



325922

325922

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

SOCIETÀ EDISON

sociedad anónima italiana, domiciliada en
Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, relati-
va a:

"METODO PARA LA FABRICACION DE ACIDO CIAN-
HIDRICO"

=====

Inventores: Francesco Albanese y Enrico Padula.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
nº 8266/65 del 14 abril 1965.

325922



MEMORIA DESCRIPTIVA

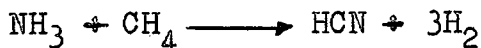
La presente invención se refiere a un método para la fabricación de ácido cianhídrico. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para producir ácido cianhídrico por medio de la reacción, en fase gaseosa y a altas temperaturas, de una mezcla de amoníaco, metano, ni

5. trógeno y oxígeno en presencia de un catalizador tal como platino metálico o sus aleaciones. Más particularmente aún, la presente invención se refiere a unas mejoras relativas

10. al proceso para realizar esta reacción catalítica, combinando los componentes de la mezcla gaseosa en relaciones particulares y por medio del precalentamiento apropiado de dicha mezcla. - - - - -

Es bien conocida la síntesis industrial de HCN a partir de amoníaco, metano y aire, en la cual el calor necesario para la reacción endotérmica:

15.



es proporcionado por la combustión simultánea de oxígeno con metano. En general, el proceso se realiza en presencia de catalizadores, a temperaturas del intervalo de 900 a

20. 1200°C, con grandes cantidades de aire, introduciendo en el reactor la mezcla gaseosa precalentada a la temperatura de aproximadamente 100°C. Los gases que dejan la zona de catá-

325922



lisis contienen no solamente HCN, sino también monóxido de carbono, hidrógeno, vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono, así como el metano y el amoníaco no reaccionados, de tal modo que se obtiene un HCN muy diluído, lo que supone considerables dificultades técnicas durante su separación.-

5.

Las conversiones y los rendimientos de HCN obtenidos con la realización de estos procesos no alcanzan valores de demasiado altos, lo cual, junto con la desventaja de la dilución del HCN obtenido, hace que su empleo no sea demasiado ventajoso. - - - - -

10.

También son bien conocidos procedimientos para la producción de HCN en los cuales unas mezclas gaseosas, tales como amoníaco-aire-hidrocarburos, de composiciones particulares, se precalientan a altas temperaturas y luego se hacen reaccionar en presencia o no de catalizadores. También operando según algunos de estos procedimientos se obtienen bajos rendimientos y conversiones de HCN y/o bajas concentraciones de HCN en los gases de salida. - - - - -

15.

Según otros procedimientos, se requieren temperaturas relativamente altas de precalentamiento, dando lugar a considerables complicaciones tecnológicas tanto debido a que, a fin de evitar la descomposición del amoníaco, este último debe precalentarse por separado a temperaturas inferiores que las de los otros componentes de la mezcla gaseosa, como debido a que se utilizan precalentadores fabricados de materiales caros para evitar la corrosión y el emponzoñamiento consiguiente del catalizador por el material transportado

20.

25.

325922 13 ABR. 1950



por la corriente gaseosa que entra en la reacción. Además, el empleo de una alta temperatura de precalentamiento requiere un control y una regulación muy precisos, por las mismas razones indicadas y también a fin de evitar que la

5. temperatura del catalizador esté indirectamente afectada. -

Por ello, el principal objeto de la presente invención es el proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de HCN; otro objeto de la presente invención es el proporcionar un procedimiento para la producción de HCN a partir de amoníaco, metano, oxígeno y nitrógeno, caracterizado por conversiones y rendimientos altos. - - - - -

10.

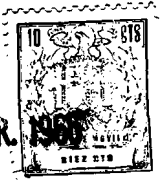
Entre las ventajas obtenidas según el procedimiento para producir HCN, objeto de la presente invención, resulta ser particularmente notable la alta concentración de HCN de los gases producidos, lo que permite un considerable aumento de la capacidad de producción de la instalación (permaneciendo invariado el tamaño de la misma), una reducción del consumo de energía por kg. de ácido cianhídrico producido, así como el obtener, después de la absorción del HCN y del

15. NH₃ no convertido, una mezcla combustible aire/gas de superior potencia calorífica. Aún otra ventaja está proporcionada por el hecho de que el HCN se produce industrialmente, según el procedimiento de la presente invención, en una instalación no demasiado compleja y de funcionamiento fácil. -

20.

