
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002884**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Werkwijze voor het analytisch bepalen van cyaanwaterstof in gassen.**
- ⑤1 Int.Cl³: G01N31/10.
- ⑦1 **Aanvrager: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler te Frankfurt a.d. Main, Bondsrepubliek Duitsland.**
- ⑦4 **Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.**

-
- ②1 **Aanvraag Nr. 8002884.**
- ②2 **Ingediend 19 mei 1980.**
- ③2 **Voorrang vanaf 9 augustus 1979.**
- ③3 **Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).**
- ③1 **Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2932268 .**
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 **Ter inzage gelegd 11 februari 1981.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Werkwijze voor het analytisch bepalen van cyaanwaterstof in gassen

De kwantitatieve en kwalitatieve analyse van cyaanwaterstof in de gasfase, welk cyaanwaterstof uit cyaniden resp. stikstofhoudende stoffen of mengsels van stoffen ontstaat, is van zeer groot belang, en wel niet alleen om redenen van milieubescherming, maar ook bij het vervolgen van technische werkwijzen, waarbij cyaanwaterstof als reaktiecomponent wordt toegepast respectievelijk werkwijzen, waarin cyaanwaterstofhoudende gassen worden gevormd.

Tot op heden konden cyaanwaterstof of cyaniden kwantitatief bijv. door vorming van het complex van zilvercyanide en titrimetrische vaststelling van eindpunt als zilverjodide worden bepaald, zie Kirk-Othmer, Enc. of Chem. Techn., 4, 2e editie, blz. 695 - 696.

Ook specifieke gewichtsbepalingen werden reeds in de industrie uitgevoerd, als ook - echter meestal kwalitatief - cyaanwaterstofbepalingen in de atmosfeer met behulp van verschillende testpapiertjes, zoals de benzidine-koperacetaat-test of de pikrinezuur-natriumcarbonaat-test (l.c.). Dergelijke methoden zijn echter betrekkelijk tijdrovend en vereisen geschoold personeel.

Wat toepassing betreft gunstiger zijn daarentegen fysische meetmethoden, bijv. met ultraroodspektrometers, gaschromatografen, instrumenten waarbij elektrochemische reacties worden gebruikt, die eveneens voor de analyse van cyaanwaterstof worden toegepast, zieACHEMA-jaarboek, 1979.

Deze fysische methoden hebben echter bij seriegewijze uitvoering echter nadelen, omdat de cyaanwaterstof zoals bekend gemakkelijk polymeriseert, in het bijzonder bij aanwezigheid van basische stoffen, vooral aan oppervlakken van ijzer of koper respectievelijk ook aan kobalthoudende legeringen, maar ook aan glasoppervlakken of kunststofoppervlakken.

Ook werkt cyaanwaterstof corroderend op bepaalde metalen, die carbiden of nitriden kunnen worden, bijvoorbeeld titaan of molybdeen bij hoge temperaturen, zie Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, 9, 4e editie, blz. 657. Dergelijke metalen worden echter vaak in fysische meetinstrumenten toegepast.

Een bekleding van meetinstrumenten respectievelijk van gastoevoerdelen met polymeer en/of de gedeeltelijke ontleding van de cyaanwaterstof

maken echter een kwantitatieve vaststelling van de cyaanwaterstof zeer lastig, zo niet geheel onmogelijk.

Doel van de uitvinding is derhalve om een eenvoudige en gemakkelijk reproduceerbare methode voor het aantonen van cyaanwaterstof in gas-
5 verschaffen, die ook kwantitatief en seriegewijze kan worden uitgevoerd.

Men heeft nu gevonden dat men cyaanwaterstof in gasfase, welk cyaanwaterstof uit cyaniden of stikstofhoudende stoffen respectievelijk mengsels van stoffen ontstaat, kwalitatief en kwantitatief en bij voorkeur seriegewijze kan bepalen, wanneer men het cyaanwaterstofhoudende gas bij
10 temperaturen van 100 - 600°C, bij voorkeur tussen 200 - 400°C, over een iridiumkatalysator, die door reductie van hexachlooriridium(IV)zuur op actief aluminiumoxyde is bereid, bij aanwezigheid van een aan de omzetting van de aanwezige cyaanwaterstof in ammoniak ten minste equivalente hoeveelheid waterstof leidt en het afgevoerde, thans een met de oorspronkelijke hoeveelheid cyaanwaterstof overeenkomende hoeveelheid ammoniak be-
15 vattend gas aan een gebruikelijke fysische of fysischchemische bepalingsmethode voor ammoniak onderwerpt.

