

409484



409484

Inv. Cl. <u>Co 1 C</u>

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ÁCIDO CIANHÍDRICO", a favor de la firma canadiense GULF OIL CANADÁ LIMITED, domiciliado en "800 Bay Street", TORONTO (5) - ONTARIO, CANADÁ

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido cianhídrico, partiendo de amoníaco, en un aparato de lecho fluidificado, calentado por el paso de electricidad a través del lecho fluidificado.

5. Se ha investigado a fondo la producción de ácido cianhídrico, partiendo de amoníaco e hidrocarburos gaseosos. La descomposición de ambos reactivos, a las temperaturas necesarias para sostener la reacción, las cantidades de subproductos inútiles formados por la reacción, la necesidad aparente de emplear catalizadores costosos que se envenenan fácilmente, por ejemplo de platino, y la di-
- 10.

409484



ficultad que entraña el proveer un apastecimiento rápido de calor, a los gases bajo reacción, a las temperaturas sumamente altas, son unos cuantos de los numerosos problemas que han impedido la aplicación comercial de esta reacción.

5. El objeto principal de esta invención es el de realizar la reacción de amoníaco y gas de hidrocarburo, en un lecho fluidificado de partículas de carbón, para formar ácido cianhídrico. Es un objeto adicional, de esta invención, hacer reaccionar gas de amoníaco con las partículas de carbón, para formar ácido cianhídrico, simultáneamente con la reacción antedicha. Otros objetos de esta invención resultarán evidentes por la descripción que sigue.

10. A través de toda esta especificación, el gas de hidrocarburo citado incluye gases de hidrocarburos como el metano, el etano, el propano, el butano, el etileno, el propileno y mezclas de los mismos, por ejemplo gas natural. También pueden emplearse hidrocarburos superiores.

15. Se ha observado que puede generarse suficiente calor con pasar una corriente eléctrica a través de un lecho fluidificado de partículas conductivas de carbón, para suministrar el calor endotérmico de reacción, necesario para formar ácido cianhídrico, al hacerse reaccionar amoníaco con hidrocarburos gaseosos o con partículas de carbón, formativos del lecho, o bien con ambos simultáneamente. Así, con pasar una corriente eléctrica a través de un lecho fluidificado del tipo aludido, es posible obtener las requeridas temperaturas muy altas y controlar dichas temperaturas dentro de una escala estrecha y bastante constante. La invención consiste, por lo tanto, en un procedimiento para preparar ácido cianhídrico, el cual comprende mantener un lecho de partículas de carbón eléctricamente conductivo, en estado fluidificado, con pa-
- 20.
- 25.
- 30.

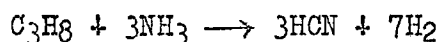
409484



5. sar hacia arriba, a través de dicho lecho, una corriente de gas entrante comprendiendo amoníaco; pasar una corriente eléctrica, a través de dicho lecho fluidificado, con fuerza suficiente para mantener el lecho a una temperatura elevada suficiente para mantener la reacción para formar ácido cianhídrico; y recuperar ácido cianhídrico del gas saliente, despedido por el lecho fluidificado.

10. El coque es particularmente apropiado para usarse en la formación del lecho fluidificado, por razón de su buena conductividad eléctrica. Preferentemente se emplea coque de petróleo fluido, calcinado por calentamiento para expulsar materia volátil y aumentar su conductividad. El coque fluido, de petróleo, es el subproducto de procedimientos de fraccionamiento de petróleo, en un lecho fluidificado, y puede obtenerse en forma de partículas, lo cual lo adapta fácilmente para usarse en el procedimiento de la presente invención.

15. Se observará que, con hacer reaccionar amoníaco con hidrocarburo gaseoso en una suspensión diluida o lecho fluidificado denso de partículas de carbón, calentado por el paso de electricidad, puede hacerse uso simultáneo de dos reacciones de formación de ácido cianhídrico. Usándose, por ejemplo, propano como el hidrocarburo, las ecuaciones para las reacciones son



y



30. En el procedimiento de esta invención, la reacción de amoníaco con hidrocarburo es la más importante, pero, por razón de la reacción de amoníaco con carbón, puede hacerse reaccionar más amoníaco que el equivalente estequiométrico de una cantidad dada de gas de hidrocarburo. Para aprovechar esto, la proporción de



409484

amoníaco a gas de hidrocarburo, por hacerse reaccionar, puede ajustarse para dejar un margen para la contribución del lecho de carbón. Por ejemplo, siendo metano el hidrocarburo, se han usado con éxito proporciones de amoníaco:metano tan altas así como de

5. 5:3; y siendo propano el hidrocarburo, se han usado con éxito proporciones de amoníaco:propano tan altas así como de 5:1. Sin embargo, las proporciones estequiométricas son eminentemente satisfactorias y el procedimiento también puede llevarse a cabo, con éxito, utilizándose proporciones de amoníaco a un inferiores al

10. equivalente estequiométrico del gas de hidrocarburo sometido a la reacción.

