



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 01 C 3/14
C 07 C 126/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

633 496

⑳① Gesuchsnummer:	2666/78	㉚⑦③ Inhaber: Western Electric Company, Incorporated, New York/NY (US)
㉚②② Anmeldungsdatum:	10.03.1978	
㉚③③ Priorität(en):	11.03.1977 US 776787	㉚⑦② Erfinder: Rudolf Johannes H. Voorhoeve, Summit/NJ (US)
㉚④④ Patent erteilt:	15.12.1982	
㉚⑤⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1982	㉚⑦④ Vertreter: Bovard & Cie., Bern

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Harnstoff und/oder Ammoniumcyanat.

⑤⑦ Das katalytische Verfahren zur Herstellung von Harnstoff und/oder Ammoniumcyanat, bei welchem ein gasförmiges Gemisch, das NO_x und Kohlenmonoxid sowie eine Quelle für Wasserstoff enthält, in der Gasphase in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators umgesetzt wird und danach die entstandene Verbindung, vorzugsweise durch Kondensation, abgetrennt wird, funktioniert unter relativ milden Druck- und Temperaturbedingungen und ermöglicht eine Ausbeute von mehr als 90 %, bezogen auf die Umsetzung von NO_x.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoff und/oder Ammoniumcyanat, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch, das ein Stickoxid der Formel NO_x , worin x 1 oder 2 bedeutet, Kohlenmonoxid und eine Quelle für Wasserstoff enthält, in der Gasphase in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators umsetzt und das entstandene Produkt abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 200-600°C, vorzugsweise 300-500°C ausführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydrierungskatalysator Platin, Rhodium, Palladium oder Monel verwendet.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Quelle für Wasserstoff molekularen Wasserstoff oder Wasser verwendet.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch CO und NO_x in einem Volumenverhältnis von 0,5 : 1 bis 10 : 1 und die Quelle für Wasserstoff und das Stickoxid in solchen Mengenanteilen enthält, dass das Volumenverhältnis von H_2 zu NO_x 1 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von CO zu NO_x 1 : 1 bis 4 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von H_2 zu NO_x 1 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abtrennung des entstandenen Produktes durch Kondensation bei einer Temperatur unterhalb von 120°C ausführt, wobei festes Ammoniumcyanat durch Kondensation bei einer Temperatur von 60°C oder darunter und fester Harnstoff durch Kondensation bei einer Temperatur von 60-120°C gewonnen wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Gemisch zusätzlich Sauerstoff zusetzt.

10. Nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellter Harnstoff und/oder hergestelltes Ammoniumcyanat.

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Harnstoff und/oder von der äquivalenten Verbindung Ammoniumcyanat.

Harnstoff oder dessen Äquivalent, d.h., Ammoniumcyanat, wird für viele, wirtschaftlich bedeutsame Anwendungen eingesetzt. Zum Beispiel stellt Harnstoff einen Hauptbestandteil von Kunstdünger dar; weiterhin dient Harnstoff als Monomer zur Herstellung von Kunststoffen und wird ferner als Bestandteil für Tiernahrung verwendet. Grosse Mengen Harnstoff, allein in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 4 000 000 t/Jahr oder mehr, werden im industriellen Massstab durch Umsetzung von Kohlendioxid (CO_2) mit Ammoniak (NH_3) bei hohem Druck hergestellt; typische Reaktionsbedingungen sehen einen Druck von 200 bis 400 bar und Temperaturen zwischen 140 bis 210°C vor; das dabei gebildete Ammoniumcarbamat wird anschliessend zu Harnstoff und Wasser zersetzt. Wegen des hohen Druckes sind für diese Umsetzung teure, komplizierte Anlagen erforderlich. Weiterhin wird in der Regel nur ein geringer Umsatz erzielt, beispielsweise von ungefähr 50%, so dass die Rückführung von nicht umgesetztem NH_3 und CO_2 erforderlich ist. Aus diesen Gründen kann nach diesem Hochdruckverfahren die Herstellung kleinerer Mengen Harnstoff zu wirtschaftlich akzeptablen Bedingungen nicht durchgeführt werden. Selbst wenn eine Anlage für die Grossherstellung vorgesehen wird, stellen