De werkwijze volgens de uitvinding kan voor alle doeleinden, waarin cyaanwaterstof wordt toegepast, respectievelijk waarbij cyaanwaterstof
20 kan worden gevormd, worden gebruikt.

De meetmethode volgens de uitvinding is echter ook geschikt voor het aantonen van natuurlijk voorkomend cyaanwaterstof respectievelijk voor zijn ontstaan uit stikstofhoudende verbindingen.

Cyaanwaterstofhoudende gasen treden bijvoorbeeld op bij syntheses
25 van cyaanwaterstof uit ammoniak en koolwaterstoffen - met of zonder aanwezigheid van zuurstof - volgens de bekende werkwijzen, zie Ullman l.c., blz. 657, maar ook als nevenprodukt bij de zogenaamde "Sohio"-synthese, zie Ullmann, l.c., blz. 658.

Ook de cyaanwaterstofbepaling in kooksovgassen, raffinaderij-
30 gassen of hoogovengassen is echter van belang, hetzij bij het winnen van cyaanwaterstof zelf, wanneer een opwerking van de gassen loont, bijvoorbeeld bij de opwerking van verzadigde afvaldampen, hetzij voor het bewaken van corrosies in onderdelen van de apparatuur, zie Ullmann l.c., 5, 3e editie, blz. 643; ook om redenen van milieubescherming is een bewaking
35 van het cyaanwaterstofgehalte in technische afgassen van wezenlijk belang.

De voor een kwantitatieve omzetting van het aanwezige cyaanwaterstof in ammoniak noodzakelijke hoeveelheid waterstof is hetzij geheel hetzij gedeeltelijk in de technische gassen reeds aanwezig, zo niet moet hij voor overleiden van het te onderzoeken gas over de katalysator worden
5 bijgemengd. Bij voorkeur wordt een zekere overmaat aan waterstof boven de stoechiometrische hoeveelheid gebruikt. Een eventueel toe te voegen waterstof wordt in de technisch gebruikelijke kwaliteit toegepast, eventueel gemengd met inerte gassen zoals stikstof.

De iridiumkatalysator die de selektieve omzetting van cyaanwaterstof in ammoniak bevordert, wordt op gebruikelijke wijze door reductie
10 van hexachlooriridium(IV)zuur op actief aluminiumoxyde - zie Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 14, 1963, blz. 33 en 9, 1957, blz. 273 - op de volgende wijze bereid:
actief aluminiumoxyde in gebruikelijke vorm, bij voorkeur echter in de
15 vorm van pellets, wordt met een waterige oplossing van het bovenstaand vermelde hexachlooriridium(IV)zuur op gebruikelijke wijze geïmpregneerd en bij 100 - 300°C in een stikstofstroom gedroogd en vervolgens bij 200 - 300°C in een waterstofstroom gereduceerd. Deze volgorde van impregneren, drogen en reduceren wordt in het algemeen drie tot vier keer
20 herhaald. Het BET-oppervlak van het actieve aluminiumoxyde ligt tussen 50 en 250 m²/g Al₂O₃.

Bij afnemen van de aktiviteit kan de katalysator worden geregenereerd, en wel door gedurende meerdere uren, d.w.z. drie tot acht uur calcineren in zuurstof of een zuurstofhoudend gas, bij voorkeur lucht,
25 bij hogere temperaturen van 300 - 600°C, waarna de aldus gecalcineerde katalysator nog meerdere uren, d.w.z. 3 - 8 uur bij eveneens verhoogde temperatuur van 200 - 300°C met waterstof wordt behandeld. De op deze wijze geregenereerde katalysator heeft nog een aktiviteit van 90 tot bijna 100% van de uitgangsaktiviteit. De na het regenereren bereikte
30 aktiviteit hangt enerzijds van de grootte van de voorafgaande afname van de katalysatoraktiviteit af, verder bovendien van de lengte en temperatuur van de calcinerings- en reductiebehandeling.

