

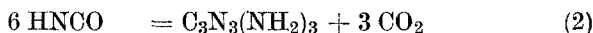
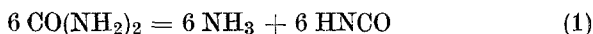
Über den Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Isocyansäure

Von

Alfred Schmidt*

(Eingegangen am 6. November 1967)

In den letzten Jahren ist ein Verfahren zur Herstellung von Melamin aus Harnstoff bekanntgeworden^{1, 2}, bei dem zunächst der Harnstoff in ein gasförmiges Gemisch von Ammoniak und Isocyansäure zerlegt wird, das anschließend in einer heterogen-katalytischen Reaktion Melamin ergibt:



Die Bildung der Isocyansäure aus dem Harnstoff erfolgt offenbar über das dem Harnstoff isomere Ammoniumcyanat. Da die leichte thermische Spaltbarkeit der Ammoniumsalze bekannt ist, ist der Mechanismus obiger Reaktion (1) klar.

Nicht ohne weiteres klar ist die Bildung des Melamins aus der Isocyansäure, bei der vor allem die hohen erzielbaren Ausbeuten von über 90% überraschen. Es wurde daher versucht, den Mechanismus dieser Reaktion zu klären.

Als Zwischenprodukt bei der Reaktion (2) ist Cyanamid anzunehmen, da bekannt ist, daß Cyanamid und Dicyandiamid beim Sublimieren über dieselben Katalysatoren, die bei der Herstellung des Melamins aus der Isocyansäure Verwendung finden, ebenfalls Melamin bilden³. Die Bildung

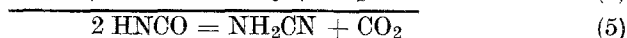
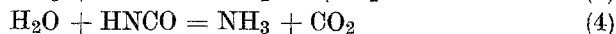
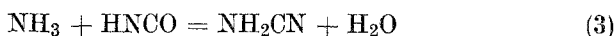
* Aus der Chemischen Forschungsabteilung der Österreichischen Stickstoffwerke AG, Linz/Donau, Leiter Dir. Prof. Dr. F. Weinrotter.

¹ F. Weinrotter, Chem. Engng. **72**, 21, 180 (1965).

² A. Schmidt, Chem.-Ing.-Tech. **38**, 1140 (1966); Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 175 (1967).

³ D.A.S. 1249 875 (1967), Südd. Kalkstickstoffwerke.

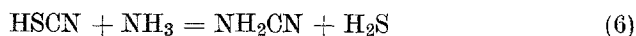
des Cyanamides aus der Isocyanensäure könnte am einfachsten nach den Gleichungen (3)—(5)



erfolgen.

Gegen einen solchen Reaktionsablauf spricht jedoch, daß beim Überleiten des Cyansäure—Ammoniak-Gemisches über den Katalysator ein äußerst scharfer Temperaturanstieg erfolgt², so daß eine sofort einsetzende, stark exotherme Reaktion vorliegen muß. Obige Reaktionen (2) und (3) sind jedoch nur mit 6,1, bzw. 17,7 kcal/Mol exotherm. Der lokale Temperaturanstieg kann so weit führen, daß in der Reaktionszone an der Katalysatoroberfläche Ruß abgeschieden wird.

Zur experimentellen Überprüfung dieses Reaktionsverlaufes wurde die analoge Bildung von Melamin aus Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid untersucht. Hier müßten folgende Reaktionen auftreten:



Die Reaktion (7) verläuft jedoch bei den Synthesebedingungen (1 ata, 400° C) von rechts nach links, so daß hier je Mol Ammoniumrhodanid ein Mol Cyanamid, im Sauerstoffsystem jedoch gemäß (3) nur ein halbes Mol Cyanamid je Mol Harnstoff entstehen kann. Die experimentell erhaltenen Ausbeuten lagen bei 0,404 bis 0,483 Molen Cyanamid je Mol Ammoniumrhodanid (s. exper. Teil). Es war also auch hier nicht möglich, mehr als ein halbes Mol Cyanamid je Mol Ammoniumrhodanid zu erhalten, so daß ein Reaktionsmechanismus gemäß den Gleichungen (3) und (4) bzw. (6) und (7) nicht wahrscheinlich ist.

