle der Verwendung eines inerten Trägers sollte der Katalysator etwa 0,1 bis 50 Gew. % katalytisch aktives Aluminium enthalten. Solche Katalysatoren sind bekannt und käuflich zu erwerben.

Die optimale Katalysatormenge, die nicht für die Reaktion an sich sondern nur für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich ist, hängt im wesentlichen vom Volumenstrom des Reaktionsgases und damit von der Reaktionsanordnung ab. Sie kann für jede Reaktionsanordnung leicht durch Vorversuche mit verschiedenen Mengenverhältnissen ermittelt werden. In Versuchen hat sich gezeigt, daß ein Gewichtsverhältnis von Cyanursäure Aluminium von etwa 50 : 1, bevorzugt von 20 : 1 bis 5 : 1 bis etwa 1 : 50 gute Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. Da der Katalysator über lange Zeiträume hochaktiv bleibt, können aber auch geringere Katalysatormengen eingesetzt werden, wobei unter Umständen eine längere Kontaktzeit in Kauf genommen wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann feste Cyanursäure mit dem Katalysator gemischt, auf Reaktionstemperatur erhitzt und das entstehende Gas, gegebenenfalls mit Hilfe eines, unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergases abgezogen werden. Da Cyanursäure bei Temperaturen von etwa 300 °C sublimiert, kann die Cyanursäure aber auch durch Erhitzen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden und das Gas, gegebenenfalls mit Hilfe eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergases, bei Reaktionstemperaturen über den Katalysator geleitet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Wirbelschichtreaktors, in dem Katalysatorpartikel vorgelegt und durch Einblasen eines, unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergases, eine Wirbelschicht aufgebaut wird. In diese Wirbelschicht wird Cyanursäure in fester oder in gasförmiger Form eingebracht und das Reaktionsgas, das die Isocyanursäure enthält, abgezogen.

Die Reaktionstemperatur beträgt dabei 300 bis 600 °C, bevorzugt 320 bis 450 °C. Als unter den Reaktionsbedingungen inertes Trägergas kommt etwa Helium, Argon, Stickstoff, Luft in Frage.

Beim Kontakt mit dem Aluminiumkatalysator wird die Cyanursäure praktisch vollständig in Isocyanursäure übergeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß der Katalysator über lange Zeiträume aktiv bleibt.

Zur Isolierung der Isocyanursäure kann der Gasstrom, der das Reaktionsgefäß verläßt, beispielsweise durch eine Kühlfalle oder in ein gekühltes Verdünnungsmittel, beispielsweise einen Ether, eingeleitet werden, wobei die Isocyanursäure kondensiert, sodaß gebrauchsfertige Isocyanursäure oder Isocyanursäurelösungen entstehen. Dem Gasstrom kann aber vorteilhafterweise auch gemäß EP-A-0 416 236 ein gasförmiges

ger Ether oder ein gasförmiges tertiäres Amin zugesetzt werden, oder der Gasstrom wird in ein flüssiges tertiäres Amin oder in einen Ether eingeleitet, wobei sich ein Addukt aus Isocyanensäure und Ether oder aus Isocyanensäure und tertiärem Amin bildet, sodaß die Isocyanensäure stabilisiert wird. Das in der Gasphase gebildete Addukt wird danach in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel, wie in EP 416 236 beschrieben, kondensiert. Das Addukt von Isocyanensäure und tertiärem Amin reagiert gemäß EP-A-0 410 169 wie die freie Isocyanensäure selbst und kann zu entsprechenden Folgeprodukten auf die gleiche Art und Weise wie die freie Isocyanensäure umgesetzt werden.

Die gebildete, gasförmige Isocyanensäure kann aber auch direkt mit einem Reaktionspartner umgesetzt werden, beispielsweise gemäß EP-A-0 410 168 mit einem primären oder sekundären Amin, wobei unsymmetrisch substituierte Harnstoffe entstehen.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden und wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Aluminiumoxyd, in einem Wirbelschichtreaktor vorgelegt. Durch Einblasen von Stickstoff wird eine Wirbelschicht aufgebaut, die auf 350 bis 450 °C erhitzt wird. In diese Wirbelschicht wird kontinuierlich feste oder gasförmige Cyanursäure eingetragen und gleichzeitig Reaktionsgase mit Hilfe von Stickstoff kontinuierlich ausgetragen.