die hierfür erforderlichen Investitionskosten häufig einen Hinderungsgrund dar. Da die industrielle Herstellung von NH_3 , einem Reaktionspartner des Verfahrens zur Herstellung von Harnstoff, ebenfalls ein Hochdruckverfahren erforderlich macht, das lediglich bei Produktionskapazitäten von annähernd 500 000 t/Jahr wirtschaftlich betrieben werden kann, ergeben sich weitere Beschränkungen hinsichtlich Kosten und Produktionsmengen für das z. Zt. betriebene grosstechnische Verfahren zur Harnstoffherstellung.

Es gibt jedoch bestimmte Bedingungen, für die eine Herstellung in kleinen Mengen bei geringem Kapitaleinsatz höchst zweckmässig wäre; wenn z.B. lediglich ein relativ geringer Kapitaleinsatz erforderlich wäre, könnte die Herstellung von Harnstoff für Kunstdünger in Agrarländern mit wenig entwickelter Technologie durchgeführt werden. Weiterhin wäre es wünschenswert, direkt am Ort die Herstellung von Harnstoff aus Abfallprodukten anderer Verfahren durchzuführen; auch für diesen Zweck müsste ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das in relativ kleinem Massstab durchgeführt werden kann. Solche Wiedergewinnungsverfahren lassen sich häufig nur dann wirtschaftlich durchführen, wenn das Verfahren einen ausreichend hohen Umsatz bzw. einen ausreichend hohen Umwandlungswirkungsgrad der als Reaktionspartner eingesetzten Nebenprodukte gewährleistet, so dass zu Marktbedingungen verkaufbare Produkte erhalten werden. Aus diesen beiden besonderen Situationen, die durch eine Anzahl weiterer analoger Situationen ergänzt werden könnten, resultieren zwei wichtige Punkte:

- (1) Ein entsprechendes Verfahren sollte bei relativ mässigem Druck arbeiten, damit der Kapitaleinsatz für die Ausrüstung und die Schwierigkeiten bei der Durchführung gering bleiben;
- (2) das Verfahren sollte einen hohen Wirkungsgrad bei der Umsetzung der Ausgangsmaterialien ermöglichen, damit Harnstoff in hoher Ausbeute aus Nebenprodukten hergestellt werden kann.

Aus diesen Gründen besteht ein Bedarf nach einem Verfahren zur Herstellung von Harnstoff und dessen Äquivalenten, das bei relativ mässigem Druck arbeitet und einen hohen Wirkungsgrad gewährleistet.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein entsprechendes Verfahren anzugeben.

Die erfindungsgemässe Lösung dieser Aufgabe ist mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruches 1 wiedergegeben. Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens geben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

Mit dieser Erfindung wird somit ein Verfahren bereitgestellt, gemäss dem beispielsweise ein Gemisch von Stickoxiden NO_x , mit $x = 1$ oder 2, Kohlenmonoxid (CO), und einer Wasserstoffquelle, wie etwa Wasser (H_2O) oder molekularer Wasserstoff (H_2)

über einen Hydrierungskatalysator, wie etwa Platin oder Rhodium, geführt wird; hierbei wird Harnstoff ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) dann erhalten, wenn das Produkt bei Temperaturen oberhalb 60°C auskondensiert wird; Ammoniumcyanat (NH_4OCN) wird dann erhalten, wenn die Kondensation unterhalb 60°C durchgeführt wird. Bezogen auf den Umsatz von NO_x zu Harnstoff oder Ammoniumcyanat lassen sich Ausbeuten bis zu 100% erzielen. Die Verwendung anderer Katalysatoren, wie etwa Monel, gibt geringere Ausbeuten; auch unter diesen Bedingungen sind jedoch immer noch Ausbeuten von beispielsweise mehr als 30% möglich. Diese Ausbeuten werden bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 200 und 600°C erhalten. Die nachfolgenden Verhältnis- und prozentualen Konzentrationsangaben sind volumenmässig.