Der Einfluß des Kohlendioxides auf den Umsatz bei der Melaminbildung (s. exper. Teil) ist durch obige Reaktionen (3) und (4) ebenfalls nicht erklärbar, da das Gleichgewicht der Reaktion (4) weitgehend auf der Seite des Ammoniaks und der Kohlensäure liegt und daher eine geringfügige Zugabe von Kohlendioxid ohne Einfluß bleiben sollte.

Die starke Wirkung der Kohlendioxidzugabe deutet auf eine Reaktion, an der das Kohlendioxid wesentlich beteiligt ist, so daß die Zugabe einer geringen Menge Kohlendioxid bereits eine nennenswerte Verschiebung des Umsatzes bewirkt.

Zur Erarbeitung einer anderen Hypothese für den Reaktionsablauf sollen die Strukturen der beteiligten Stoffe kurz diskutiert werden.

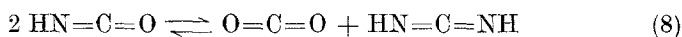
Wird zunächst ein Sauerstoffatom des Kohlendioxids durch eine NH-Gruppe ersetzt, so erhält man die Isocyanensäure, bei Ersatz beider Sauer-

stoffatome Cyanamid. Nach den Ergebnissen von Infrarot-Untersuchungen sind Isocyan säure und Kohlendioxid isoster und isoelektronisch⁴. Einen Vergleich einiger Eigenschaften von Kohlendioxid, Isocyan säure und Cyanamid zeigt Tab. 1 (nach Daten aus⁵).

Kohlendioxid, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff sind ebenfalls isoster⁶. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß sich bei der Bildungsenthalpie und der Freien Enthalpie gleiche Inkremente für den Ersatz der beiden Sauerstoffatome ergeben.

Bei Vergleich mit der Tab. 1 fällt auf, daß das Cyanamid deutlich aus der Reihe fällt. Dies ist aber nicht verwunderlich, da bekannt ist⁷, daß dem festen Cyanamid die Struktur NH_2CN und nicht $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ zukommt

Die thermischen Daten des hypothetischen Carbodiimides, $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$, können unter der Annahme, daß auch hier gleiche Inkremente für den Austausch der beiden Sauerstoffatome vorliegen, abgeschätzt werden: die Bildungsenthalpie würde etwa 34 kcal/Mol, die freie Enthalpie etwa 40 kcal/Mol betragen. Die Annahme gleicher Inkremente der Freien Enthalpie bedeutet, daß das Disproportionierungs-gleichgewicht zwischen Isocyan säure und Kohlendioxid und Carbodiimid



in einer mittleren Lage ist; gleiche Inkremente der Enthalpie bedeuten auch, daß bei dieser Reaktion nur eine geringe Wärmetönung zu erwarten ist.

Tabelle 1. Einige Eigenschaften von Kohlendioxyd, Isocyan säure und Cyanamid⁵

| | CO_2 | HNCO | NH_2CN |
|--|---------------|---------------|------------------------|
| Siedepunkt, °C | — 78,2 | — 64 | über 200 |
| Bildungsenthalpie bei 25° C, kcal/Mol | — 94,05 | — 29,45 | + 9,15 |
| Freie Enthalpie bei 25° C, kcal/Mol | — 94,26 | — 27,3 | + 24,18 |
| Inkrement der Enthalpie, kcal/Mol | — 64,60 | — 38,60 | |
| Inkrement der freien Enthalpie, kcal/Mol | — 66,96 | — 51,48 | |

⁴ C. Reid, J. Chem. Physics **18**, 1544 (1950).

⁵ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Berlin 1961, Band II/4.

⁶ W. Hückel, Anorg. Strukturechemie, Stuttgart 1948, p. 347.

⁷ G. Barsky, Ind. Engng. Chem., News Ed. **18**, 759 (1940).

Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein weiterer möglicher Reaktionsablauf für die Bildung des Melamins aus der Isocyanensäure: Zunächst disproportioniert sich die Isocyanensäure in Kohlendioxid und Carbodiimid nach Gl. (8), dann trimerisiert sich das Carbodiimid zu Melamin.