Ambas reacciones, mencionadas en lo que antecede, son altamente endotérmicas y requieren temperaturas altas para lograr regímenes practicables de reacción. A temperaturas tales, el amoníaco, los hidrocarburos y el ácido cianhídrico tienden a descomponerse. Sin embargo, dentro de la escala de temperaturas, fáciles de lograr y utilizadas en el procedimiento de esta invención, las temperaturas más altas proveen rendimientos más altos en ácido cianhídrico, manteniéndose substancialmente constantes las demás

15. condiciones de la reacción. Son temperaturas convenientes, por ejemplo, las abarcadas entre 1300°C. y 1600°C.

Otras condiciones de la reacción incluyen, por ejemplo, la proporción de reactivos, el tiempo de contacto entre los reactivos gaseosos y las partículas calentadas de carbón, y la presencia de promovedores para la reacción, en el gas reactivo. Es

25. importante el régimen de flujo del gas, a través del lecho, por ser un factor principal que gobierna el tiempo de contacto. Siendo substancialmente constantes las demás condiciones de la reacción, se prefieren tiempos cortos de contacto, que provean una

30. conversión adecuada del amoníaco, de modo de lograr rendimientos

409484



- altos en ácidos cianhídrico, en lugar de tiempos largos de contacto que den una conversión equivalente del amoníaco; esto se debe, primordialmente, al hecho de que el ácido cianhídrico, lo mismo que los hidrocarburos y el amoníaco, es inestable, con respecto a sus elementos, a las temperaturas elevadas en el lecho fluido. Los tiempos cortos y efectivos de contacto pueden ser menores de un segundo, por ejemplo entre 0.5 y 0.1 de un segundo. Sin embargo, los tiempos de contacto más largos o más cortos que esté, pueden ser eficaces también.
- 5.
10. La reacción entre amoníaco e hidrocarburos catalizados por catalizadores conteniendo alúmina, se ha promovido con compuestos de azufre volátiles, por ejemplo H_2S y CS_2 . véase "Chem. Abs tr." 50, 16,049 (1956) . En la práctica de la presente invención, en la cual no se emplea ningún catalizador sólido, se ha observado que el CS_2 promueve la reacción entre el amoníaco y el carbón, ilustrándose esta promoción en los Ejemplos en la presente. Puesto que la reacción de amoníaco con carbón está presente a través de todo el procedimiento de esta invención, el procedimiento en total se promueve, así, mediante la presencia del compuesto de azufre volátil. También se ha observado que el coque de petróleo fluido, que todavía contiene proporciones relativamente altas de compuestos de azufre, los cuales se volatilizan bajo las condiciones que rigen en el procedimiento de esta invención, produce rendimientos más altos que los obtenidos con coque del cual se haya eliminado la mayor parte de, o durante, su uso en el procedimiento.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplos

- Los siguientes ejemplos ilustran varias realizaciones específicas de la invención. Se llevaron a cabo en un aparato de laboratorio, de pequeña escala, consistente en un reactor cilíndrico
- 30.

409484



- hecho de vidrio resistente a temperaturas altas, con las tomas y salidas requeridas y dotado el equipo auxiliar requerido, de alimentación, recolección y analítico, para medir los reactivos y los productos. El reactor, montado verticalmente, era de una
5. longitud aproximadamente de 38 cm. y de un diámetro interno de 34 mm. El extremo superior y el fondo estaban cerrados con tapones de hule. El gas reactivo entraba al reactor por un tubo de toma, a través del tapón del fondo, y se distribuía al través de la sección transversa del reactor mediante un disco difusor, de
10. carbón poroso. Sobre el disco poroso estaba sustentada una capa de unos 4 cm. de grueso, de coque de petróleo fluido, sub-producto de un procedimiento de fraccionamiento de petróleo en un lecho fluidificado. El coque se calcinó preliminarmente y se tamizó para eliminar las partículas retenidas sobre una tela metálica de
15. malla estándar estadounidense No. 14.