Das erfindungsgemässe Verfahren gewährleistet eine gute Umwandlung von NO_x zu Harnstoff oder Ammoniumcyanat in einem weiten Bereich von NO_x -Konzentrationen; nämlich bei so niedrigen NO_x -Konzentrationen wie etwa 200 ppm bis zu einer solch hohen NO_x -Konzentration von etwa 5 %. Aus diesem Grunde ist das erfindungsgemässe Verfahren für die Aufarbeitung von den in anderen Herstellungsverfahren anfallenden NO_x -Nebenprodukten geeignet. Hierin ist ein besonders wichtiger Punkt zu sehen, da üblicherweise der Anfall von Stickoxiden in geringen Konzentrationen einen erheblichen Kostenfaktor darstellt; so ist es z.B. mit beträchtlichen Kosten verbunden, NO_x in andere, relativ wertlose umweltneutrale Produkte umzuwandeln, um den gesetzlichen Umweltschutz-Anforderungen zu genügen. Im Ergebnis schafft die vorliegende Erfindung die Möglichkeit, aus einem Nebenprodukt, dessen Aufarbeitung hohe Kosten verursacht, mit relativ geringem Kapitalaufwand bei relativ mässigen Reaktionsbedingungen ein wertvolles Produkt herzustellen. Die Bedeutung des erfindungsgemässen Verfahrens wird weiterhin dadurch erhöht, dass sich ein hoher Umwandlungs-Wirkungsgrad erzielen lässt.

Nachfolgend soll eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens im einzelnen erläutert werden; zu dieser Erläuterung dienen auch die Fig. 1 bis 7; im einzelnen zeigen:

Fig. 1 in schematischer Darstellung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens; und

Fig. 2 bis 7 in Form von graphischen Darstellungen die Abhängigkeit des Umsatzes von verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Am einfachsten lassen sich die einzelnen Verfahrensschritte einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens mit Bezugnahme auf Fig. 1 erläutern.

Die gasförmigen Reaktionspartner sind in den Gasflaschen 1, 2 und 3 enthalten; weiterhin ist eine Gasflasche 4 mit einem inerten Trägergas vorgesehen; jede Gasflasche 1, 2, 3 und 4 ist über eine zu der jeweiligen Gasflasche gehörende Durchfluss-Reguliereinrichtung 5, 6, 7 und 8 an eine Hauptleitung 9 angeschlossen. Die gasförmigen Reaktionspartner sind:

- ein Stickoxid, d.h. Stickstoffmonoxid (NO) oder Stickstoffdioxid (NO_2) oder ein Gemisch von NO und NO_2 ;
- Kohlenmonoxid (CO), und
- ein drittes Material, das als Wasserstoffquelle dient.

Molekularer Wasserstoff (H_2) oder Wasser sind beispielhafte Materialien für brauchbare Wasserstoffquellen. Da zu dem erfindungsgemässen Verfahren eine Gasphasenreaktion gehört, muss bei Verwendung von Wasser als Wasserstoffquelle dieses in geeigneter Form zugesetzt werden; zum Beispiel können die gasförmigen Reaktionspartner durch ein mit Wasser gefülltes Waschgefäss geführt werden.

Sofern andererseits die anderen Reaktionspartner bereits einen ausreichend hohen Wasseranteil aufweisen, etwa als entsprechende Verunreinigung, ist eine weitere Zugabe von Wasser nicht erforderlich. Die Auswahl des besonderen Materials für das inerte Trägergas ist nicht von grosser Bedeutung; beim Arbeiten im Laboratorium wird zweckmässigerweise Helium verwendet, da dies einfach zur Verfügung steht und die Analyse der Reaktionsprodukte erleichtert. Es kann jedoch auch irgendein anderes inertes Gas, wie etwa Stickstoff (N_2) eingesetzt werden.