Los objetos y ventajas anteriormente mencionados se obtienen por medio de un procedimiento para la producción de HCN, objeto de la presente invención, que consiste en hacer

25.



pasar una mezcla de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno, sobre un catalizador constituido por metales del grupo del platino y aleaciones de los mismos, preferentemente en forma de redes, a una temperatura del intervalo desde 1100° C a 1200°C, sometiendo dicha mezcla gaseosa a un calentamiento preliminar, del intervalo desde 200 a 400°C, caracterizado por partir de una composición correspondiente a las relaciones molares comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - - - -

- 10. $O_2/O_2 + N_2$ desde > 0.21 a 0.35
- $O_2 + N_2/NH_3$ desde 6 a 2
- $O_2 + N_2/CH_4$ desde 6 a 1.6
- CH_4/NH_3 desde 1.3 a 1.0

En efecto, se ha hallado sorprendentemente que cuando una mezcla gaseosa de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno, con una composición comprendida dentro del intervalo definido anteriormente se precalienta dentro del intervalo de temperaturas anteriormente mencionado, se obtienen conversiones y rendimientos muy altos en HCN y además concentraciones muy altas de HCN en los gases producidos, sin desventajas particulares de naturaleza tecnológica. - - - - -

El intervalo de temperatura preferido al que se calienta la mezcla gaseosa a fin de obtener los mejores rendimientos y concentraciones de HCN está comprendido entre 300 y 380°C. - - - - -

Las composiciones de mezclas gaseosas particularmente útiles, según la presente invención, resultan estar compren-



didas en el intervalo definido por las relaciones molares siguientes: - - - - -

- 5. $O_2/O_2 + N_2$ desde 0.25 a 0.30
- $O_2 + N_2/NH_3$ desde 4.5 a 3
- $O_2 + N_2/CH_4$ desde 4.5 a 2.6
- CH_4/NH_3 desde 1.25 a 1.05

Con respecto al catalizador, se han obtenido resultados particularmente buenos operando en presencia de redes de platino y sus aleaciones, por ejemplo redes de aleaciones de platino-rodio.

- 10. Según lo reivindicado en otra solicitud de patente del mismo solicitante, se obtienen excelentes conversiones y rendimientos de HCN, así como concentraciones muy altas de HCN en los gases producidos, haciendo reaccionar una mezcla de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno de una composición determinada a altas temperaturas sobre redes fabricadas, básicamente, de metales del grupo del platino y sus aleaciones, particularmente de platino y sus aleaciones. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse resultados igualmente buenos ó incluso mejores, haciendo variar la composición de la mezcla y precalentándola en el intervalo considerado: 200 - 400°C y preferentemente 300 - 380°C. - - - - -
- 15.
- 20.

- 25. El precalentamiento de los gases de reacción, según el procedimiento objeto de la presente invención, está comprendido en el intervalo de temperaturas no demasiado altas, lo que permite realizarlo en una sola fase para toda la mezcla gaseosa, sin complicaciones desventajosas de los precalentamientos separados. En efecto, operando según la presente invención, la descomposición del amoníaco en la fase de precalentamiento tiene lugar en cantidades perfectamente negligibles. Además, las temperaturas no tan altas alcanzadas permiten utilizar precalentadores de material no demasiado caro, por ejemplo de acero inoxidable, por cuanto no
- 30.

325922

13



están demasiado expuestos a la corrosión. - - - - -

5. Por otra parte, la temperatura de precalentamiento de la mezcla gaseosa, según la presente invención, no necesita un control demasiado estricto dado que, como es relativamente baja, sus cambios eventuales no afectan la temperatura de las redes catalíticas. - - - - -

El precalentamiento de la mezcla gaseosa según la presente invención puede realizarse por medio de cualquier sistema apropiado. - - - - -

10. El calor necesario para precalentar la mezcla gaseosa según la presente invención puede obtenerse como calor recuperado del gas combustible, subproducto de la reacción. Así, según la presente invención, es posible obtener altos rendimientos y conversiones de HCN y altas concentraciones del mismo con un equipo simple y no demasiado caro. - - - - -

