

EX-I  
14353



3259 24 13 ABR. 1966

325924

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:

SOCIETA EDISON

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO  
CIANHIDRICO"

=====

Inventores: Francesco Albanese, Enrico Padula  
y Massimo Principi.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia  
nº 8265/65 del 14 abril 1965.

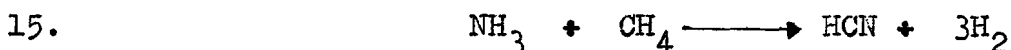


325924

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 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, nitrógeno 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 en el proceso para realizar esta reacción catalítica, cuando se utilizan relaciones particulares de los componentes de la mezcla gaseosa. - -

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: - - - - -



es proporcionado por la combustión simultánea del oxígeno con metano. En general, el proceso se realiza en presencia de catalizadores, a temperaturas del orden desde 900 a 1200°C, con grandes cantidades de aire. Los gases que dejan la zona de catálisis no contienen 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 modo que el HCN resulta estar muy diluído, lo que supone considerables dificultades técnicas durante las fases

325924

13 ABR. 1966



de su separación. - - - - -

Se hallan dificultades similares cuando se opera, según alguno de los procesos conocidos, con muy grandes cantidades de metano en comparación con la cantidad de amoníaco.

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

10. Según otros procedimientos conocidos, los gases de reacción se someten a un calentamiento preliminar a alta temperatura, que permite, en algunos casos, trabajar en presencia de cantidades de aire relativamente pequeñas, por lo que se obtienen concentraciones superiores de HCN en

15. los gases de salida. Sin embargo, la realización de una fase de precalentamiento a altas temperaturas supone una considerable complicación. En efecto, la utilización de precalentadores que operan a altas temperaturas resulta más bien pesada, y, además, la temperatura relativamente baja de des-

20. composición del amoníaco requiere que éste se precaliente por separado, lo que complica adicionalmente la tecnología del proceso. - - - - -

25. 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, ca-

325924

13 ABR. 1968



racterizado por conversiones y rendimientos altos. - - - - -

Entre las ventajas obtenidas por el procedimiento para producir ácido cianhídrico, objeto de la presente invención, resulta ser particularmente notable la alta concentración de HCN de los gases que salen del reactor, lo que permite un notable 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 HCN producido, así como el obtener, después de la absorción del HCN y del amoníaco no reaccionado, una mezcla combustible aire/gas de superior potencia calorífica. - - - - -

5.

10.

Esta ventaja, unida con la de los altos rendimientos y conversiones, hace particularmente interesante el procedimiento anteriormente descrito, desde el punto de vista industrial. - - - - -

15.

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. - - - - -

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 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, operando con una mezcla gaseosa que tiene

20.

25.

325924

13 ABR 1965



una composición correspondiente a las relaciones molares comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - - - -

- 5.  $O_2/O_2 + N_2 > 0.21$  a 0.40
- $O_2 + N_2/NH_3$  desde 6.8 a 2
- $O_2 + N_2/CH_4$  desde 6.5 a 1.55
- $CH_4/NH_3$  desde 1.4 a 1.05

10. En efecto, se ha hallado sorprendentemente que, incluso operando con cantidades no demasiado grandes de oxígeno y/o de metano con respecto al amoníaco, cuando una mezcla de oxígeno y nitrógeno, en la cual la relación  $O_2/O_2 + N_2$  tiene un valor superior que el del aire, se utiliza junto con amoníaco y metano convenientemente mezclado con los mismos en una composición comprendida entre el intervalo definido anteriormente, es posible obtener no sólo una concentración muy alta de HCN en los gases de salida, sino también un aumento considerable de las conversiones y de los rendimientos. - - - - -

20. Todas las composiciones comprendidas en los intervalos anteriormente mencionados pueden utilizarse para obtener buenos rendimientos y conversiones y altas concentraciones de HCN en los gases de salida. Se obtienen resultados particularmente buenos operando en el intervalo definido por las relaciones molares siguientes: - - - - -

- 25.  $O_2/O_2 + N_2$  desde 0.270 a 0.317

O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> desde 4.8 a 3.65

O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> desde 4.55 a 2.80

CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> desde 1.3 a 1.1

13 ABR. 1961



5. 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. El procedimiento para producir HCN según la presente invención puede realizarse con los menores inconvenientes de naturaleza tecnológica añadiendo, en la tubería de alimentación del aire o de la mezcla que va al reactor, una pequeña cantidad de oxígeno puro (8-10 % en volumen con respecto a la mezcla total). Además, puede aplicarse industrialmente debido a que permite operar dentro de los intervalos anteriormente descritos de relaciones molares, bajo condiciones de la mayor seguridad, por lo que se refiere a la inflamabilidad de la mezcla gaseosa. - - - - -

20. En la fig. 1 se ilustra la parte superior de un gráfico ternario experimental, cuyos vértices representan, respectivamente, la mezcla 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<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. - - - - -

