

N° 766.248



Classification Internationale :

C 0 1 C

Brevet mis en lecture le :

25-10-1971

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET DE PERFECTIONNEMENT

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu le procès-verbal dressé le 23 avril 1971 à 15 h. 44*

au Greffe du Gouvernement provincial de Liège;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEN-STALF VORMALS ROESSLER,

9, Weissfrauenstrasse, 6 Francfort s/Main, (Allemagne),
repr. par la S.A. Office de Brevets Laguesse-Hamal à Liège,

un brevet de perfectionnement pour : Procédé pour la préparation de cyano-
gène,

breveté en sa faveur le 16 mars 1971 sous le n° 764.361;

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 25 octobre 1971.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

75000

Mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande de brevet pour :

"PROCEDE POUR LA PREPARATION DE CYANOGENE"

formée par

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDANSTALT VORMALS ROESSLER à

Francfort s/M., Allemagne.

=====

Brevet principal n° PV (Liège) 43 228 du 16 mars 1971.

=====

Selon la demande de brevet belge PV (Liège) 43 228 du 16 mars 1971 au nom de la demanderesse, il est connu d'effectuer l'oxydation catalytique d'acide cyanhydrique (cyanure d'hydrogène) avec du peroxyde d'hydrogène en présence de bromure, de cyanure ou de nitrate de cuivre et éventuellement d'accélérer la réoxydation des ions cuivreux formés par la présence d'ions ferriques.

Il est apparu que comme sel de cuivre particulièrement actif du point de vue catalytique, le sulfate cuivrique convient tout particulièrement, principalement lorsqu'on désire effectuer la réaction en continu. De plus, il est particulièrement favorable d'utiliser le sulfate ferrique comme sel ferrique. Le sulfate ferrique peut être également formé in situ pendant la réaction à partir de sulfate ferreux et de peroxyde d'hydrogène. Il n'est par conséquent pas nécessaire qu'il soit présent tel quel sous forme de sulfate ferrique au début de la réaction, il suffit d'ajouter du sulfate ferreux.

c/

Si l'on désire récupérer les ions cuivriques et ferriques, on peut les retrouver après l'élimination du cyanogène du mélange réactionnel par précipitation à l'aide de carbonates alcalins et alcalino-terreux sous forme de carbonates de cuivre et de fer basiques. Pour effectuer cette précipitation, le carbonate de calcium convient particulièrement bien. Les carbonates sont ensuite convertis à l'aide d'acide sulfurique en sulfate cuivrique et ferrique et sont réajoutés à la solution de catalyseur.

Il est également possible de distiller l'eau introduite avec le peroxyde d'hydrogène et celle provenant de la réaction, hors de la solution de catalyseur circulant en cycle et de cette manière de concentrer à nouveau la solution catalytique à la valeur initiale.

L'invention sera décrite plus en détail dans les exemples qui suivent :

Exemple 1.

Dans un ballon rond de 250 ml pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube plongeant d'introduction pour les réactifs, on ajoute

25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mole) et
20 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,05 mole)

dissons dans 50 g d' H_2O et on y ajoute sous agitation en 100 minutes 27 g d'acide cyanhydrique et la quantité équivalente d'une solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène (50 ml = 17,0 g 100 %). La température est maintenue entre 45 et 60°C, ce qui provoque une libération gazeuse. Le gaz analysé par chromatographie gazeuse contient 97 % de cyanogène pur.

Exemple 2.

Dans l'appareillage représenté dans la figure 1 et fonctionnant de manière continue, on introduit une solution de 0,75 kg de sulfate de cuivre et 0,60 kg de sulfate de fer (III) dans 30 kg



d'eau par la conduite 1 c dans le réacteur 1. On fait circuler en circuit fermé la solution par l'échangeur de chaleur 1 d et la conduite 1 e pour obtenir un mélange rapide au moyen de la pompe 3. Par les conduites 1 a et 1 b, des quantités équimolaires de peroxyde d'hydrogène et d'acide cyanhydrique (1 mole H_2O_2 + 2 moles HCN) sont introduites dans la solution réactionnelle. A la tête du réacteur 1, le cyanogène gazeux est récupéré par la conduite 1 f pour une utilisation ultérieure. La solution réactionnelle, en vue de retirer continuellement l'eau introduite par la solution de peroxyde d'hydrogène et celle provenant de la réaction, passe par une conduite 1 i dans une colonne de distillation 2 et est libérée à cet endroit du cyanogène gazeux dissous et des résidus d'acide cyanhydrique n'ayant pas réagi (évacuation des gaz par la conduite 1 g) et est concentrée par distillation de l'eau. La solution retourne par la conduite 1 k dans le réacteur 1. Pour des temps de circulation plus longs, il se produit par une saponification oxydante minime de l'acide cyanhydrique, du CO_2 et de l'ammoniac qui s'observent par une consommation d'acide. Il est par conséquent nécessaire d'ajouter de temps en temps à la solution de catalyseur la quantité d'acide correspondant à la consommation.