20. Las relaciones molares $O_2/O_2 + N_2$ requeridas para realizar el procedimiento según la presente invención se obtienen utilizando aire y una cantidad muy pequeña de oxígeno que puede añadirse, con un mínimo de inconvenientes de naturaleza tecnológica, en la tubería de alimentación del aire o de la mezcla que va al reactor. - - - - -

25. El procedimiento para producir HCN, objeto de la presente invención, puede aplicarse industrialmente debido a que permite operar dentro de los intervalos anteriormente descritos de relaciones molares y de temperaturas de precalentamiento, bajo condiciones de la mayor seguridad, por lo que se refiere a la inflamabilidad de la mezcla gaseosa. - -

13 ABR. 1968



325922

En la fig. 1 se ilustra la parte superior de un gráfico ternario experimental, cuyos vértices representan, respectivamente, las mezclas de oxígeno + nitrógeno, el metano y el amoníaco, representando, los puntos situados en los lados del triángulo, las mezclas binarias, y representando, los situados dentro del área del triángulo, las mezclas ternarias. En tal gráfico se consideran mezclas gaseosas con diferentes valores de la relación molar $O_2/O_2 + N_2$. - - - -

Si se consideran mezclas de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno, en las cuales la relación molar $O_2/O_2 + N_2$ es igual a 21% (aire), la línea correspondiente a los puntos de inflamabilidad a temperatura ambiente es la línea "a", que pasa por los puntos A y B; el área definida por debajo de esta línea representa la zona de no inflamabilidad. - -

Dada, por ejemplo, una mezcla de la composición representada por el punto G (comprendido en los intervalos conocidos para la utilización industrial del proceso para la producción de HCN a partir de NH_3 , CH_4 y aire), correspondiente a los porcentajes siguientes en volumen: NH_3 10.7%; CH_4 14%; aire 75.3%, la distancia de este punto a la línea "a" es tal que las variaciones críticas de las velocidades de los regímenes de flujo simple necesarias para llevar las mezclas correspondientes a condiciones de inflamabilidad corresponden a aproximadamente + 37% para el aire, -37% para el metano y -100% para el amoníaco. - - - - -

La línea de los puntos de inflamabilidad correspondiente a las mezclas de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno en las que la relación $O_2/O_2 + N_2$ es igual a 24.5% en volu-

13 ABR. 1968

325922



men, está representada en el gráfico por la línea "b", que pasa por los puntos C y D, a temperatura ambiente y respectivamente, por la línea "c" que pasa por los puntos E y F, a la temperatura de 300°C. - - - - -

- 5. Una mezcla de composición representada por el punto H, comprendido en los intervalos de las relaciones molares reivindicadas según el procedimiento objeto de la presente invención, y a la que se refiere el ejemplo 4 indicado posteriormente, está prácticamente en condiciones de seguridad,
- 10. por lo concerniente a la inflamabilidad, similares a las del punto G considerado anteriormente; en particular, empleando la mezcla gaseosa anteriormente mencionada, las variaciones críticas de los regímenes de flujo simples necesarias para alcanzar las condiciones de inflamabilidad corresponden, cuando se utiliza metano, amoníaco, aire y oxígeno puro, a aproximadamente los siguientes valores: + 41% para el aire enriquecido, -42% para metano, -95% para amoníaco y + 170% para oxígeno. - - - - -
- 15.

- 20. Resulta así que las ventajas obtenidas por el procedimiento para producir HCN, objeto de la presente invención, en particular los altos rendimientos y conversiones y las altas concentraciones de HCN, se realizan en condiciones de seguridad no inferiores a las de los procesos conocidos, que no proporcionan las mismas ventajas, haciendo así altamente
- 25. valioso el procedimiento anteriormente descrito desde el punto de vista de su aplicación industrial. - - - - -

325922

13 ABR. 1966



Además, la seguridad del procedimiento para la producción de HCN, objeto de la presente invención, está garantizada por el hecho de que el procedimiento se realiza preferentemente con velocidades lineales de los gases sobre las

5. redes catalíticas iguales o superiores a 2.5 m/seg, muy superiores, por ello, que el régimen de propagación de la llama de las mezclas gaseosas consideradas. - - - - -

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar mejor la presente invención: - - - - -