In das Reaktionsgefäss 11 werden der Katalysator 10 und ein Temperaturfühler 12 oder eine andere Temperatureinrichtung nahe am Katalysator eingebracht. Bei dem verwendeten Katalysator handelt es sich um einen Hydrierungskatalysator, beispielhafte Katalysatoren sind etwa Rhodium, Platin und Palladium; auch andere, spezifische Hydrierungskatalysatoren, wie etwa Monel, sind geeignet. Die physikali-

sche Form des Katalysators hat keine grosse Bedeutung; der Katalysator kann in üblichen Formen vorliegen, etwa in der Form kleiner Metallteilchen oder als Trägerkatalysator. Die Ausbeute an Harnstoff oder dem Harnstoffäquivalent Ammoniumcyanat NH_4OCN , hängt von den Reaktionsbedingungen und dem speziellen Katalysator ab. Es ist für viele Zwecke wünschenswert, die Reaktionsbedingungen und den Katalysator mit der Massgabe auszuwählen, dass ein Umsatz von NO_x zu Harnstoff oder Ammoniumcyanat von mehr als 30 % erhalten wird; vorzugsweise sind für in kleinem, industriell massstab arbeitende Anlagen Umsätze von mehr als 70 % vorteilhaft.

Nachdem die Reaktionspartner und der Katalysator eingebracht worden sind, wird die Vorrichtung verschlossen, und das gesamte System mit dem inerten Gas gespült. Anschliessend wird, wenn das angestrebt wird, der Katalysator mit strömendem Wasserstoff gereinigt; hierzu wird der Katalysator auf eine Temperatur von 200-600°C, vorzugsweise 300-500°C, erhitzt und der Wasserstoff 1 bis 24 h lang über den Katalysator geleitet. Hierzu wird Wasserstoff entweder in reiner Form oder mit einem inerten Gas verdünnt in das System eingeleitet; sofern eine Verdünnung vorgesehen ist, kann das Verhältnis von inertem Gas zu Wasserstoff bis zu 50 betragen. Mittels dieser Reinigung werden Oxide von der Katalysatoroberfläche entfernt und insgesamt die Aktivität des Katalysators gesteigert.

Um die Reaktion in Gang zu bringen, werden NO_x , CO , die Wasserstoffquelle, wie z.B. H_2 , und ein inertes Gas durch ihre jeweiligen Durchfluss-Regelungseinrichtungen hindurch in die Hauptleitung 9 eingeführt und beim Durchgang durch eine Mischschlange 14 miteinander vermischt, um ein homogenes Gasgemisch zu erhalten. Nachfolgend sind beispielhafte Konzentrationen für die Reaktionspartner in dem Gasgemisch aufgeführt:

- Der NO_x -Partialdruck kann zwischen 2×10^{-4} bar bis 0,05 bar, vorzugsweise zwischen 2×10^{-3} bar und 0,02 bar, liegen;
- das CO/NO_x -Verhältnis hat einen Wert zwischen 0,5 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 4;
- das H_2/NO_x -Verhältnis hat einen Wert zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2;
- der restliche Anteil des Gasgemisches besteht aus inertem Gas, d.h., aus einem Gas, das die angestrebte Reaktion nicht stört;
- Werte für den Druck des gesamten Gasstromes liegen zwischen ungefähr $\frac{1}{2}$ und 5 bar, vorzugsweise zwischen $\frac{3}{4}$ und 1,5 bar.