Tabelle 2. Einige Eigenschaften von Kohlendioxid, Kohlenoxy-sulfid und Schwefelkohlenstoff⁵

| | CO ₂ | COS | CS ₂ |
|--|-----------------|---------|-----------------|
| Siedepunkt, ° C | — 78,2 | — 49,9 | + 46,5 |
| Bildungsenthalpie bei 25° C, kcal/Mol | — 94,05 | — 32,80 | + 27,55 |
| Freie Enthalpie bei 25° C, kcal/Mol | — 94,26 | — 40,45 | + 15,55 |
| Inkrement der Enthalpie, kcal/Mol | — 61,25 | — 60,35 | |
| Inkrement der Freien Enthalpie, kcal/Mol | — 53,81 | — 56,00 | |

Die Wärmetönung der Trimerisation des Carbodiimides ist wesentlich größer als die des Cyanamides, sie beträgt — 151,3 kcal/Mol Melamin gegenüber — 81,9 kcal/Mol Melamin beim Cyanamid. Diese hohe Wärmetönung erklärt zusammen mit der großen Instabilität des Carbodiimides den schon beschriebenen außerordentlich hohen Temperatursprung am Katalysator bei der Bildung des Melamins aus der Isocyanensäure.

Eine Bestätigung des angegebenen Reaktionsablaufes ist durch eine Untersuchung der Katalysatoren, die für die Bildung des Melamins aus Isocyanensäure bekanntgeworden sind, möglich. Es sind dies im wesentlichen:

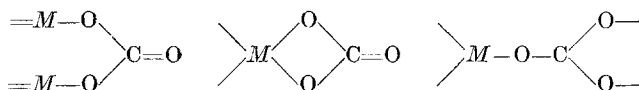
| | |
|--------------------------|----------------------|
| Silikagel | Siliciumphosphat |
| Aktivtonerde | Ammoniumpolyphosphat |
| Aktive Aluminiumsilikate | Basische Sulfate |
| Titanoxid | Basische Arsenate |
| Borphosphat | Verschiedene Borate |
| Eisenphosphat | etc. |
| Aluminiumphosphat | |

Während anfänglich angenommen wurde, daß es sich bei der katalytischen Wirkung nur um eine physikalische Adsorption an den großen Oberflächen der Substanzen handle, wurden bald Stoffe mit geringerer Oberfläche, die wirksam sind, und Stoffe mit großer Oberfläche, die unwirksam sind (Aktivkohle), bekannt.

Allen genannten Stoffen ist jedoch eine Oberfläche gemeinsam, die durch Abspaltung von Wasser von ursprünglich vorhandenen Hydroxyl-

gruppen entstand. Derartige Oberflächen sind bereits eingehend untersucht worden⁸.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang, daß solche Stoffe in der Lage sind, Kohlendioxid oberflächlich unter Bildung von Oberflächen-Carbonaten zu binden. So wurde festgestellt, daß Aktivtonerde einen Teil der absorbierten Kohlendioxides auch nach halbstündigem Erhitzen auf 100° C im Vakuum zurückhält⁹. Eine Untersuchung des Infrarot-Spektrums dieser Verbindungen ergab, daß die Oberflächen-Carbonate verschiedene Strukturen aufweisen können, beispielsweise:



Da die Isocyan säure, wie schon erwähnt, mit Kohlendioxid isoster und isoelektronisch ist, kann angenommen werden, daß auch die Isocyan säure ähnlich mit der Oxidoberfläche reagieren kann. Durch diese Oberflächenverbindungen wird die Disproportionierung der Isocyan säure zu Kohlendioxid und Carbodiimid katalysiert.

Der experimentelle Beweis für diese Annahme ist durch die Beeinflussung der Melaminbildung am Katalysator durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlendioxid gegeben (s. exper. Teil). Man ersieht aus den Versuchsergebnissen, daß sich im Gasmischung aus Isocyan säure und Ammoniak letzteres weitgehend durch Stickstoff ersetzen läßt, ohne daß der Umsatz zu Melamin beeinflußt wird. Bei Ersatz des Ammoniaks durch Kohlendioxid führt jedoch die Anwesenheit von 10% Kohlendioxid zu einem Umsatzrückgang von 10%. Würde das Kohlendioxid nur über die Hydrolyse der Isocyan säure gemäß der obigen Gl. (4) in die Melaminbildung eingreifen, so könnte sie in der o. a. Konzentration keinen merkbaren Einfluß auf den Umsatz haben.

