(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/151907 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 251/60 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056223

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2008 (21.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07110305.5 14. Juni 2007 (14.06.2007) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF SE** [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KUHRS, Christian** [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE). **KERN, Andreas** [DE/DE]; Kleinfeldstr. 43, 68165 Mannheim (DE). **JOHN, Tilo** [DE/DE]; Allmendstr. 2, 67346 Speyer (DE). **STEINER, Wolfgang** [DE/DE]; Haupstr. 38, 67159 Friedelsheim (DE). **MAAS, Heiko** [DE/CN]; 23, Siena One Discovery Bay, Lantau Island, Hong Kong (CN).

(74) Anwalt: **RIPPEL, Hans, Christoph**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MELAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MELAMIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing melamine by the decomposition of urea using a catalyst, said catalyst containing a) 10 - 90% by weight of a zeolite, b) 10 - 90% by weight of a matrix containing silicon dioxide, aluminum oxide, silicon-aluminum oxides and/or clay minerals, and c) 0 - 10% by weight of additives, and the total nickel and vanadium content in the catalyst being less than 500 ppm.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff unter Verwendung eines Katalysators, wobei der Katalysator a) 10 - 90 Gew.-% Zeolith, b) 10 - 90 Gew.-% einer Matrix, enthaltend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Silicium-Aluminium-Oxide und/oder Tonmineralien, und c) 0 - 10 Gew.-% Zusatzstoffe enthält und wobei der Gesamtgehalt an Nickel und Vanadium in dem Katalysator kleiner als 500 ppm ist.

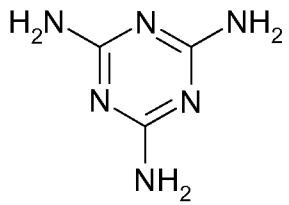
WO 2008/151907 A2

Verfahren zur Herstellung von Melamin

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch thermische Zersetzung von Harnstoff und katalytische Umsetzung der dabei entstehenden Isocyansäure sowie die Verwendung eines speziellen Katalysators in einem solchen Verfahren.

Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (I)),



(I)

findet Verwendung zur Herstellung von Melamin-Harzen durch Umsetzung mit carbonylhaltigen Verbindungen. Die Harze werden u.a. als Kunststoffe sowie in Farben und Lacken eingesetzt. Die Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff ist eine bekannte Reaktion, die von der chemischen Industrie in mehreren Varianten benutzt wird. Prinzipiell wird zwischen dem Hochdruck- und dem Niederdruckverfahren unterschieden. Das Hochdruckverfahren wird bei Drücken von > ca. 80 bar (abs.) und Temperaturen > 370°C durchgeführt, wobei die Melaminsynthese auf nicht katalytische Weise erfolgt.

Das Niederdruckverfahren wird bei Drücken von ca. 1 bis 10 bar (abs.) und Temperaturen von 370 bis 430°C unter Katalyse durchgeführt. Die Reaktion läuft dabei in zwei Schritten ab. Im ersten, endothermen Schritt zerfällt Harnstoff zu Ammoniak und Isocyansäure, die im zweiten, exothermen Schritt zu Melamin unter Freisetzung von CO_2 trimerisiert. Die nachfolgenden Gleichungen geben die einzelnen Umsetzungen wieder.

$6\ H_2N\text{-}C(O)\text{-}NH_2 \rightarrow 6\ HN{=}C{=}O + 6\ NH_3$ $\quad \Delta H = 984$ kJ/mol

$6\ HN{=}C{=}O \rightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 3\ CO_2$ $\quad \Delta H = -355$ kJ/mol

---

$6\ H_2N\text{-}C(O)\text{-}NH_2 \rightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 6\ NH_3 + 3\ CO_2$ $\quad \Delta H = 629$ kJ/mol

Es existieren im Wesentlichen drei Varianten des Niederdruckverfahrens, auf die nachfolgend näher eingegangen wird.