Die gebildete Isocyanensäure wird gegebenenfalls nach Vermischen mit einem gasförmigen tertiärem Amin in einen inerten Verdünnungsmittel gemäß EP-A-0 416 236 kondensiert.

Auf die beschriebene Art und Weise wird aus Cyanursäure in guten Ausbeuten Isocyanensäure gewonnen. Das Verfahren stellt daher eine Bereicherung der Technik dar.

Beispiel 1

35 g Aluminiumoxyd wurden in einem Wirbelschichtreaktor eingetragen. Mit Hilfe von Stickstoff wurde eine Wirbelschicht aufgebaut. Bei einer Temperatur von 380 °C wurden während 40 Minuten 58 g Cyanursäure in die Wirbelschicht eingetragen. Die entstehenden Reaktionsgase, die nur Isocyanensäure und Stickstoff enthielten (massenspektrometrische Messung), wurden anschließend durch zwei, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet. Der ausgefrorene Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich der Feststoff löste. In der ersten Kühlfalle wurde 40 % in der zweiten 30 % der theoretischen Ausbeute an Isocyanensäure gefunden.

Zur Gehaltsbestimmung wurde eine bestimmte Menge der isocyanensäurehaltigen Lösung mit einer bekannten Menge wäßriger Natronlauge bekannter Konzentration versetzt und 15 bis 30 Minuten gerührt. Die nicht verbrauchte Natronlauge wurde mit Salzsäure gegen Phenolphthalein rücktitriert.

Vergleichsbeispiel

100 g Quarzsand wurden in einem Wirbelschichtreaktor vorgelegt und mit Stickstoff eine Wirbelschicht aufgebaut die auf 380 °C erhitzt wurde. In diese Wirbelschicht wurden während 60 Minuten 87 g Cyanursäure eingebracht. Die Reaktionsgase wurden durch 2, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet. Der ausgefrorene Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen, wobei er jedoch nicht in Lösung ging. In der Chloroformlösung konnte keine Isocyanensäure nachgewiesen werden. Der Feststoff wurde mit Hilfe eines IR-Spektrums als Cyanursäure identifiziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanensäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß Cyanursäure bei Temperaturen von 300 bis 600 °C mit einem Aluminiumkatalysator in Kontakt gebracht wird, worauf die gebildete Isocyanensäure isoliert oder direkt zur Weiterreaktion verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Aluminiumkatalysator ein Katalysator, der als aktive Komponente Aluminiumoxyd enthält, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Aluminiumkatalysator Aluminiumoxyd eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Aluminiumkatalysator ohne Träger eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß feste Cyanursäure mit dem Aluminiumkatalysator vermischt und auf Temperaturen von 300 bis 600 °C erhitzt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß gasförmige Cyanursäure mit oder ohne eines, unter den Reaktionsbedingungen interten Tragergases über den Aluminiumkatalysator geleitet wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Aluminiumkatalysatorpartikel in einem Wirbelschichtreaktor vorgelegt und durch Einblasen eines, unter den Reaktionsbedingungen interten Tragergases, eine Wirbelschicht aufgebaut wird, in die feste oder gasförmige Cyanursäure eingebracht wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion bei Temperaturen von 320 bis 450 °C ausgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gebildete Gas, das die Isocyanensäure enthält, bei Temperaturen von 250 bis 600 °C mit eine gasförmigen tertiären Amin versetzt wird und das gebildete Addukt aus Isocyanensäure und tertiärem Amin in einem inerten Verdünnungsmittel kondensiert wird.
10. Verwendung eines Aluminiumkatalysators zur Herstellung von Isocyanensäure aus Cyanursäure.