Die genannten Bereichsgrenzen für die Konzentration der Reaktionspartner, für den Gesamtdurchsatz an Gas und für den Druck schliessen auch solche Reaktionsbedingungen ein, wo inertes Gas nicht verwendet wird und wo das System bei Unterdruck betrieben wird; auch solche Reaktionsbedingungen werden von den erfindungsgemäss vorgesehenen Verfahrensbedingungen umfasst. Es ist jedoch im allgemeinen höchst zweckmässig, das Verfahren bei einem Druck in der Grössenordnung von 1 bar durchzuführen, was gewöhnlich die Zugabe von etwas Inertgas erfordert. Das Gasgemisch wird über den Katalysator geleitet, der auf eine Temperatur von 200-600°C, vorzugsweise 300-500°C, erhitzt ist. Der Gasdurchsatz wird mit der Massgabe geregelt, dass eine ausreichende Verweildauer gewährleistet ist, damit ein wesentlicher Anteil der Reaktionspartner reagieren kann und trotzdem eine wirtschaftlich vertretbare Durchsatz-Dauer erhalten wird. Gewöhnlich sind bei Verwendung typischer Katalysatoren Durchsätze von 1000 und 100 000 ml/h pro m^2 Katalysatorfläche zweckmässig; die Angaben zu m^2 Katalysatorfläche beziehen sich auf den Gesamtflächenbereich des Ka-

talysators, der für den aus den Reaktionspartnern gebildeten Gasstrom zugänglich ist.

Das reagiert habende Gas wird aus dem Reaktor herausgeführt und in ein Rohr 15 eingeleitet und das Ammoniumcyanat aus dem Gasstrom ausgefroren, indem dieser durch eine Kühlfalle 17 geleitet wird; die Kühlfalle wird auf einer Temperatur zwischen 0 und 120°C gehalten. Ammoniumcyanat ist in der Gasphase beständig. Wenn das gasförmige Ammoniumcyanat auskondensiert wird, wandelt es sich bei einer Temperatur oberhalb 60°C spontan in Harnstoff um. Harnstoff zersetzt sich in festem Zustand bei Temperaturen oberhalb 120°C. Sofern daher das reagiert habende Gas bei Temperaturen unterhalb 60°C ausgefroren wird, fällt Ammoniumcyanat in festem Zustand an. Sofern andererseits der Gasstrom bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C ausgefroren wird, fällt Harnstoff an. Eine Kondensation bei Temperaturen oberhalb 120°C ist nicht empfehlenswert. Die nach der Kondensation zurückbleibenden Gase werden anschliessend durch das Rohr 25 abgelassen.

Die Endausbeute hängt von den besonderen Reaktionsbedingungen ab. In jeder besonderen Verfahrenssituation wird eine Kontrollprobe verwendet, um die angestrebten optimalen Verfahrensbedingungen festzulegen. Aus den nachfolgenden Beispielen sind die Auswirkungen bei Änderungen der verschiedenen Parameter ersichtlich; weiterhin geben die Beispiele Hinweise zur praktischen Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 4 zeigen die Auswirkung von Temperaturänderungen auf die Ausbeute bei verschiedenen Katalysatoren. Bei jedem Beispiel wird ein Gesamtgasdruck von 1 bar eingestellt.

In einigen der Beispiele gelangen NO_x und CO in Volumenverhältnissen ausserhalb des empfohlenen Bereichs zum Einsatz. Diese Beispiele stammen aus Versuchen, die am Anfang der Auswertung der Erfindung mit einem grossen Überschuss CO ausgeführt wurden, um die Reaktion des Stickoxids zu gewährleisten. Empfohlen werden jedoch Volumenverhältnisse in der Umgebung stöchiometrischer Mengenteile, die einem Äquivalent von CO zu NO im Reaktionsgemisch näherliegen. Auf diese Art wird das Kohlenmonoxid wirksamer ausgenutzt und unwirtschaftliche Verschleuderung eines Reaktionsgases vermieden.

Beispiel 1

Die Reaktion wird in der mit Fig. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt; zusätzlich sind für die Durchführung der Analyse ein Gaschromatograph 20, mit welchem die NO_x - und N_2 -Konzentration im Abgas bestimmt werden, und ein modifiziertes, selbsttätig arbeitendes Colorimeter 22 vorgesehen, mittels dem die Konzentration am NH_4OCN bestimmt wird. Die Modifizierung des Colorimeters ist erforderlich, um eine Verstopfung des Messgerätes durch Harnstoff oder NH_4OCN zu verhindern. Die Modifizierung besteht darin, dass ein Absorber eingebaut ist, welcher die heissen Gase durch eine Silberdüse hindurchführt; anschliessend erfolgt die Kondensation und die Auflösung der Cyanat-Komponente an einer Oberfläche, die kontinuierlich mit einer Alkohol-Lösung gespült wird. Die Lösung wird auf eine Temperatur zwischen 60 und 90°C erwärmt, um eine vollständige Umwandlung in Harnstoff zu gewährleisten. Die Harnstofflösung wird anschliessend mittels der Carbamido-Diacetyl-Reaktion [vgl. J. Biochemistry, 33, 902, (1939)] analysiert.