Bei dem Verfahren der Linz-Chemie wird die Umsetzung in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird geschmolzener Harnstoff bei 350°C und 3,5 bar (abs.) in einer Sand-Wirbelschicht zu Ammoniak und Isocyansäure zersetzt. Anschließend wird in einem Festbettreaktor Isocyansäure bei 450°C und Atmosphärendruck katalytisch zu Melamin umgesetzt. Der Katalysator ist dabei generell ein Aluminiumoxid-Katalysator.

Das DSM-Stamicarbon-Verfahren ist ein einstufiges Verfahren, das bei ca. 7 bar (abs.) durchgeführt wird. Als Katalysatoren dienen Aluminiumsilicate oder zeolithhaltige Katalysatoren, die in einer Wirbelschicht eingesetzt werden. Als Wirbelgas dient reines Ammoniak, das aus der Aufarbeitungsstufe rückgewonnen wird.

Bei dem BASF-Verfahren schließlich wird bei niedrigem Druck (ca. 2 bar abs.) ebenfalls in der Wirbelschicht gearbeitet, wobei Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid-/Siliciumdioxid-Katalysatoren, eingesetzt werden. Als Gas für die Wirbelschicht dient dem Reaktor entstammendes Kreisgas enthaltend NH_3 und CO_2, das zuvor von Verunreinigungen befreit wurde.

Obwohl die bestehenden Verfahren großtechnisch eingesetzt werden, besteht doch ein breiter Raum für Verbesserungen, beispielsweise im Hinblick auf den Umsatz bei den genannten Niederdruckverfahren. Insbesondere bei Verwendung eines Gemischs aus Ammoniak und Kohlendioxid als Wirbelgas sind die erzielten Umsätze teilweise nicht befriedigend.

Es ist daher wünschenswert, weitere Katalysatoren zur Melaminsynthese bereitzustellen, mit denen, insbesondere bei Verwendung von Ammoniak und CO_2 als Wirbelgas, der Umsatz des Verfahrens erhöht werden kann.

In der Thianranqi Huagong, 2001, Band 26, Seiten 23 bis 25 (zitiert nach CA 136:135396) wird offenbart, dass aktive Katalysatoren für die Melaminsynthese durch Mischen von Al_2O_3 mit Zeolithen oder Zeolithen mit Metallkationen erhalten werden können.

Zeolithhaltige Katalysatoren für die Melaminsynthese sind auch von der Albemarle Corporation (USA) unter der Bezeichnung CAMEL 25® erhältlich.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem insbesondere bei Verwendung eines Gemischs aus Ammoniak und CO_2 als Wirbelgas hohe Umsätze und Melamin-Ausbeuten erreichbar sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff an zeolithhaltigen Katalysatoren, die einen geringen Gehalt an Nickel und Vanadium enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff unter Verwendung eines Katalysators, wobei der Katalysator

a) 10 – 90 Gew.-% Zeolith,
b) 10 – 90 Gew.-% einer Matrix, enthaltend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Silicium-Aluminium-Oxide und/oder Tonmineralien, und
c) 0 – 10 Gew.-% Zusatzstoffe

enthält und wobei der Gesamtgehalt an Nickel und Vanadium in dem Katalysator kleiner als 500 ppm ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des genannten Katalysators zur Herstellung von Melamin.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können höhere Umsätze bei der Melaminsynthese bei gleich bleibend hoher Produktqualität erzielt werden.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator enthält als Hauptkomponenten Zeolith, eine Matrix aus Silicium- und/oder Aluminiumoxid und/oder Tonmineralien, sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe.

Die Zeolithkomponente (a) enthält vorzugsweise synthetische Zeolithe vom Faujasittyp, besonders bevorzugt Y- und siliciumreiche Y-Zeolithe, gegebenenfalls auch in Mischung.