Een voorkeursmethode voor het bereiden van de iridiumkatalysator is als volgt:

Men mengt 10 g γ - Al_2O_3 pellets (oppervlak $97 \text{ m}^2/\text{g}$, stortgewicht $0,495 \text{ kg/l}$) met een iridiumoplossing, die op de volgende wijze wordt bereid:

men mengt 13,02 g hexachlooriridium(IV)zuur-hexahydraat:

- 5 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
met 38,4 gew.% Ir, d.w.z. ongeveer 5 g iridium,
met 2 cm^3 geconcentreerd HCl (37 gew.%) en brengt de gehele oplossing
met water op 48 cm^3 . De oplossing wordt in 8 porties van 6 cm^3 toegepast.

- Na elke drenkwerking worden de pellets in een droogkast gedurende
10 ongeveer 20 minuten op 105°C voorgedroogd en vervolgens gedurende 2 uur
op 200°C in een stikstofstroom gedroogd, opnieuw met 6 cm^3 oplossing
gedrenkt, wederom onder dezelfde omstandigheden gedroogd en vervolgens
gedurende 2 uur op 250°C aan een gasstroom van zuivere waterstof (zonder
vocht) blootgesteld. Dit proces wordt ten minste drie tot vier keer
15 herhaald. De katalysator kan direkt in deze vorm worden toegepast.

Voor het regenereren van de in aktiviteit afgenomen katalysator
wordt het calcineren bij voorkeur gedurende 5 uur op 500°C en de daarop-
volgende reductie op 260°C uitgevoerd en in het laatste geval 10 l water-
stof/uur en g van de katalysator over de katalysator geleid.

- 20 Het na de omzetting verkregen, thans ammoniak bevattende gas wordt
op bekende wijze op zijn ammoniakgehalte onderzocht. Alle hiervoor be-
kende fyysische meetmethoden komen in aanmerking, zieACHEMA-jaarboek
1979.

- Wanneer in het te onderzoeken gas naast cyaanwaterstof reeds tege-
25 lijkertijd ammoniak aanwezig is, moet het ammoniak voor overleiden van
het gas over de iridiumkatalysator tevoren door gebruikelijke methoden,
bijvoorbeeld een zwavelzuurabsorptie, kwantitatief worden verwijderd.

- In plaats van zwavelzuurabsorptie kan ook een ftaalzuuranhydride-
voorfilter worden toegepast. Dit voorfilter is zeer geschikt bij geringe
30 hoeveelheden ammoniak, bijvoorbeeld bij een totale hoeveelheid ammoniak
van $-0,5 \text{ mol}$.

De omzetting van cyaanwaterstof in ammoniak door hydrolyse in
waterig medium respectievelijk door reductieve splitsing is op zichzelf
bekend, zie Gmelin, N-band, 4, blz. 365.

- 35 De hydrolyse van cyaanwaterstof wordt bijvoorbeeld gebruikt bij
de Kjeldahl-methode voor het bepalen van het totale stikstofgehalte.

Een dergelijke werkwijze is echter voor seriegewijze analyses niet geschikt vanwege de te lange tijdsduur en vereist geschoold personeel.

Het was zeer verrassend dat de volgens de uitvinding toe te passen iridiumkatalysator in staat bleek om cyaanwaterstof selektief zonder
5 vorming van storende nevenprodukten kwantitatief in ammoniak om te zetten, waardoor zijn bepaling met moderne fysische meetmethoden mogelijk is geworden.

De uitvinding wordt aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht.

10 Om de selektieve katalysische werkzaamheid van de iridiumkatalysator te kunnen aantonen, wordt een uitgangsgasstroom, die bijvoorbeeld een samenstelling van 22 - 25 mol.% cyaanwaterstof, 3 - 5 mol.% ammoniak, 70 - 75 mol.% waterstof en geringe hoeveelheden stikstof, methaan en
15 koolmonoxyde bevat, bij 1 (zie fig. 1) in twee gelijke gasstromen verdeeld en via leidingen 1a en 1b in de twee parallel geschakelde ovens 2 en 3 geleid. De meting van de hoeveelheden geschiedt in de beide rotameters 4 en 5; de druk wordt in de beide manometers 6 en 7 bepaald. In beide ovens bevindt zich een keramische buis, die in één geval met de te onderzoeken katalysator is gevuld en in het andere geval leeg blijft.
20 Vervolgens wordt zowel het niet omgezette ammoniak in zwavelzuur als het niet omgezette blauwzuur in natronloog bij 8 geabsorbeerd en volgens de gebruikelijke natchemische methoden geanalyseerd. De hoeveelheid van de restgas wordt bij 9 en 10 met gebruikelijke gasklokken gemeten.