In das Reaktionsgefäss werden angenähert 5 g Platinschwamm mit einer aktiven Oberfläche von 0,12 m^2/g (diese Oberfläche steht für den Kontakt mit den Reaktionspartnern zur Verfügung) eingebracht. Ein Gasgemisch aus 0,3 % NO , 0,5 % H_2 , 5,0 % CO , Rest He, wird mit einer Geschwindig-

keit von 115 cm^3/min bei einem Gesamtdruck von 1 bar über den Katalysator geführt. Für verschiedene Temperaturen des Katalysators im Bereich von 300 bis 500°C wird jeweils der Anteil an gebildetem Harnstoff (bzw. Ammoniumcyanat) bestimmt. Der Katalysator wird mittels einem mit Heizspule versehenem Sand-Wirbelbett 27 erhitzt. Eine Probe des aus dem Reaktor austretenden Gasstromes wird getrocknet und in einer Kühlfalle 13 CO_2 abgetrennt; das aus der Kühlfalle austretende Gas wird in einem Gaschromatographen auf die Anteile an N_2 , NO , NO_2 und CO untersucht. Eine weitere Probe des aus dem Reaktor austretenden Gases wird in dem selbsttätig arbeitenden Colorimeter 22 auf seinen Gehalt an Ammoniumcyanat und/oder Harnstoff untersucht. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind mit Fig. 2 in Form einer graphischen Darstellung angegeben.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 verwendete Katalysator wird reduziert (gereinigt), wozu ein Gasgemisch aus 2 % Wasserstoff in Helium über den Platinschwamm geführt wird; im einzelnen wird der Platinschwamm 8 h lang bei 480°C und daraufhin 3 h lang bei 500°C gehalten. Die Messergebnisse werden unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen ermittelt und sind mit Fig. 3 dargestellt.

Aus einem Vergleich zwischen den Fig. 2 und 3 ist ersichtlich, dass die Reduzierung (Reinigung) des Katalysators den NO-Umsatz erhöht.

Beispiel 3

In die Reaktionskammer werden angenähert 1,5 g Rhodiumschwamm mit einer aktiven Oberfläche von 1,69 m^2/g eingebracht. Mit einer Geschwindigkeit von 100 cm^3/min wird reiner Wasserstoff über den Katalysator geführt; der Katalysator wird auf 500°C erhitzt und ungefähr 100 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die Katalysatortemperatur auf Zimmertemperatur herabgesetzt und der Gasstrom im Verlauf einer Nacht kontinuierlich von reinem Wasserstoff bis zu reinem Helium geändert. Daraufhin wird der Rhodiumkatalysator erneut auf 360°C erhitzt und ein Gasgemisch aus 0,31 % NO , 0,5 % H_2 , 5,0 % CO , Rest Helium (Gesamtdruck 1 bar) mit einer Geschwindigkeit von 230 cm^3/min über den Katalysator geführt. Für verschiedene Katalysatortemperaturen wird jeweils eine Produktanalyse durchgeführt; die ermittelten Ergebnisse sind mit Fig. 4 angegeben.