Im Allgemeinen werden Zeolithe eingesetzt, die einem Ionenaustausch unterworfen wurden, d.h. die ursprünglichen Natriumatome sind durch Wasserstoff und/oder Seltenerdmetalle (SE) ersetzt (H-, SE- oder H, SE-Y Zeolithe). Der Natriumanteil (als Na_2O) liegt im Allgemeinen bei < 1 Gew.-%. Für den Ionenaustausch werden zur H- und SE-Form im Allgemeinen Ammoniumsulfat- bzw. Seltenerdchloridlösungen eingesetzt. Die im Allgemeinen über einen Ionenaustausch mit Ammoniumsulfatlösungen erhältliche NH_4-Form wird zur Überführung in die H-Form erhitzt, wobei NH_3 entweicht.

Der Anteil der Seltenerdmetalle (als Oxid SE_2O_3) beträgt im Allgemeinen 0 – 20, bevorzugt 0 – 15 Gew.-%. Als Seltenerdmetalle sind Lanthan (La), Cer (Ce), Neodym (Nd) und Praseodym (Pr) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Mischung aus Lanthan und Cer mit geringeren Anteilen an Neodym und Praseodym.

Das Si/Al-Verhältnis des Zeoliths beträgt im Allgemeinen zwischen 2 und 8, bevorzugt 3 und 6, insbesondere ungefähr 5 bei üblichem Y-Zeolith und zwischen 10 und 15, bevorzugt 11 und 12 bei siliciumreichen Y-Zeolithen (SR-Y).

Die Größe der Einheitszelle liegt bei den Y-Zeolithen im Allgemeinen zwischen 2,460 nm und 2,465 nm, bei siliciumreichen Y-Zeolithen bei etwa 2,450. Die Größe der Zeolithkristalle beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 5 µm.

Die Zeolithkomponente des Katalysators kann auch Mischungen verschiedener Zeolithe enthalten, beispielsweise eine Mischung aus Y-Zeolith und siliciumreichem Y-Zeolith oder Zusätze von ZSM-5 Zeolith, Mordenit, Offretit oder Silikalith.

Der Anteil von Zeolith im Katalysator beträgt im Allgemeinen 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%.

Die Herstellung der Zeolithkomponente erfolgt nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Atlas of Zeolite Structure Types, W.H. Meier und D.H. Olson, 3. Auflage Butterworth-Heineman, 1992, beschrieben sind.

Die Zeolithkomponente kann aber auch in situ zusammen mit der Matrixkomponente gebildet werden.

Die Matrixkomponente (b) enthält Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate und/oder Tonmineralien. Es handelt sich um eine poröse, anorganische Oxidmatrix, welche die übrigen Komponenten verbindet, für Abriebsfestigkeit sorgt und unter Umständen selbst einen Beitrag zur katalytischen Aktivität leistet.

Die Matrixkomponente (b) enthält üblicherweise einen synthetischen Anteil, wie amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat, und einen natürlichen Anteil, üblicherweise ein oder mehrere Tonmineralien. Wird die Zeolithkomponente in situ aus calciniertem Ton hergestellt, enthält auch die Matrixkomponente üblicherweise calcinierten Ton.

Die Matrix enthält gegebenenfalls Böhmit, Pseudoböhmit, Diaspor, α-, β-, γ-, δ-, ε-, η- und ρ-Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxide, wie Gibbsit, Bayerit, Nordstrandit und Doyelit.

Als weitere, natürliche Bestandteile enthält die Matrixkomponente gegebenenfalls ein oder mehrere, gegebenenfalls modifizierte Tonmineralien, wie Kaolin, Bentonit, Attapulgit, Montmorillonit, Hectorit und Pyrophyllit.

Die Tonmineralien werden vor Verwendung in der Matrix gegebenenfalls einer milden Basen- oder Säurebehandlung unterworfen, um Verunreinigungen und störende Metallionen zu entfernen. Ebenfalls üblich ist eine Calcinierung der Tonmineralien, beispielsweise eine Umwandlung von Kaolin in eine Spinell/Mullit-Mischung durch Calcinieren bei etwa 1000°C und anschließendes Auslaugen mit Base.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen im Allgemeinen eine BET-Oberfläche von 50-800, bevorzugt 100-600, besonders bevorzugt 150-400 m^2/g .

