



Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 7 1 0 5 1 4 8

Klasse 12 kb.

NEDERLAND

Int. Cl. C 01 c 3/00.

Indieningsdatum: 16 april 1971,  
24 uur.

Datum van terinzagelegging: 18 oktober 1972.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend, alsmede van de ter vervanging van de oorspronkelijk ingediende voorlopige tekening(en) nagezonden reglementaire tekening(en).

---

Aanvrager: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.  
Frankfort a/d Main, Bondsrepubliek Duitsland.

Gemachtigde: Mr. Ir. L. B. Chavannes c. s. (Vereenigde Octrooibureaux)

Ingeroepen recht van voorrang: geen.

Korte aanduiding: Werkwijze ter bereiding van dicyaan door katalytische oxydatie van cyaanwaterstof.

In de Nederlandse octrooiaanvraag 71.01574 wordt de katalytische oxydatie beschreven van cyaanwaterstof met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van cupribromide, -cyanide of -nitraat en eventueel de reoxydatie van de gevormde cupro-ionen door de aanwezigheid van ferri-ionen te versnellen.

5           Gebleken is thans, dat als katalytisch werkzaam koperzout cuprisulfaat bijzonder geschikt is, vooral bij de uitvoering van de reactie op continue wijze. Voorts is het bijzonder gunstig als ferrizout, ferrisulfaat te gebruiken. Ferrisulfaat kan ook in situ tijdens de reactie worden gevormd en  
10           wel uit ferrosulfaat en waterstofperoxyde. Het is derhalve niet noodzakelijk dat van de aanvang af bij de reactie het ferrisulfaat als zodanig beschikbaar is, maar de toevoeging van ferrosulfaat is voldoende.

Wanneer de cupri- en ferri-ionen worden teruggewonnen, dan kunnen zij na de verwijdering van het dicyaan uit het reactiemengsel door neerslaan met alkali- of aardalkalicarbonaten als basische koper- of ijzercarbonaten wor-

den teruggewonnen. Bijzonder geschikt voor het neerslaan is calciumcarbonaat. De carbonaten worden dan met zwavelzuur weer in de overeenkomstige cupri- en ferrisulfaten omgezet en weer aan de toe te passen katalysatoroplossing toegevoegd.

5 Het is echter ook mogelijk het met het waterstofperoxyde ingebrachte water en het reactiewater uit de in kringloop gevoerde katalysatoroplossing af te destilleren en daardoor de katalysatoroplossing weer tot de beginwaarde te concentreren.

10 De uitvinding wordt aan de hand van onderstaande voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeeld I.

In een van een roerder, thermometer, terugvloeikoeler en toevoerdompelbuis voorziene rondkolf van 250 cm<sup>3</sup> werden

15 25 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,1 mol) en  
20 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0,05 mol) in

50 g H<sub>2</sub>O opgelost en onder roeren in 100 minuten 27 g blauwzuur en de equivalente hoeveelheid 30%'s waterstofperoxyde-oplossing (50 cm<sup>3</sup> = 17,0 g 100%) toegevoegd. De temperatuur werd hierbij op 45-60°C gehouden, waarbij gasontwikkeling plaatsvond. Het gaschromatografisch onderzochte gas bevatte 97% zuiver dicyaan.

20 Voorbeeld II.

In de in figuur 1 weergegeven, continu werkende inrichting werd een oplossing van 0,75 kg kopersulfaat en 0,60 kg ijzer-(III)-sulfaat in 30 kg water via leiding 1 c in de reactor 1 geleid. De oplossing werd via de warmteuitwisselaar 1 d en leiding 1 e ter snelle doorenmenging door middel van pomp 3 gecirculeerd. Via de leidingen 1 a en 1 b werden de equimolaire hoeveelheden aan waterstofperoxyde en blauwzuur (1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 mol HCN) in de reactieoplossing gebracht. Aan de top van de reactor 1 werd het ontstane dicyaangas via leiding 1 f voor verder gebruik onttrokken. De reactieoplossing werd voor continue afvoer van het met de waterstofperoxyde-oplossing ingebrachte en het door de reactie gevormde water via leiding 1 i in de destillatiekolom 2 gebracht en daar van niet opgelost dicyaangas en nog niet omgezette blauwzurresten bevrijd (afvalgas via leiding 1 g) en door afdestilleren van water geconcentreerd. De oplossing kwam vervolgens via leiding 1 k weer terug in reactor 1. Bij langere looptijd werd de slechts geringe oxydatieve verzeping van het blauwzuur tot CO<sub>2</sub> en ammoniak door zuurverbruik

merkbaar. Het is derhalve noodzakelijk aan de katalysatoroplossing de met het verbruik overeenkomende hoeveelheid zuur van tijd tot tijd toe te voegen.