Dans cet appareillage, on a fait réagir en 400 heures sans interruption à une température de réaction de 22 à 25°C, par heure 1,4 kg d'acide cyanhydrique et 2,26 kg d'une solution de peroxyde d'hydrogène aqueuse à 35 % en poids pour obtenir 1,325 kg de cyanogène gazeux, ce qui correspond à 98,0 % de la théorie calculé sur l'acide cyanhydrique. Le cyanogène gazeux contient encore 0,2 % de CO_2 et 1,8 % d'oxygène.

Exemple 3.

Dans l'appareillage fonctionnant en continu représenté dans la figure 2, les fonctions du réacteur 1 et des conduites correspondantes sont identiques à ce qui était décrit dans l'exemple 2. La solution réactionnelle circule cependant, en vue d'éliminer en continu l'eau

introduite avec le peroxyde d'hydrogène et celle formée par la réaction, par une conduite 1 i dans la colonne de distillation 2 et est libérée à cet endroit du cyanogène gazeux en solution et des résidus d'acide cyanhydrique n'ayant pas réagi (évacuation des gaz par la conduite 1 g). La solution catalytique débarrassée des gaz arrive ensuite par la conduite 1 k dans le réservoir 4 où elle est mélangée à chaud avec la quantité correspondante de CaCO_3 . Ceci provoque la précipitation des ions de fer et de cuivre sous forme de carbonates basiques et celle des ions sulfates sous forme de CaSO_4 . Les matières précipitées sont dirigées par la conduite 1 l, sont séparées dans la centrifugeuses 5 des eaux et sont conduites ensuite par 1 m dans le réservoir 6. Dans celui-ci, les carbonates basiques sont dissous par la quantité correspondante d'acide sulfurique/et séparés de CaSO_4 en passant par 1 n dans la centrifugeuse 5. La solution de sulfate de cuivre et de fer retourne par la conduite 1 h dans le réacteur 1. Les taux de conversion obtenus par cette façon de procéder, correspondent aux résultats cités dans l'exemple 2.

75040

RE V E N D I C A T I O N S

=====

1. Procédé pour la préparation de cyanogène par oxydation catalytique d'acide cyanhydrique (cyanure d'hydrogène) selon la demande de brevet belge PV (Liège) 43 228 du 16 mars 1971 au nom de la demanderesse, caractérisé en ce que l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est effectuée en présence de sulfate cuivrique et éventuellement de sulfate ferrique .

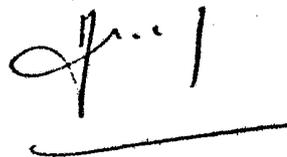
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sulfate ferrique est produit in situ pendant la réaction à partir de peroxyde d'hydrogène et de sulfate ferreux.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les ions cuivriques ou ferriques sont récupérés par précipitation à l'aide de carbonates alcalins ou alcalino-terreux dans la solution réactionnelle libérée du cyanogène.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution catalytique introduite après élimination du cyanogène, est libérée par distillation de l'eau introduite avec le peroxyde d'hydrogène de même que celle provenant de la réaction et est recyclée dans l'étape réactionnelle.

d Page 4, ligne 14 : 1 mot en interligne.

Liège, le 23 avril 1971
p.Pon.: DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-
SCHEIDANSTALT VORMALS ROESSLER
Office LAGUESSE-HAMAL