Bevorzugt sind vier Grundtypen der Matrixkomponente:

- amorphes Siliciumdioxid enthaltende Matrixkomponenten,
- Matrixkomponenten, die Aluminiumoxid enthalten,
- amorphe Alumosilikate enthaltende Matrixkomponenten, wobei alle drei genannten Typen üblicherweise zusätzlich ein oder mehrere natürliche Tonmineralien enthalten, und
- Matrixkomponenten aus modifizierten, vorzugsweise calcinierten Tonmineralien.

Der Anteil der Matrix an dem erfindungsgemäß eingesetzten Katalysator beträgt im Allgemeinen 10 bis 90, bevorzugt 40 bis 90, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%.

Neben Zeolith- und Matrixkomponente enthält der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator typischerweise 0 bis 10 Gew.-% an Zusatzstoffen.

Als solche Zusatzstoffe kommen beispielsweise anorganische Oxide, wie Magnesiumoxid, Mischoxide von Seltenerdmetallen und Spinelle, beispielsweise Cer-dotierte Spinelle in Frage.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an Ni und V aus. Der Gesamtgehalt an diesen Metallen ist < 500 ppm, bevorzugt < 200 ppm, besonders bevorzugt ≤ 100 ppm, ganz besonders bevorzugt 0 bis 50 ppm. Insbesondere ist der Katalysator im Wesentlichen frei von Ni und V.

Die Herstellung des Katalysators erfolgt nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Verfahren. Beispielsweise kann der Katalysator in bekannter Weise aus einem anorganischen Sol, dem die Zeolithkomponente sowie weitere Zusätze beigemischt wurden, durch Trocknen, Ionenaustausch, Calcinieren und anschließende Wasserdampfbehandlung erzeugt werden.

Matrix- und Zeolithkomponente des Katalysators weisen im Allgemeinen eine unterschiedliche mittlere Porengröße auf.

Die mittlere Porengröße der Matrix liegt im Allgemeinen bei 0,4 – 500 nm, vorzugsweise bei 0,5 – 250 nm, besonders bevorzugt bei 5 - 50 nm. .
Die mittlere Partikelgröße d_{50} des Katalysators liegt im Allgemeinen bei unter 300 µm, bevorzugt zwischen 10 und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 µm, wobei der Feinanteil (d < 10 µm) vorzugsweise möglichst gering ist.

Zur Beurteilung der mechanischen Stabilität der hergestellten Katalysatoren gegenüber den Belastungen, denen diese in einer Gas/Feststoff-Wirbelschicht ausgesetzt wären, können Katalysatoren dem im folgenden beschriebenen Abriebtest unterzogen werden. Er liefert als Ergebnis eine Abriebsrate, welche die Festigkeit der Partikel beschreibt.

Zur Bestimmung des Abriebs werden etwa 20 g einer genau eingewogenen Probe des Katalysators ($m_{0,\ Katalysator}$), die mit einem 45 µm Sieb vorgesiebt wird, auf ein 32-µm-Sieb mit 192 mm Durchmesser aufgegeben. Unterhalb des Siebes rotiert in 10 mm Abstand eine Schlitzdüse (0,5 mm Schlitzbreite) mit 32 $U \cdot min^{-1}$, aus der 100 $m^3 \cdot h^{-1}$ Stickstoff mit Schallgeschwindigkeit austritt. Der vom Düsenstrahl beschleunigte Katalysator prallt gegen einen Deckel aus Plexiglas, der sich 8 mm oberhalb des Siebes befindet. Das Probenmaterial wird dadurch intensiv mechanisch beansprucht. Die Versuchszeit beträgt 3 Stunden. Der entstehende Abrieb (Partikel mit Durchmessern < 32 µm) tritt mit dem Gas durch das Siebgewebe aus. Die Masse der verbliebenen Partikel wird im Abstand von ca. 15 min durch Wägung quantitativ bestimmt. Die Abriebsrate AR, angegeben in $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$, ergibt sich als Quotient aus dem Massenverlust innerhalb der letzten Stunde des Tests m_{Abrieb} [$g\ h^{-1}$] und der Masse des nach Versuchende noch verbliebenen Katalysators $m_{Katalysator\ nach\ Versuchsende}$ [kg]:

$$AR = (m_{Abrieb} / m_{Katalysator\ nach\ Versuchsende}).$$

Je geringer die Abriebsrate, desto höher ist die mechanische Stabilität des Katalysators.
Für Wirbelbettverfahren geeignete Katalysatoren weisen eine Abriebsrate von weniger als 60 $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$, bevorzugt weniger als 30 $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ auf.

Die Abriebsrate des Katalysators liegt im Allgemeinen bei < 20 g/kgh, bevorzugt < 15 g/kgh, besonders bevorzugt < 10 g/kgh, insbesondere bei 1-7 g/kgh

Im Allgemeinen gehört der Katalysator der so genannten Geldard-Gruppe A an (D. Kunii, A. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2. Auflage, Butterworth-Heinemann, 1991).

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Harnstoff in einem ersten Schritt thermisch zu Isocyansäure und Ammoniak zersetzt und die gebildete Isocyansäure anschließend katalytisch unter Freisetzung von CO_2 zu Melamin trimerisiert.

Bevorzugt werden beide Reaktionsschritte in einem Reaktor durchgeführt, sie können aber auch in zwei getrennten Reaktoren erfolgen.

Das Verfahren wird bevorzugt als Wirbelschichtverfahren durchgeführt. Es wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 350 bis 450°C, vorzugsweise 380 bis 420°C, einem Absolutdruck von im Allgemeinen 1 bis 15 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, insbesondere 1,5 bis 8 bar, einer Verweilzeit über das Wirbelbett von 1 bis 50 s, vorzugsweise 2 bis 30 s und einer Katalysatorbelastung von 20 bis 700 kg Harnstoff/t (Kat) · h, vorzugsweise 50 bis 500 kg Harnstoff/t (Kat) · h betrieben.

Als Wirbelgas werden reines NH_3 oder eine NH_3/CO_2 Mischung eingesetzt, wobei im letzteren Fall überwiegend das bei der Synthese entstehende Gemisch verwendet wird.
Das Edukt Harnstoff wird vorzugsweise als Schmelze in den Reaktor eingeführt.

Um die für den endothermen ersten Reaktionsschritt notwendige Energie aufzubringen, wird der Reaktionsmischung Wärme zugeführt, vorzugsweise über Heizschlangen, in denen eine Salzschmelze zirkuliert.

Bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der Harnstoff in einem Wirbelschichtverfahren mit einer Mischung aus NH_3 und CO_2 als Wirbelgas bei einer Temperatur von 380 bis 420 °C und einem Absolutdruck von 1,5 bis 8 bar in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators zu Melamin umgesetzt wird.

Katalysatorteilchen können durch Zyklonabscheider im Reaktor zurückgehalten werden.

Das bei der Synthese gebildete, gasförmige Melamin wird von dem Wirbelgas durch Quenchen mit wässriger Mutterlauge („Auswaschen mit Wasser“) und anschließendes Kristallisieren oder durch Abkühlen der Reaktionsgase mit kaltem Reaktionsgas (Desublimierung) isoliert.

Beispielsweise kann das Gasgemisch aus dem Reaktor in einen ersten Gaskühler auf eine Temperatur abgekühlt werden, bei der Nebenprodukte (z.B. Melem) auskristallisieren und die ausgefallenen Nebenprodukte zusammen mit dem im Gasstrom enthaltenen Katalysatorstaub in Gasfiltern abgeschieden werden. Anschließend kann der

gefilterte Gasstrom in einem Kristallisator mit Prozessgas, das eine Temperatur von etwa 140°C aufweist, gemischt werden, wobei das Melamin in einer Reinheit von mindestens 99,9 % auskristallisiert.