Beispiel 4

In den Reaktor werden angenähert 4 g Monelmetall-Feilspäne (mit einer aktiven Oberfläche von 0,12 m^2/g) eingegeben und auf 450°C erhitzt, während ein Gasstrom von 2 % Wasserstoff in Helium mit einer Geschwindigkeit von 100 cm^3/min über den Katalysator geführt wird. Diese Reinigung wird eine Nacht lang durchgeführt. Daraufhin wird die Katalysatortemperatur auf 200°C abgesenkt, und ein Gasstrom aus reinem Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 100 cm^3/min über den Katalysator geleitet. Daraufhin wird die Temperatur des Katalysators auf 450°C erhöht und etwa 250 min lang auf diesem Wert gehalten. Es werden verschiedene Versuchsdurchgänge durchgeführt, und das System wird mehrere Tage lang unter Helium gehalten. Es wird ein Gasstrom aus 0,3 % NO , 0,5 % H_2 , 5,0 % CO , Rest He, mit einer Geschwindigkeit von 125 cm^3/min (Gesamtdruck 1 bar) über den Katalysator geführt. Über längere Zeitspannen wird die Ausbeute in Abhängigkeit von unterschiedlichen Katalysatortemperaturen ermittelt. Sofern keine Messungen vorgenommen werden, wird der Katalysator unter reinem He gehalten. Die ermittelten Ergebnisse sind mit Fig. 5 angegeben.

Aus einer Betrachtung der Fig. 2 bis 5 ist ersichtlich, dass ein Umsatz von NO zu NH_4OCN von nahezu 100% möglich ist.

Mit dem nachfolgenden Beispiel werden die typischen Auswirkungen bei einer Änderung des Durchsatzes bei verschiedenen Temperaturen auf die Ausbeute aufgezeigt.

Beispiel 5

Es wird der in Beispiel 1 angegebene Katalysator verwendet; der Katalysator wird erneut 2 h lang bei 500°C unter einem Gasstrom von 2% H_2 in He reduziert. Es wird ein Gasstrom aus 0,3% NO, 0,5% H_2 , 5% CO, Rest He, (Gesamt-Gasdruck 1 bar) über den Katalysator geleitet; bei Katalysatortemperaturen von 360°C und 410°C wird die Ausbeute für verschiedene Durchsätze ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit Fig. 6 dargestellt; hierbei betrifft die Kurve 30 die bei 360°C erhaltenen Ergebnisse, und die Kurve 31 die bei 410°C erhaltenen Ergebnisse.

Bei einem weiteren Versuch werden als Katalysator angenähert 5 g Platinschwamm (mit einer aktiven Oberfläche von 0,12 m^2/g) verwendet; der Katalysator wird auf 500°C erhitzt und eine Nacht lang unter einem Gasstrom von 2% H_2 in He reduziert. Die Katalysatortemperatur wird auf 430°C eingestellt, und anschliessend ein Gasgemisch aus 0,33% NO, 0,5% H_2 , 5,0% CO, Rest He (Gesamt-Druck 1 bar) mit einer Geschwindigkeit von 700 ml/min über den Katalysator geführt. Änderungen des Durchsatzes werden dadurch erreicht, dass ein Teil des Gasstromes abgezweigt wird, bevor das Gasgemisch in den Reaktor eintritt. In Fig. 6 sind die für verschiedene Durchsätze bei 430°C ermittelten Ausbeuten an NH_4OCN mit der Kurve 32 angegeben (die Durchsätze sind als das Verhältnis F/S angegeben, wobei F für das Gasvolumen in ml/h steht, und S für die Oberfläche des Katalysators steht, welche für den Gasstrom mit den Reaktionspartnern zugänglich ist).

Mit dem nachfolgenden Beispiel werden die Auswirkungen verschiedener Gaszusammensetzungen auf die Ausbeute aufgezeigt.

Beispiel 6

Als Katalysator werden angenähert 5 g Platinschwamm (aktive Oberfläche 0,12 m^2/g) in den Reaktor eingebracht. Die Katalysatortemperatur wird auf 450°C gesteigert, und ein Gasstrom von 2% H_2 in He mit einer Geschwindigkeit von 60 cm^3/min eine Nacht lang durch das System geleitet. Daraufhin wird die Temperatur auf 404°C abgesenkt, und ein Gasgemisch mit 0,3% NO, 5,0% CO, 0,3% H_2 , Rest He (Gesamt-Gasdruck 1 bar) mit einer Geschwindigkeit von 400 cm^3/min durch das System geführt. Es wird die CO-Konzentration geändert (zum Ausgleich wird auch die He-Konzentration verändert), und die Ausbeute an NH_4OCN bestimmt. Hierbei werden die nachfolgend angegebenen Ergebnisse erhalten.