Voorbeeld I

25 De op bovenstaand beschreven wijze bereide iridiumkatalysator werd in één van de beide keramische buizen gebracht en zijn ontledende werking in vergelijking tot de lege buis gemeten. De temperatuur bij de ovens bedroeg 400°C. In totaal 99,12% van het in het uitgangsgas aanwezige blauwzuur werd in ammoniak omgezet.

30 Voorbeeld II

Aanaloog aan voorbeeld I doch met een oventemperatuur van 300°C, vond de omzetting van HCN in NH₃ plaats met 99,68%.

Voorbeeld III

Men werkte volgens voorbeeld I, maar met een oventemperatuur van 25°C. De omzetting van HCN in NH_3 werd niet aangetoond.

Voorbeeld IV

- 5 Ook hier werd analoog aan voorbeeld I tewerk gegaan, maar een oventemperatuur van 800°C toegepast. De omzetting van HCN in NH_3 vond plaats met 72,54%.

Voorbeeld V

- 10 De proef werd analoog aan voorbeeld I uitgevoerd, maar met een oventemperatuur van 1000°C. De omzetting van HCN in NH_3 vond plaats met 83,2%.

- De resultaten van de voorbeelden I - V werden in meerdere proeven reeds bepaald en stellen derhalve gemiddelde waarden voor. Bij een stortvolume van de katalysator van 20 cm³ en 100 l reaktiegas per uur
15 bedroeg de ruimtesnelheid 5000 per uur.

Voorbeeld VI

Een na langere bedrijfsduur in werkzaamheid afgenomen katalysator kon op de volgende wijze worden geregenereerd:

- 5 uur op 500°C onder lucht en vervolgens
20 6 uur op 260°C onder waterstof behandelen.

Een op deze wijze geregenereerde katalysator werd bij 400°C getest en daarbij werd een omzetting van blauwzuur in ammoniak van 99,26% vastgesteld.

Voorbeeld VII

- 25 Om bij een analytische bepaling slechts dat gedeelte aan ammoniak vast te stellen, dat door de katalytische ontleding van het blauwzuur is gevormd, moest in een voorfilter eventueel aanwezig ammoniak worden verwijderd. Daartoe was bij grote hoeveelheden ammoniak in het uitgangsgas een wasbewerking met zwavelzuur geschikt. Kleinere hoeveelheden werden daarentegen doelmatiger zoals dit voorbeeld toont, met
30 ftaalzuuranhydride verwijderd.