- Un pozo de termocople y dos electrodos de grafito, de 6 mm. en diámetro, pasaban a través del tapón del extremo superior y penetaban en el lecho de partículas de coque. Los electronos estaban montados en paralelo y estaban espaciados aproximadamente a
20. 10 mm. Una línea de salida, a través del tapón al extremo superior, conducía los gases de producto al aparato de recuperación y análisis. Los electrados estaban conectados con una fuente de corriente alterna de 220 voltios, a través de un auto-transformador variable. Se midieron y ajustaron la corriente y el voltaje, aplicados a los electrodos, para proveer fuerza suficiente para mantener el lecho de partículas de coque, a la temperatura requerida, durante la reacción. La temperatura, en el lecho de partículas de coque, se midió a una precisión de 50°C., con un termocople dotado de elementos de platino vs. platinorodio, dentro del pozo de
25. termocople.
- 30.

409484



- Se encontraron adecuadas corrientes de 10 a 15 amperios, a voltajes de 240 a 280 voltios, para mantener el lecho fluidificado a la temperatura elevada deseada, para estos ejemplos. Estando el lecho fluidificado a la temperatura deseada, se llevaron
5. a cabo los ejemplos con pasar el gas reactivo a través de una bomba calibrada de desplazamiento positivo, por un medidor de flujo y dentro de la toma al fondo del reactor, al régimen deseado. La reacción se realizó conforme los gases fluían a través del lecho fluidificado, y se midieron y analizaron los gases de productos, salientes del lecho fluidificado.
 10. A fin de analizar los gases de producto, una muestra medida de los mismos (254 ml) se recogió sobre mercurio en un portamuestra, durante la medición, descrita subsecuentemente, del régimen de producción de gas. La muestra recogida se pasó por un dispositivo de burbujeo conteniendo una solución acuosa de H_2SO_4 al 5%, que absorbió el amoníaco y parte del ácido cianhídrico (HCN), en la muestra; y luego se pasó a través de dos dispositivos de burbujeo, en serie, conteniendo una solución acuosa de NaOH al 5%, que absorbió el HCN restante en la muestra. Las soluciones, obtenidas de los dispositivos de burbujeo, se combinaron y analizaron
 15. para determinar el contenido en amoníaco, por el método de Kjeldahl, y para determinar el contenido en HCN por un método descrito por Kolthoff y Furman en "Volumetric Analysis", Vol. II, página 404 (edición de 1929). De acuerdo con el método, la muestra se acidifica con H_3PO_4 y se trata con agua de bromo en exceso, para formar cianuro de bromo; el exceso de bromo se elimina con fenol, luego el cianuro de bromo se descompone con yoduro de potasio, y el yodo liberado se titula con tiosulfato sódico. A base de estos análisis se calcularon las proporciones relativas de amoníaco, de
 20. HCN y de gas residual, en los gases de producto.
 - 25.
 - 30.

409484

9 DIC



- Para medir el régimen de producción de los gases de producto, los gases, procedentes del reactor, se dirigieron, por un intervalo medido de tiempo (10 minutos) a través de una serie de tres dispositivos de burbujeo conteniendo H_2SO_4 acuoso al 5% y NaOH acuoso al 5%, en solución, para absorber amoníaco y HCN, como se hizo en los análisis, y el gas residual se pasó por un ensayímetro mojado. El régimen de producción, del gas residual, se calculó a base de la lectura del medidor, se corrigió en relación con la muestra usada para el análisis, y, mediante el análisis previamente determinado, de los gases de producto, se calcularon los regímenes de producción de HCN y de los gases de producto en total, y el régimen de recuperación de amoníaco. A base de estos regímenes se calcularon el rendimiento en HCN, a base del amoníaco alimentado a la reacción, la conversión de amoníaco y el rendimiento en HCN, basado en el amoníaco convertido. Los flujos de gas, medidos en éstos y en los demás ejemplos, en esta especificación, se midieron a $25^{\circ}C$. y a presión atmosférica.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la siguiente Tabla I se reportan los resultados correspondientes a los ejemplos 1 y 2, en los cuales se usó amoníaco como el único gas reactivo, para la fluidificación y reacción con carbón, a una temperatura de $1500^{\circ}C$. La Tabla reporta, en la columna 1, el régimen de alimentación de amoníaco al reactor, en litros por intervalo de 10 minutos; en las columnas 2 y 3, los porcentajes de HCN y de amoníaco en los gases de producto; en la columna 4, el régimen de flujo de gas residual (gas de producto, con HCN y amoníaco eliminados) en litros por intervalo de 10 minutos; en la columna 5, el rendimiento en HCN, basado en el amoníaco alimentado durante la reacción; en la columna 6, la conversión de amoníaco, es decir el porcentaje de la carga de amoníaco que no es recuperable como amoníaco, en el gas de producto; y, en la co-
- 20.
- 25.
- 30.

409484



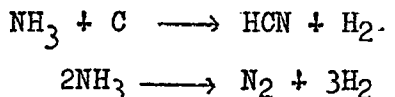
luma 7, el rendimiento en HCN, basado en el amoníaco convertido.

La tabla I también incluye los resultados de los ejemplos 3 al 5 inclusive, los cuales se llevaron a cabo de la misma manera y a la misma temperatura, que los Ejemplos anteriores, excepto

5. que el amoníaco, en cada uno de estos Ejemplos, se aumentó por inclusión de un 0.5%, un 1% y un 2%, por volumen, respectivamente de disulfuro de carbono (CS₂) vaporizado. Por los resultados puede verse que la presencia del CS₂ ha aumentado el rendimiento en HCN.

10. Adicionalmente a las cifras de rendimientos, basadas en los volúmenes de gas medidos, también es posible calcular el rendimiento en HCN, sólo a base del análisis del gas de producto, con asumir que son constantes los regímenes de flujo del gas y que las únicas reacciones, que se realizan, son las representadas por las

15. ecuaciones:



En la siguiente Tabla II, se dan las cifras de rendimiento correspondientes a los Ejemplos 1 al 5, calculadas bajo esta base

20. se teórica. Se notará que los rendimientos, calculados bajo esta base, concuerdan substancialmente con los rendimientos encontrados efectivamente. Se cree que las diferencias entre las cifras de rendimiento, determinadas por los dos métodos distintos, se deben a irregularidades en la generación de materia volátil del coque, durante la medición del volumen de gas residual.

25. Se realizó una serie de experimentos, reportados como los Ejemplos 6 al 14, en la siguiente Tabla III, usándose una mezcla de gas de propano y amoníaco, para la fluidificación y reacción en un lecho de partículas de carbón a una temperatura de 1500°C.

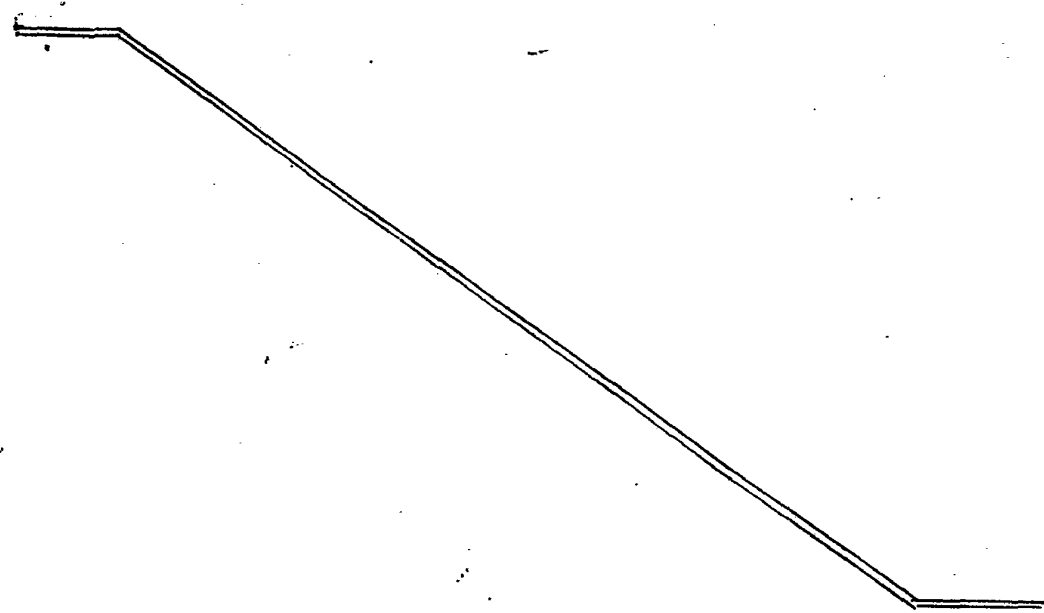
30. Se determinaron, en el caso de cada uno de estos Ejemplos, el vo-

409 484



lumen y la composición de los gases de producto, por los mismos métodos usados para los Ejemplos 1 al 5. La Tabla III incluye los datos correspondientes a los de la Tabla I y, adicionalmente, incluye la proporción de amoníaco o propano, en la carga de gases reactivos, lo mismo que el régimen de alimentación de gas. La proporción de amoníaco, en el gas de producto, de cada uno de los Ejemplos 6 al 14, fué aproximadamente del 0.25% por volumen.

Se realizó otra serie de experimentos, reportados como los Ejemplos 15 al 24, en la siguiente Tabla IV, usándose una mezcla de metano y amoníaco, para la fluidificación y reacción en un lecho de partículas de carbono, mantenido a una temperatura elevado por el peso de electricidad. En los Ejemplos 19 y 22 y la temperatura era de 1400°C.; en el Ejemplo 15 era de 1600°C.; y en el resto de los Ejemplos 15 al 24 era de 1500°C. El volumen y la composición de los gases de producto, correspondientes a cada uno de estos Ejemplos, se determinaron por los mismos métodos usados para los Ejemplos 1 al 5. La proporción de amoníaco, en el gas de producto, de cada uno de los Ejemplos 15 al 24, fué aproximadamente del 0.25% por volumen.



409484



TABLA I

Carbón - Amoníaco

Ejem. No.	Carga de NH ₃ l./10 min.	% de HCN en gas de producto	% de NH ₃ en gas de producto
	1.62	12.8	0.241
5.	2	3.50	15.8
	3	3.87	16.6
	4	3.82	20.8
	5	3.84	18.9

SIGUE TABLA I

10.

Carbón - Amoníaco

Ejem. No.	Gas residual l./10 min.	Rendimiento en HCN a base de NH ₃ alimentado	Conversión de NH ₃	Rendimiento en HCN a base de NH ₃ convertido	
	2.89	25.4%	99.5%	25.5%	
	2	5.05	27.1	100	27.1
15.	3	6.50	33.8	98.8	34.2
	4	6.02	42.1	98.7	42.6
	5	6.13	38.3	98.7	38.9

TABLA II

Ejem. No.	% de HCN en gas de producto	% de NH ₃ en gas de producto	Rendimiento en HCN a base de NH ₃ alimentado
20.	12.8	0.241	25.5%
	15.8	0.00	31.6
	16.6	0.602	33.0
	20.8	0.602	41.4
	18.9	0.602	37.6

25.

SIGUE TABLA II

Ejem. No.	Conversión de NH ₃	Rendimiento en HCN a base de NH ₃ convertido
	99.5%	25.6%
	100	31.6
30.	98.8	33.4

409484



SIGUE TABLA II

<u>Ejem. No.</u>	<u>Conversión de NH₃</u>	<u>Rendimiento en HCN a base de NH₃ convertido</u>
4	98.8	41.9
5	98.8	38.1

TABLA III

Propano - Amoníaco

<u>Ejem No.</u>	<u>Alimentación de gas l./10 min.</u>	<u>Proporción de NH₃:C₃H₈</u>	<u>%de HCN en gas de producto</u>
6	3.48	3:1	25.5
7	3.46	3:1	26.1
8	3.69	4:1	25.8
9	3.82	4:1	26.1
10	3.27	4:1	25.5
11	3.38	4:1	25.3
12	3.50	4:1	26.9
13	3.58	4:1	26.6
14	3.44	5:1	27.3

SIGUE TABLA III

Propano - Amoníaco

<u>Ejem. NO.</u>	<u>Gas residual l./10 min.</u>	<u>Rendimiento en HCN a base de NH₃ alimentado</u>	<u>Conversion de NH₃-%</u>	<u>Rendimiento en HCN a base de NH₃ convertido</u>
6	6.21	81.9%	99.2%	82.3%
7	6.21	85.3	99.2	86.0
8	6.74	80.0	99.4	80.6
9	6.86	79.9	99.4	80.2
10	6.25	82.1	99.4	82.8
11	6.52	81.6	98.9	82.8
12	6.50	86.2	99.4	86.9
13	6.58	83.5	99.2	84.0
14	5.47	71.3	99.2	72.0