	CO-Konzentration (%)	NO-Umsatz zu NH_4OCN
	5,0	100 (82 *)
5	2,0	100 (72 *)
	1,75	69,5 *
	1,25	63,0 *
10	0,89	45,0 *
	0,45	37,5 (34,5 *)

* Anmerkung:

Die mit * versehenen Ablesungen wurden an einem zweiten Tag des Experimentes vorgenommen, nachdem der Katalysator 3 Tage lang bei Zimmertemperatur unter Helium gehalten worden war.

Daraufhin wird die Gasströmung geändert; zur Reduktion wird der Katalysator auf 450°C erhitzt und eine Nacht lang ein Gasgemisch von 2% H_2 in He (Strömungsgeschwindigkeit 60 cm^3/min) über den Katalysator geführt. Daraufhin wird die Katalysatortemperatur auf 420°C abgesenkt, und verschiedene Gasgemische mit einer Geschwindigkeit von 400 cm^3/min bei einem Gesamtdruck für jedes Gemisch von 1 bar durch das System geführt. In den nachfolgenden Tabellen ist jeweils die Zusammensetzung der Gasgemische mit den einzelnen Reaktionspartnern (der nicht angegebene Rest besteht aus He) und die ermittelte Ausbeute an NH_4OCN angegeben.

Auswirkung der NO- und H_2 -Konzentration

	% NO	% CO	% H_2	NO-Umsatz zu NH_4OCN (%)
35	0,6	5,0	0,6	62,0
	1,2	5,0	1,2	63,0
40	1,2	5,0	3,2	30,5
	2,0	5,0	2,0	53,5
	2,0	5,0	3,0	53,5

Auswirkung eines H_2O -Anteils

	% NO	% CO	% H_2	% H_2O	NO-Umsatz zu NH_4OCN (%)
50	0,6	5,0	0,6	0,0	62,0
	0,6	5,0	0,6	4,3	77,5
55	0,6	5,0	0,0	4,3	69,0
	0,6	2,0	0,6	4,3	72,5
	0,3	2,0	0,5	0,0	62,0
60	0,3	2,0	0,5	4,3	60,5
	2,0	5,0	2,0	4,5	61,0

65

Aus den oben angegebenen Tabellen ist ersichtlich, dass der Umwandlungs-Wirkungsgrad (Umsatz) relativ wenig vom H_2/NO -Verhältnis abhängt, sofern dieses Verhältnis nahe

bei den stöchiometrischen Anteilen gehalten wird; andererseits sinkt der Umsatz merklich ab, wenn das H_2/NO -Verhältnis auf Werte von mehr als angenähert 1,5 gesteigert wird. Aus der Tabelle ist weiterhin ersichtlich, dass Wasser als wirksame Quelle für Wasserstoff eingesetzt werden kann.

Mit dem nachfolgenden Beispiel wird die Auswirkung von Sauerstoff (O_2) auf die Ausbeute dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass bei Einführung von O_2 in ein NO -haltiges Gasgemisch NO zu NO_2 umgesetzt wird.

Beispiel 7

Angenähert 5 g reduzierter Platinschwamm werden auf eine Temperatur von $500^\circ C$ erhitzt; anschliessend wird ein Gasstrom aus 0,33 % NO , 0,5 % H_2 , 5,0 % CO , Rest He , (Gesamt-Gasdruck 1 bar) mit einer Geschwindigkeit von 14 l/h durch das System geführt. Es werden unterschiedliche prozentuale Anteile Sauerstoff in das Gasgemisch eingeführt, und jeweils der Umwandlungs-Wirkungsgrad bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 7 dargestellt.