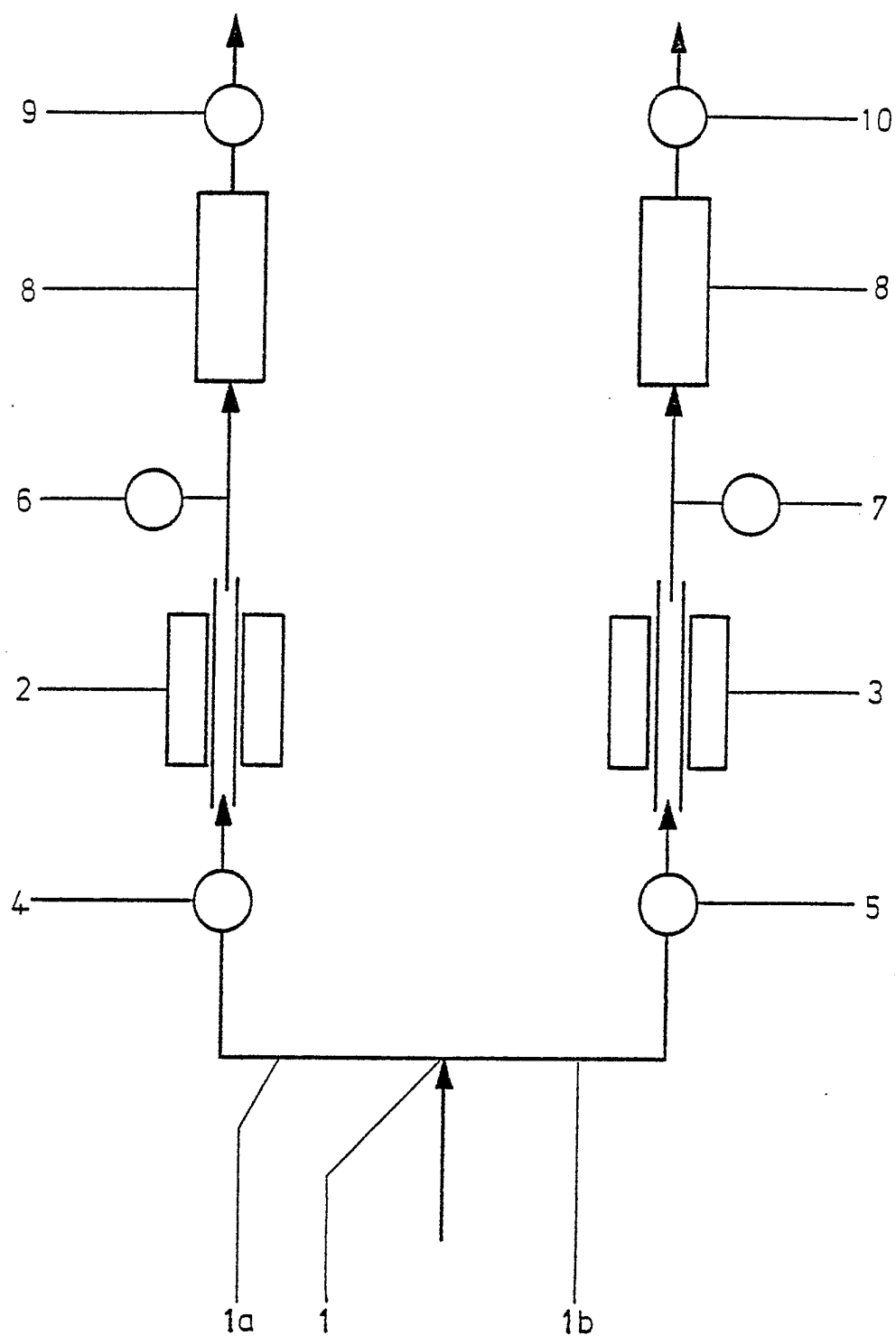
Een gasstroom die behalve blauwzuur, waterstof, methaan als koolwaterstof, zuurstof, stikstof, ook ammoniak in een hoeveelheid van 5 - 1000 dpm bevatte, werd over een voorfilter, bestaande uit een met ftaalzuuranhydride gevulde glasbuis geleid. Daarbij werd het in het gas aanwezige ammoniak volledig geabsorbeerd, terwijl de andere componenten ongestoord door het voorfilter stroomden.

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze voor het analytisch bepalen van cyaanwaterstof, bij voorkeur seriegewijze, in gassen, met het kenmerk, dat men het cyaanwaterstofhoudende gas bij temperaturen van 100 - 600°C, bij voorkeur tussen 200 en 400°C, over een iridiumkatalysator, die door reductie van
5 een hexachlooriridium(IV)zuur op actief aluminiumoxyde is bereid, bij aanwezigheid van een aan de omzetting van het aanwezige cyaanwaterstof in ammoniak ten minste equivalente hoeveelheid waterstof leidt en het afgevoerde, thans een met de oorspronkelijke hoeveelheid cyaanwaterstof overeenkomende hoeveelheid ammoniakbevattend gas aan een gebruikelijke
10 fysische of fysischchemische bepalingsmethode voor ammoniak onderwerpt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een iridiumkatalysator toepast, die door impregneren van actief aluminiumoxyde met een BET-oppervlak van 50 - 250 m²/g aluminiumoxyde, dat in gebruikelijke vorm, bij voorkeur in pellets, aanwezig is, met een
15 waterige oplossing van een hexachlooriridium(IV)zuur bereidt, vervolgens bij 100 - 300°C in een stikstofstroom gedroogd en daarna bij 200 - 300°C in een waterstofstroom gereduceerd wordt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de volgorde van impregneren, drogen en reduceren ten minste drie keer
20 herhaalt.
4. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men een cyaanwaterstofhoudend gas, dat tegelijkertijd ammoniak bevat, voor overleiden over de iridiumkatalysator door passeren van een filter van ftaalzuuranhydride kwantitatief van ammoniak bevrijdt.
- 25 5. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men een cyaanwaterstofhoudend gas, dat tegelijkertijd ammoniak bevat, voor overleiden over de iridiumkatalysator door absorptie van het ammoniak in zwavelzuur kwantitatief van ammoniak bevrijdt.

FIG. 1



800 2884