75243

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

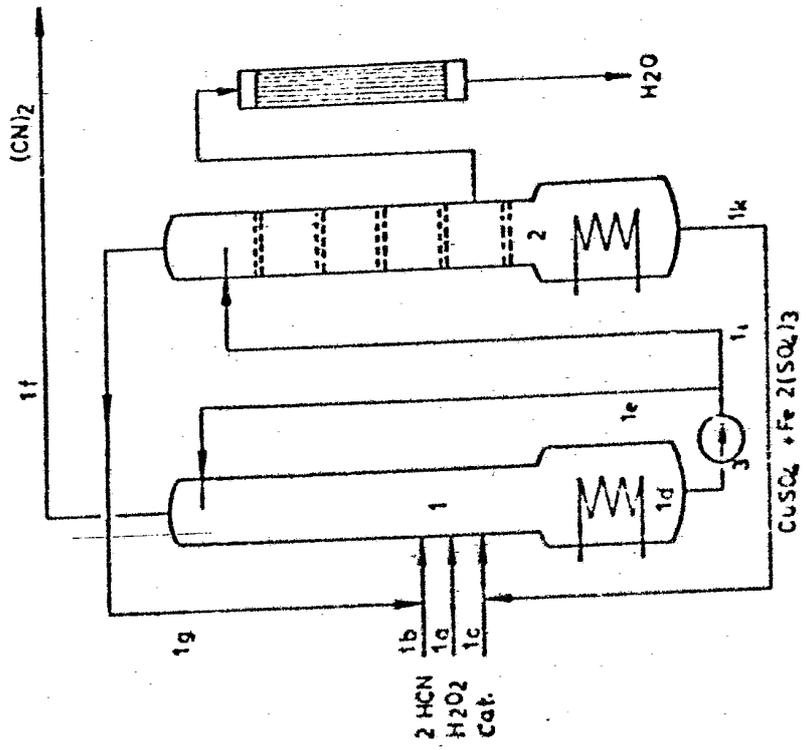


FIGURE 1

Liège, le 23 avril 1971
P.Pon.: DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-
SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER
CH. LAGUESSE-HAMAI

J. e. 1

705940

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORWALD ROESSLER

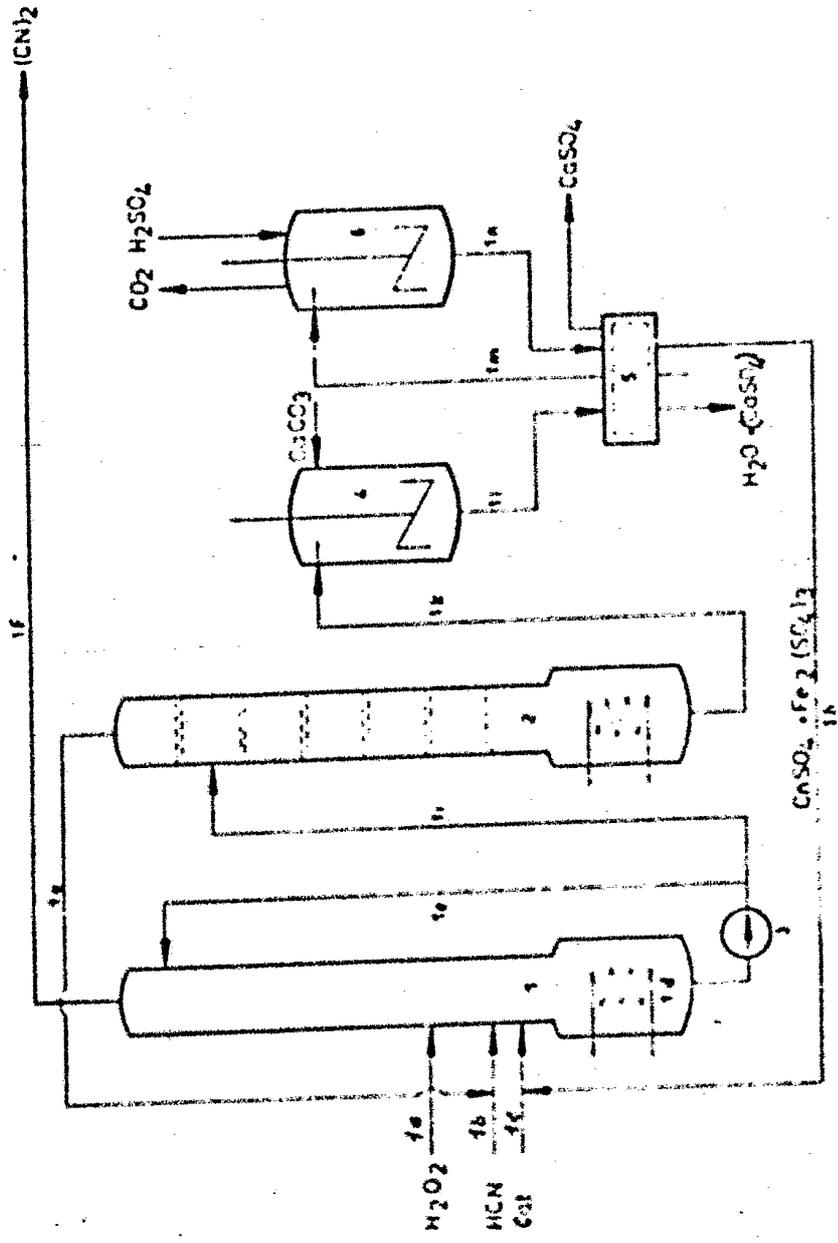


FIGURE 2

Mdce, le 23 AVRIL 1971
 P. FOR.: DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-
 SCHIEDANSTALT VORWALD ROESSLER

GR: LAGVILLE KAMAL

[Handwritten signature]