10. Se convirtieron en HCN, en presencia de ocho redes constituidas por 90% en peso de platino y 10% de rodio, que tenían una trama correspondiente a 80 mallas, y un grosor de hilo de 0.003 pulgadas (aproximadamente, 0.08 mm), seis mezclas gaseosas que contenían NH₃, CH₄, aire y oxígeno. La

15. velocidad lineal de los gases en el reactor era de 2.7 m/seg y la temperatura del catalizador era de 1120-1150°C. - - -

Las temperaturas de calentamiento y las composiciones de las mezclas gaseosas se indican en la tabla siguiente, junto con los valores de las conversiones, rendimientos y

20. concentraciones de HCN obtenidos en los distintos ensayos.-

Nº de ensayo	Temperatura pre calentamiento	Porcentaje de gases en la mezcla de alimentación en % volumen				Relación de los regímenes de flujo de gases en volumen				HCN en los gases de salida	Conversión de NH ₃ en HCN	Rendimiento sobre el NH ₃ convertido
		N ₂	NH ₃	CH ₄	O ₂	$\frac{O_2}{O_2+N_2}$	$\frac{O_2+N_2}{NH_3}$	$\frac{O_2+N_2}{CH_4}$	$\frac{CH_4}{NH_3}$			
1	110	59.5	10.7	14	15.8	0.21	7	5.4	1.3	7.5	68	80
2	110	54.0	12.4	16	17.6	0.245	5.78	4.47	1.3	9.2	70	82
3	300	57.0	13	15	15	0.21	5.5	4.80	1.15	9.9	71	83
4	300	49.8	16	18	16.2	0.245	4.12	3.66	1.13	12.8	73.5	85.5
5	300	50.6	16	17	16.4	0.245	4.18	3.94	1.06	13.1	75	91
6	300	46.8	16	19.1	18.1	0.28	4.05	3.40	1.19	13.4	76	92

13 ABR. 1963



325922

325922₁₃



5. Como puede verse, los ensayos correspondientes a los ejemplos 4, 5 y 6 realizados según el procedimiento de la presente invención, dan conversiones y rendimientos mayores, así como concentraciones mayores de HCN que los obtenidos en los ensayos correspondientes al ejemplo 1, según la técnica conocida. - - - - -

10. Los resultados obtenidos por los ensayos correspondientes a los ejemplos 2 y 3 donde se utilizaron condiciones de precalentamiento clásicas (110°C) para composiciones de mezclas del intervalo reivindicado por la presente invención y, respectivamente, mezclas de composición conocida precalentadas a aproximadamente 300°C, dan mejores resultados que los obtenidos por el ensayo correspondiente al ejemplo 1, pero inferiores a los de los ensayos realizados completamente según lo reivindicado en la presente invención, tanto con respecto a las conversiones y los rendimientos como con respecto a las concentraciones de HCN de los gases producidos. - - - - -

20. Se sobreentiende, desde luego, que en vez de metano pueden utilizarse mezclas gaseosas que contengan por lo menos 90% de CH₄, y, en particular, gas natural. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Método para la fabricación de ácido cianhídrico, caracterizado porque se realiza por medio de la reacción de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno, en presencia de un catalizador constituido por redes de platino o sus aleaciones, a una temperatura del intervalo de 1100 a 1200°C,

325922



partiendo de una mezcla gaseosa, de composición correspondiente a las relaciones molares comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - - - -

- 5. $O_2/O_2 + N_2$ desde > 0.21 a 0.35
- $O_2 + N_2/NH_3$ desde 6 a 2
- $O_2 + N_2/CH_4$ desde 6 a 1.6
- CH_4/NH_3 desde 1.3 a $1.0,$

10. y sometiendo dicha mezcla gaseosa, antes de que entre en el reactor, a un precalentamiento comprendido en el intervalo desde 200 a $400^{\circ}C.$ - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas relaciones molares están comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - - - -

- 15. $O_2/O_2 + N_2$ desde 0.25 a 0.30
- $O_2 + N_2/NH_3$ desde 4.5 a 3
- $O_2 + N_2/CH_4$ desde 4.5 a 2.6
- CH_4/NH_3 desde 1.25 a 1.05

20. 3.- Método según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de precalentamiento está comprendida en el intervalo desde 300 a $380^{\circ}C.$ - - - - -