Das so hergestellte Melamin kann im Allgemeinen ohne weitere Reinigungsschritte direkt umgesetzt werden, beispielsweise zur Herstellung von Melaminharzen durch Umsetzung mit Carbonylverbindungen.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele

In einem Pilotreaktor mit einem Durchmesser von 50 cm und einer Katalysatorschütthöhe von ca. 3 m wurde bei einer Temperatur von ca. 400 °C Harnstoff zu Melamin umgesetzt. Die Wirbelgasmenge (NH_3/CO_2) betrug ca. 110 Nm^3/h. Wirbelgas/Harnstoff-Verhältnis (WHV): 1,8; Katalysatorbelastung 0,15 $g_{Harnstoff}/g_{Katalysator}$ h. Druck 3 bar.

Es wurden drei verschiedene Katalysatortypen eingesetzt:

Katalysator 1 (Vergleichsbeispiel 1) ist ein zeolithhaltiger, kommerziell für die Melaminsynthese erhältlicher Katalysator mit einem Ni/V-Gehalt von 3900 ppm bei der getesteten Charge.

Katalysator 2 (Vergleichsbeispiel 2) ist ein zeolithfreier Katalysator auf Basis von SiO_2/Al_2O_3 mit einem Ni/V-Gehalt von unterhalb der Nachweisgrenze, welche bei 100 ppm lag (Messmethode: Röntgenfluoreszenz).

Katalysator 3 (Beispiel 1) ist ein erfindungsgemäßer, zeolithhaltiger Katalysator mit einem Ni/V-Gehalt von < 100 ppm.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Der Umsatz wurde über den Melamingehalt sowie die Harnstoffmenge ermittelt und normiert.

Tabelle 1

	Vergleichsbeispiel 1	**Vergleichsbeispiel 2**	**Beispiel 1**
Normierter Umsatz [%]	96	100	100
Körnung (Geldart-Gruppe)	A	B	A
Abriebindex [g/kg h]	5	20	6

Es zeigt sich, dass sich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren höhere Umsätze als mit dem kommerziell erhältlichen Melaminkatalysator erzielen lassen. Der zeolithfreie Katalysator zeigt zwar einen ähnlichen Umsatz wie der erfindungsgemäße Katalysator, weist jedoch andere Nachteile wie Körnung („Geldart B“ führt zu schlechteren Wärmeübergangskoeffizienten und damit schlechterer Wärmeübertragung in die Wirbelschicht) und einen ungünstigen Abriebsindex auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Zersetzung von Harnstoff unter Verwendung eines Katalysators, wobei der Katalysator

   a) 10 – 90 Gew.-% Zeolith,
   b) 10 – 90 Gew.-% einer Matrix, enthaltend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Silicium-Aluminium-Oxide und/oder Tonmineralien, und
   c) 0 – 10 Gew.-% Zusatzstoffe

   enthält und wobei der Gesamtgehalt an Nickel und Vanadium in dem Katalysator kleiner als 500 ppm ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Gesamtgehalt an Nickel und Vanatium in dem Katalysator < 200 ppm ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator einen synthetischen Zeolith vom Faujasittyp enthält.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil der Zeolithkomponente im Katalysator 10 bis 60 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Katalysator eine BET-Oberfläche von 50 bis 800 m^2/g aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Abriebsrate des Katalysators bei < 20 g/kg · h liegt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 650 °C und einem Absolutdruck von 1 bis 15 bar gearbeitet wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in einer Wirbelschicht gearbeitet wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei mit einer Mischung aus NH_3 und CO_2 als Wirbelgas gearbeitet wird.

10. Verwendung eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 beschrieben, zur Herstellung von Melamin.