In deze inrichting werd in de loop van 400 uur zonder onderbreking bij een reactietemperatuur van 22-25°C per uur 1,4 kg blauwzuur en 2,26 kg 35 gew.%'s waterige waterstofperoxyde-oplossing tot 1,325 kg dicyaangas omgezet, dat wil zeggen 98,0% van de theorie, berekend op blauwzuur. Het dicyaangas bevatte dan nog 0,2 % CO<sub>2</sub> en 1,8 % zuurstof.

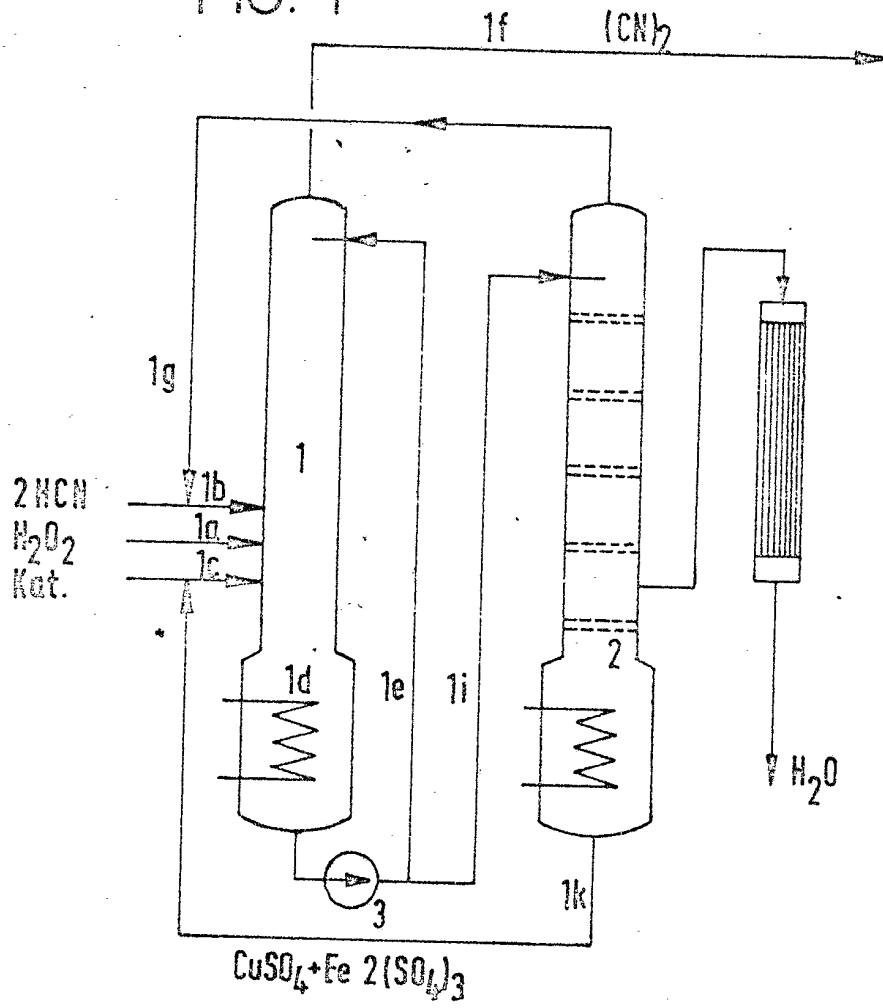
Voorbeeld III.

In de in fig. 2 weergegeven, continu werkende inrichting zijn de functies van reactor 1 en de overeenkomstige leidingen analoog aan die in voorbeeld II. De reactieoplossing wordt hier echter voor het continu afvoeren van het met het waterstofperoxyde ingebrachte en het door de reactie gevormde water via leiding 1<sub>i</sub> in de destillatiekolom 2 geleid en daar uitsluitend van opgelost dicyaangas en nog niet omgezette resten blauwzuur bevrijd (afvalgas via leiding 1g). Na deze behandeling komt de katalysatoroplossing via leiding 1k in de houder 4, waar de oplossing heet met de overeenkomstige hoeveelheid CaCO<sub>3</sub> wordt gemengd. Daarbij worden de koper- en ijzerionen als basische carbonaten, de sulfaationen als CaSO<sub>4</sub> neergeslagen. De neergeslagen stoffen worden via leiding 1l geleid, in de centrifuge 5 van afvalwater gescheiden en vervolgens via 1m in de houder 6 gebracht. Hierbij worden de basische carbonaten met de overeenkomstige hoeveelheid verdund zwavelzuur opgelost en via 1n in de centrifuge 5 van CaSO<sub>4</sub> gescheiden. De oplossing van koper- en ijzersulfaat komt via leiding 1h terug in de reactor 1. De met deze werkwijze verkregen omzettingen komen overeen met de in voorbeeld II vermelde resultaten.