30. Si se considera la mezcla de amoníaco, metano y nitrógeno y oxígeno, en la cual la relación molar O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> es igual a 21% (aire), la línea correspondiente a los puntos de inflamabilidad a temperaturas 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. - - - - -



5. Dada, por ejemplo, una mezcla de la composición representada por el punto 1 (comprendido en los intervalos conocidos para la utilización industrial del proceso para la producción de HCN a partir de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  y aire), correspondiente a los porcentajes siguientes en volumen:  $\text{NH}_3$  10.7 %;  $\text{CH}_4$  14 %; aire 75.3 %, la distancia de este punto a la línea "a" es tal que las variaciones críticas de los flujos de masa simple necesarios 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. - - - - -

15. Las líneas de los puntos de inflamabilidad correspondientes a las mezclas de amoníaco, metano, nitrógeno y oxígeno, en las que la relación  $\text{O}_2/\text{O}_2 + \text{N}_2$  es igual respectivamente a 24.5 %, a 30% y a 40% en volumen, están representadas en el gráfico por las líneas b, c y d, que pasan por los puntos C y D, E y F, y G y H. Las mezclas de composiciones representadas por los puntos 2, 3, 3', 3'', 4 que quedan en los intervalos objeto de las reivindicaciones de la presente invención y a las que se refieren los ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 indicados posteriormente, están prácticamente en condiciones de seguridad, por lo concerniente a la inflamabilidad, similares a las del punto 1 considerado anteriormente. - - - - -

25. En particular, trabajando con una mezcla de la composición representada por el punto 3 ( $\text{NH}_3$  16.1% ;  $\text{CH}_4$  21 %;  $\text{O}_2$  18.8 % ;  $\text{N}_2$  44.1 %), las variaciones críticas de los flujos de masa simple necesarias para alcanzar las



condiciones de explosión, cuando se utiliza metano, amoníaco, aire y oxígeno puro, corresponden a aproximadamente los valores siguientes: + 40 % para aire enriquecido, -41 % para metano, -94 % para amoníaco y + 90 % para oxígeno puro. - -

5. Resulta así que las ventajas obtenidas por el procedimiento para producir HCN, objeto de la presente invención, en particular los altos rendimiento 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 valioso el procedimiento descrito desde el punto de vista de su aplicación industrial. - - - - -

15. 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 redes de catálisis, iguales o superiores a 2.5 m/seg., muy superiores, por ello, que la velocidad de propagación de la llama de las mezclas gaseosas consideradas. - - - - -

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

25. Se convirtieron en HCN, en presencia de ocho redes constituidas por 90 % en peso de platino y 10 % de rodio, que tenían la trama correspondiente a 80 mallas, y un grosor de hilo de 0.003 pulgadas (aproximadamente, 0.08 mm), siete mezclas gaseosas que contenían NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, aire y O<sub>2</sub>. - -

La temperatura de alimentación de los gases al reactor era de 110°C, la del catalizador era de 1120-1150°C.



La velocidad lineal de los gases sobre las redes era de 2.7 m/seg. - - - - -

Se obtuvieron los siguientes resultados: - - - - -

Nº de ensayo	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 % en peso	Conversión de NH <sub>3</sub> en HCN %	Rendimiento sobre el NH <sub>3</sub> convertido %
	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	$\frac{O_2}{O_2+N_2}$	$\frac{O_2+N_2}{NH_3}$	$\frac{O_2+N_2}{CH_4}$	$\frac{CH_4}{NH_3}$			
1	59.5	10.7	14	15.8	0.21	7	5.4	1.3	7.5	68	80
2	54.0	12.4	16.0	17.6	0.245	5.78	4.47	1.3	9.2	70	82
3	44.1	16.1	21	18.8	0.30	3.9	3	1.3	12.6	70	82
4	44.6	16.2	20.2	19	0.30	3.9	3.15	1.25	13.0	72	85
5	45.0	16.3	19.5	19.2	0.30	3.9	3.25	1.2	13.8	76	91
6	45.6	16.3	18.7	19.5	0.30	4.0	3.5	1.15	13.5	75	92
7	29.4	22.0	29.0	19.6	0.40	2.23	1.69	1.32	17.1	65	75

325924

13 ABR. 1966



Como puede verse, los ensayos correspondientes a los ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6, cuyas composiciones de mezcla forman parte de la presente invención, proporcionan mayores conversiones y rendimientos, así como concentraciones mucho mayores de HCN que los obtenidos en los ensayos correspondientes al ejemplo 1, en el que el proceso se realizó con mezclas de composición clásica. - - - - -

5.

Se sobreentiende que en vez de metano pueden utilizarse mezclas gaseosas que contengan por lo menos 90% de CH<sub>4</sub>, en particular gas natural. - - - - -

10.