Auch aus dem Verhalten von substituierten Cyanamiden und Carbodiimiden sind Rückschlüsse möglich. Treten keine Folgereaktionen ein, so sollten sich Cyanamide zu Melaminderivaten, Carbodiimide zu Isomelaminabkömmlingen trimerisieren¹⁰ (s. Schema S. 669). Dieses erwartete Verhalten der disubstituierten Cyanamide bzw. Carbodiimide ist bestätigt worden.

Schwieriger sind die Verhältnisse bei den monosubstituierten Verbindungen zu überblicken, da die monomeren Produkte tautomer sind:

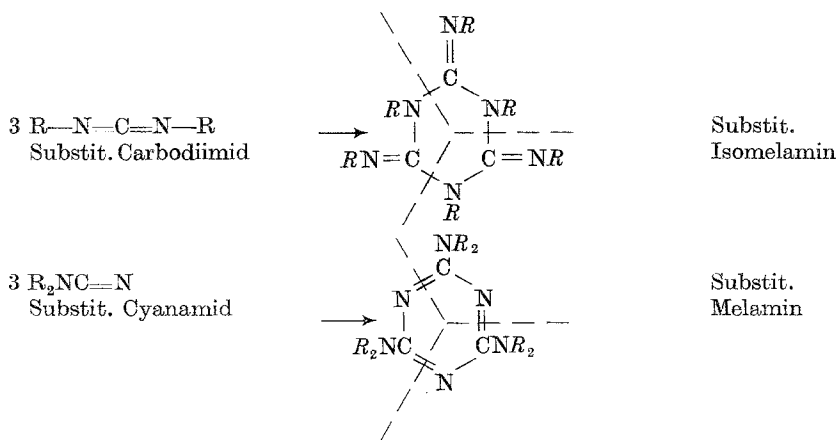


⁸ M. L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, New York 1967.

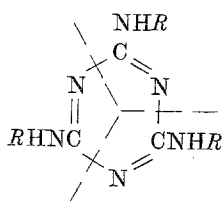
⁹ N. D. Parkyns, Proc. Third Symp. on Catalysis (Amsterdam 1965), 914; J. B. Peri, J. Physic. Chem. **70**, 3168 (1966).

¹⁰ A. W. Hofmann, Ber. dt. chem. Ges. **18**, 3217 (1885); E. M. Smolin und L. Rapoport, s-Triazines and Derivates, New York 1959, p. 357.

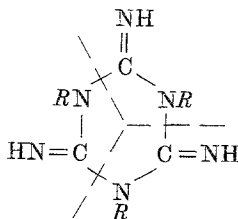
Die bei einer Trimerisation gebildeten Triazine sind allerdings nicht tautomer. Monosubstituierte Cyanamide trimerisieren sich unter



Bildung von Isomelaminderivaten, so daß angenommen werden muß, daß auch sie in der Carbodiimidstruktur vorliegen:



Substit. Melamin



Substit. Isomelamin

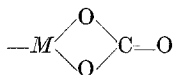
Ein weiterer Beweis für den angeführten Reaktionsablauf ist durch die katalytische Wirksamkeit der beiden Titanoxid-Modifikationen Rutil und Anatas möglich. Obwohl beide weitgehend die gleiche Oberflächenstruktur aufweisen, unterscheiden sie sich in der katalytischen Wirksamkeit wesentlich (s. exper. Teil). Der Anatas gibt etwa den doppelten Umsatz als der Rutil. Die Infrarotspektren der Anlagerungsprodukte der Kohlensäure an die beiden Modifikationen zeigt Tab. 3.

Tabelle 3. Infrarotspektren¹¹ der CO₂-Anlagerungsprodukte an TiO₂

| | | | |
|--------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Rutil | (1580) _{schw} | 1485 | 1320 cm ⁻¹ |
| Anatas | 1580 | (1500) _{schw} | 1330 cm ⁻¹ |

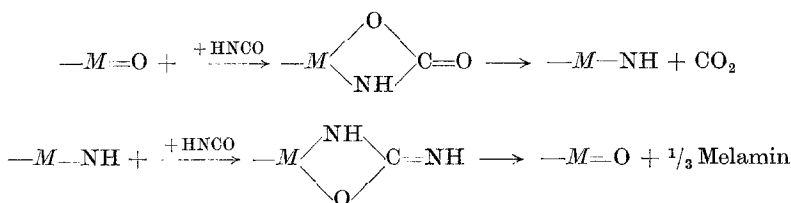
¹¹ D. J. C. Yates, J. Physic. Chem. **65**, 746 (1961).

Man erkennt beim Vergleich, daß die Banden zwar an den gleichen Stellen liegen, daß aber ihre Intensitäten wesentlich unterschiedlich sind. Es liegt daher nahe, die katalytische Aktivität mit dem der Bande bei 1580 cm^{-1} entsprechenden Oberflächencarbonat in Zusammenhang zu bringen. Diese Bande wird mit einer Carbonatstruktur der Type



identifiziert¹².

Aus all diesen Überlegungen läßt sich ein Reaktionsablauf der Bildung von Melamin aus Isocyansäure folgender Art ableiten:



Zu einer derartigen Reaktion sind allerdings nicht alle, sondern nur ganz bestimmte Sauerstoffatome an der Katalysatoroberfläche befähigt. Die hemmende Wirkung des Kohlendioxides erklärt sich aus dessen stabilisierender Wirkung auf die Oberflächenanlagerungsverbindung der Isocyansäure. Da Katalysatoren, die die Bildung von Melamin aus Isocyansäure beschleunigen, auch die Bildung des Melamins aus Cyanamid und Dicyandiamid katalysieren, dürfte auf einer intermediären Umlagerung des Cyanamides in das Carbodiimid beruhen, das erst seinerseits sich zu Melamin trimerisiert.

Experimenteller Teil

Zu den Versuchen wurde eine bereits beschriebene¹³ Apparatur verwendet, die es gestattet, zwei Untersuchungen parallel auszuführen.

1. Umsetzung mit Titanoxiden als Katalysator

Gasbelastung: $5\text{ l/cm}^2 \cdot \text{h}$, bez. auf den Rohrquerschnitt des Kontaktrohres; Temperatur des Harnstoffzersetzers: 370°C ; Temperatur des Aluminiumblockes: 370°C ; Kontakt: gekörnt, 3—5 mm. Erzielte Umsätze: Rutil 49,7%, Anatas 86,0%.

2. Einfluß von Stickstoff und Kohlensäure auf die Reaktion

Gasbelastung: $5\text{ l/cm}^2 \cdot \text{h}$; Temperatur des Harnstoffzersetzers: 370°C ; Temperatur des Aluminiumblockes: 370°C ; Kontakt: γ -Aluminiumoxid, 3—5 mm.

¹² M. L. Hair, l. c.⁸, p. 203.

¹³ A. Schmidt, Chem. Ing. Technik 38, 1142 (1966).

| NH ₃ | Gaszusammensetzung | | | Umsatz % |
|-----------------|--------------------|-----------------|------|-------------|
| | N ₂ | CO ₂ | HNCO | |
| 85 | — | — | 15 | 92 |
| 15 | 70 | — | 15 | 92 |
| 15 | — | 70 | 15 | 24 |
| 74,5 | — | 10,5 | 15 | 81,6 |

3. Einsatz von Ammoniumrhodanid

Zu diesen Versuchen wurde ebenfalls die beschriebene Apparatur verwendet; das Ammoniumrhodanid löst sich jedoch sehr gut in flüssigem NH₃, so daß die Dosierung des Ammoniaks und des Rhodanids in diesem Falle durch Zutropfen der entsprechenden Lösungen in den Harnstoffzersetzer erfolgte.

Gasbelastung: 3 l/cm² · h; Temperatur des Harnstoffzsetzers: 370° C; Temperatur des Aluminiumblockes: 350—370° C; Katalysator: γ-Aluminiumoxid 3—5 mm.

Umsatz: 30,5—36,8 g Rohmelamin/100 g NH₄SCN = 22,2—26,8 g Reinelmelamin/100 g NH₄SCN = 0,135—0,161 Mole Melamin/Mol NH₄SCN.

Zusammensetzung des Rohmelamins: Melamin (bestimmt durch Fällung mit Cyanursäure) 72,7% = 48,4% N; Ammoniumrhodanid (als Rest auf 100%) 27,3% = 10,1% N; Theoret. Stickstoffgehalt 58,5% N; gefunden 59,2% N.