C O N C L U S I E S

1.      Werkwijze ter bereiding van dicyaan door katalytische oxydatie van cyaanwaterstof, met het kenmerk, dat de oxydatie met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van cuprisulfaat en eventueel ferrisulfaat wordt uitgevoerd.
2.      Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het ferrisulfaat  
5      in situ tijdens de reactie uit waterstofperoxyde en ferrosulfaat wordt gevormd.
3.      Werkwijze volgens conclusies 1-2, met het kenmerk, dat de cupri- respectievelijk ferri-ionen door neerslaan met alkali- of aardalkalicarbonaten uit de van dicyaan bevrijde reactieoplossing weer wordt teruggewonnen.
- 10     4.      Werkwijze volgens conclusies 1-2, met het kenmerk, dat de toegepaste katalysatoroplossing na verwijdering van het dicyaan door destillatie van het met waterstofperoxyde ingebrachte water alsmede het reactiewater wordt bevrijd en in de reactietrap wordt teruggevoerd.

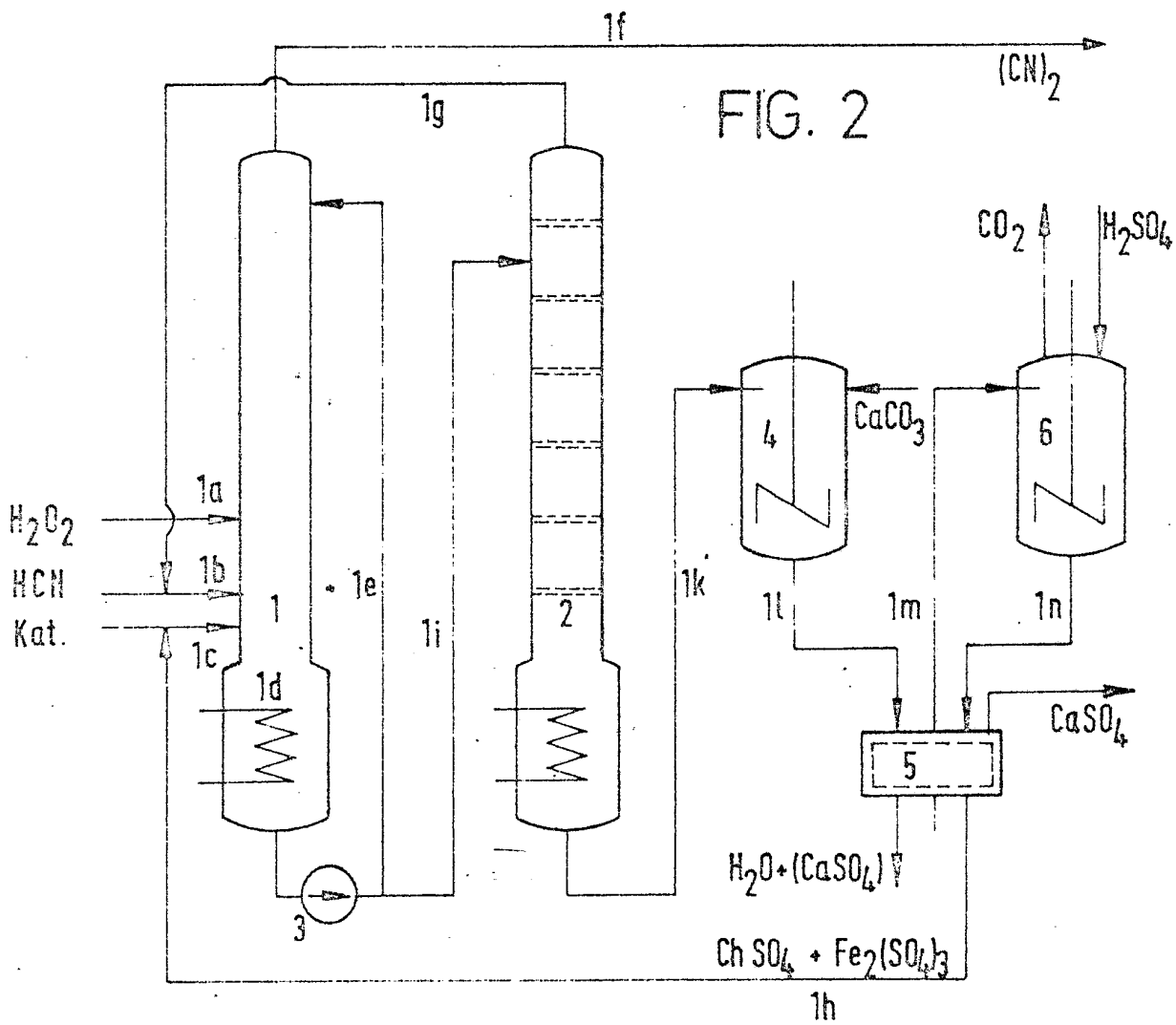
FIG. 1



Degussa

710514B

1.



Degussa

710514e