4.- "METODO PARA LA FABRICACION DE ACIDO CIANHIDRICO".-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre-

-14

325922 13



sente invención, que consta de catorce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 13 ABR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell

325922

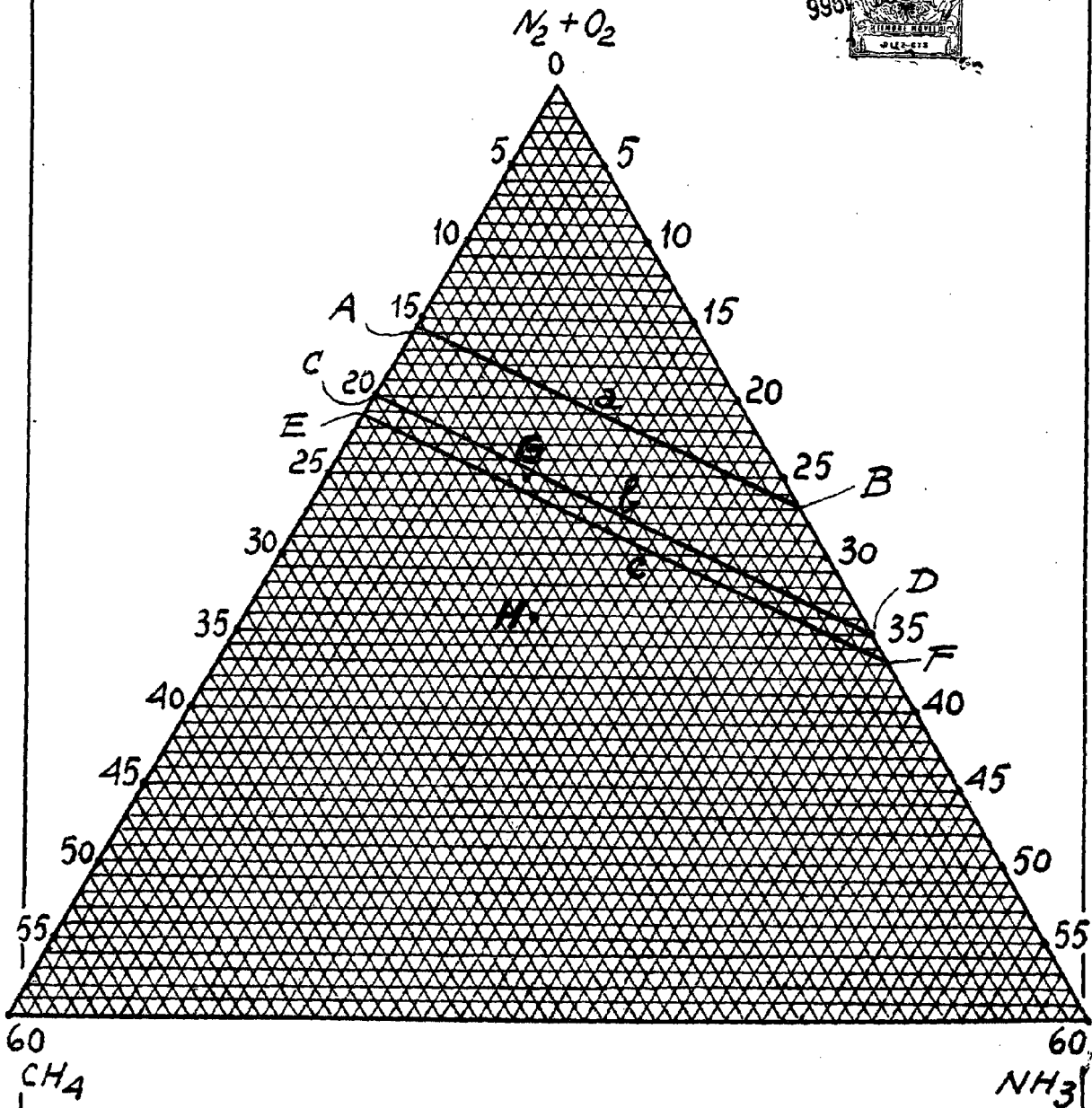


FIG. 1

BARCELONA, 13 ABR. 1966

M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: J. Carbonari