409484



TABLA IV

Metano - Amoníaco

<u>Ejem. NO.</u>	<u>Carga de gas l./10 min.</u>	<u>Proporción de NH₃:CH₄</u>	<u>% de HCN en gas de producto</u>
15	4.16	2.08:3	12.9
16	4.50	2.08:3	16.4
17	4.50	2.88:3	19.5
18	4.50	3.65:3	19.8
19	4.66	4:3	19.3
20	4.66	4:3	21.2
21	4.46	4:3	19.7
22	4.46	4:3	19.7
23	4.56	4.5:3	20.2
24	3.98	5:3	20.0

SIGUE TABLA IV

Metano - Amoníaco

<u>Ejem. NO.</u>	<u>Gas residual l./10 min</u>	<u>Rendimiento en HCN a base de NH₃ alimentado</u>	<u>Conversión de NH₃</u>	<u>Rendimiento en HCN a base de NH₃ convertido</u>
15	7.07	60.8%	98.9%	61.5%
16	7.19	76.0	99.0	76.9
17	6.89	74.8	99.0	75.5
18	6.89	69.4	99.4	69.9
19	7.01	62.6	99.1	63.1
20	7.19	72.5	99.3	73.0
21	7.47	72.1	99.3	72.6
22	7.05	67.4	99.3	67.9
23	7.29	67.5	99.4	67.9
24	5.95	60.8	93.8	61.7

409484



5. Por los Ejemplos anteriores puede verse que la invención provee un procedimiento eficiente para producir ácido cianhídrico, en rendimientos muy altos. También puede verse que, con las altas conversiones de amoníaco logradas, los rendimientos en HCN, basados en el amoníaco alimentado a la reacción, con substancialmente tan altos como los basados en el amoníaco convertido.

10. Aunque en los Ejemplos anteriores 6 al 24, los reactivos gaseosos se mezclaron previamente a su introducción al reactor, los reactivos pueden introducirse igualmente bien al reactor a través de tomas separadas, sin mezcladura previa. La fuente de electricidad, para suministrar energía térmica al lecho fluidificado, puede ser corriente directa o bien corriente alterna. En las realizaciones preferidas de esta invención se emplea corriente alterna, principalmente por ser más fácil de transformar y regular.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento lo que se declara como no ejecutado ni practicado en España comprende las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Procedimiento para preparar ácido cianhídrico, caracterizado por el hecho de mantener un lecho de partículas de carbón eléctricamente conductivo, en estado fluidificado, haciendo pasar hacia arriba, a través de dicho lecho, una corriente de gas entrante comprendiendo amoníaco y pasando una corriente eléctrica a través de dicho lecho fluidificado, con fuerza suficiente para mantener el lecho a una temperatura elevada, suficiente para mantener la reacción para formar ácido cianhídrico y recuperar

Rg

409484

9 DIC.



perar ácido cianhídrico del gas saliente, procedente del lecho fluidificado.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el gas entrante comprende una mezcla de amoníaco y gas de hidrocarburo.
- 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el cual la proporción de moles de amoníaco, a átomos de carbono, en el gas de hidrocarburo, es mayor de uno.
10. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, en el cual el gas de hidrocarburo es propano, y la proporción por volumen, de amoníaco a propano, es entre 3:1 y 5:1.
- 5.- Procedimiento, según la reivindicación 3, en el cual el gas de hidrocarburo es metano, y la proporción por volumen, de amoníaco a metano, es entre 1:1 y 5:3.
15. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, en el cual las partículas de carbón son coque de petróleo fluido, sub-producto de un procedimiento de fraccionamiento de petróleo en un lecho fluido.
20. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el lecho fluidificado se mantiene a una temperatura entre 1300°C . y 1600°C .
- 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el gas entrante consiste en amoníaco.
25. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el gas entrante consiste en amoníaco conteniendo de un $1/2$ a un 2 por ciento por volumen de disulfuro de carbono.
- 10.- Procedimiento para la preparación de ácido cianhídrico.
Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de dieciséis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.
- 30.

Ag

409484



Madrid, a 9 Diciembre de 1972

GULF OIL CANADA LIMITED

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

pej