N O T A

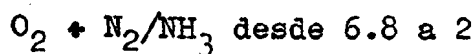
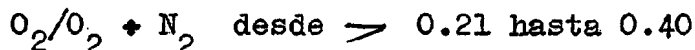
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

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

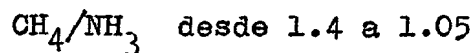
15.

1.- Procedimiento para la producción 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, partiendo de una mezcla gaseosa, de composición correspondiente a las relaciones molares comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - - - -

20.



25.





2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de gases de reacción tiene una composición correspondiente a las relaciones molares comprendidas en el intervalo definido por los valores siguientes: - - -

5.

$O_2/O_2 + N_2$  desde 0.270 a 0.317

$O_2 + N_2/NH_3$  desde 4.8 a 3.65

$O_2 + N_2/CH_4$  desde 4.55 a 2.80

$CH_4/NH_3$  desde 1.3 a 1.1

10.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO CIANHIDRICO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 13 ABR. 1966

A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell

325924

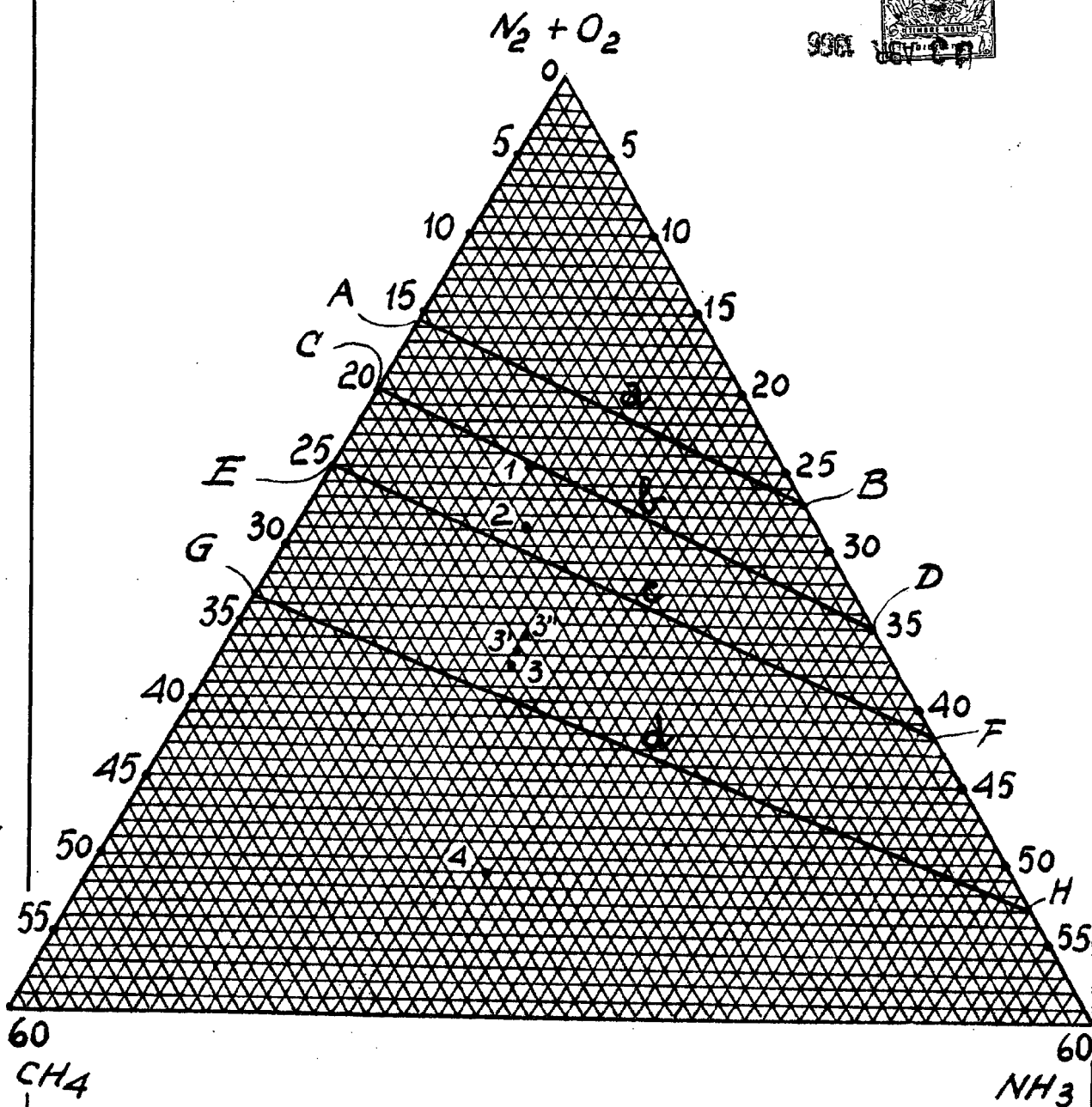


FIG. 1

BARCELONA, 13 ABR. 1966

F. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell