



19 ES	21 21	NUMERO 448.572	10 A3
	22	FECHA DE PRESENTACION 4.6.76	

P.- 63.226
PAT/Dr. Schae-F
4213 CY

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01C
------------------------	--

64 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CIANOGENO"
66 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica 24 de Enero de 1.975 nº 824.790

71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt 1, República Federal Alemana
72 INVENTOR (ES)
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de cianógeno por reacción de cianuro de hidrógeno con un oxidante, en presencia de sales cúpricas como catalizadores.

5 Este modo de preparación se ha descrito ya de diversas maneras; véanse patentes alemanas 1 163 302, 1 297 589, 2 355 040, 2 308 941 y 2 012 509, y la solicitud de patente alemana publicada nº 2 118 819. Los dos últimos procedimientos no trabajan con gas, sino con peróxido de hidrógeno, y
10 el procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana publicada 2 308 941 conduce inmediatamente, en una sola operación, a la oxamida. El procedimiento descrito en la patente alemana 1.163.302 no puede realizarse en continuo.

15 En todos los procedimientos citados, el cianógeno se retira de la reacción conjuntamente con los subproductos gaseosos formados en proporción más o menos importante. Estos subproductos pueden estar constituidos por nitrógeno, oxígeno, cianuro de hidrógeno residual, y también por óxidos de nitrógeno. Sin embargo, el cianógeno obtenido por los
20 procedimientos descritos en las patentes alemanas 2.012.509 y 2.118.819 por medio de peróxido de hidrógeno, y que no contiene prácticamente más que pequeñas impurezas resultantes de la descomposición del peróxido de hidrógeno, forma una excepción. Sin embargo, cuando se emplean gases como oxidan
25 tes, el cianógeno obtenido está impurificado por gases extraños.

El objeto de la presente invención consiste en obtener cianógeno prácticamente exento de los gases extraños citados.

30 La solicitante ha encontrado que se puede obtener un

1 cianógeno de este tipo cuando se efectúa su preparación en
dos etapas, y en particular de modo que la reacción propia-
mente dicha, es decir la oxidación del cianuro de hidrógeno,
tenga lugar en un primer reactor exento de oxígeno y con ayu-
5 da de iones cúpricos, y eventualmente con adición de iones
férricos, tras lo cual el cianógeno formado se elimina even-
tualmente por evaporación de la disolución, y la disolución
eventualmente evaporada que contiene iones cuprosos y even-
tualmente iones ferrosos se oxida de nuevo en un segundo
10 reactor a presiones de al menos 5 atm por introducción de
oxígeno o un gas que contiene oxígeno, recirculándose otra
vez al primer reactor la disolución nuevamente oxidada.

De este modo se obtiene cianógeno en un punto com-
pletamente separado de los gases residuales.

15 La oxidación del cianuro de hidrógeno a cianógeno
por el procedimiento según la invención se efectúa por el
cambio de valencia de los iones cúpricos o de los iones cú-
pricos y férricos. Sólo la reoxidación de la disolución de
sal de metal tiene lugar con oxígeno o un gas que contiene
20 oxígeno.

Esto constituye una ventaja sustancial con respecto
a los procedimientos empleados hasta ahora. Según la patente
alemana 1.297.589, se efectúa la reoxidación de los iones
cuprosos a iones cúpricos con ayuda de peróxido de nitróge-
25 no o de ácido nítrico, reacción conocida per se. De este mo-
do se forma protóxido de nitrógeno y ácido nitroso. El pro-
tóxido de nitrógeno vuelve a encontrarse en el cianógeno.

En el procedimiento descrito en la solicitud de pa-
tente alemana publicada 2.355.040 hay que emplear también,
30 en la oxidación del cianuro de hidrógeno con oxígeno, nitra-

1 tos y en particular en un medio muy fuertemente ácido, es
decir que el ácido nítrico formado a este pH a partir de
estos nitratos efectúa en realidad la oxidación. Los ensa-
yos efectuados en la invención muestran que el ion nitrito
5 formado en la reacción se oxida a ion nitrato por el oxígeno
inyectado, es decir se transforma en ácido nítrico en el
medio fuertemente ácido. Puesto que con el cianógeno se des-
prenden ciertas cantidades de óxidos de nitrógeno, hay que
introducir de nuevo en la reacción las cantidades correspon-
10 dientes de ácido nítrico, como se describe también en la paten-
te antedicha.

Según el procedimiento descrito en la patente ante-
dicha, no se obtiene cianógeno puro, sino un gas que contie-
ne cianógeno, que tiene sólo 30% de cianógeno cuando se em-
15 plea aire como oxidante.

Por el contrario, por el procedimiento según la in-
vención se obtiene un cianógeno con un contenido de cianó-
geno de más de 95%. Además, la naturaleza del gas que con-
tiene oxígeno, es decir el empleo de oxígeno o aire en el
20 segundo reactor, no tiene influencia en la cantidad de cianó-
geno obtenido. Esto se contrapone a los procedimientos co-
nocidos hasta ahora en los que se emplean gases que contie-
nen oxígeno. El procedimiento según la invención puede efec-
tuarse también, sin más, con el gas que contenga oxígeno
25 que sea más ventajoso desde el punto de vista económico.

La transformación en cianógeno se efectúa ventajosa-
mente a presión normal. También es posible trabajar bajo
una pequeña sobrepresión, que permite separar el cianógeno
del reactor sin más equipo.

30 La presión en el segundo reactor está limitada sólo

1 por las exigencias del equipo. Se emplea ventajosamente una presión efectiva de 10-50, y particularmente 20-30 atm.

Como sales de cobre, y eventualmente como sales de hierro, se emplean disoluciones acuosas de cloruros, sulfatos o nitratos, a concentraciones conocidas en la técnica.

Ventajosamente se emplea aire, además del oxígeno, para la reoxidación en el segundo reactor, pero también pueden emplearse otros gases que contienen oxígeno, siempre que sean inertes.

10 Por reoxidación de la disolución de sal de metal bajo presión se aumenta mucho la velocidad de reoxidación. Así, puede aumentarse al 80%, empleando una presión efectiva de 30 atm en un período de 15 minutos, la reoxidación de los iones de cobre (que no alcanza más que el 17% sin presión en un período de 3-4 horas). Una reoxidación sin presión es a todas luces técnicamente irrealizable, puesto

15 que es necesario un período de reacción de varios días para transformar, por ejemplo, 1 kilogramo de cianuro de hidrógeno.

20 La oxidación idónea del cianuro de hidrógeno en el reactor 1 se efectúa a pH de 0,0-1, y preferiblemente de 0,3-0,5.

El avance técnico del procedimiento según la invención consiste en que se obtiene un cianógeno muy puro con

25 muy buenos rendimientos, de un modo sencillo desde un punto de vista técnico. Además, se aumenta de modo sencillo la velocidad de reoxidación de las sales cuprosas o ferrosas, conocida hasta ahora como muy lenta, en tal medida que permite una aplicación industrial.

30 El procedimiento se ilustra en la figura 1 y en los

1 ejemplos. La oxidación del cianuro de hidrógeno a cianógeno
se realiza en el reactor 1, como se ha especificado antes,
sólo por el cambio de valencia de los iones cúpricos o de
los iones cúpricos y los iones férricos empleados como ca-
5 talizadores.

Quando los iones se encuentran en el estado de va-
lencia más bajo, su acción oxidante se debilita, se detiene
la formación de cianógeno, y tras ello la disolución de
reacción es oxidada de nuevo, tras su evaporación en el apa-
10 rato 3, de modo completo, en el reactor 2.

El cianuro de hidrógeno se lleva por la conducción
la, y la disolución de catalizador reoxidada por la conduc-
ción lb al reactor 1, de modo conocido en la técnica, y el
cianógeno obtenido se descarga por la conducción lc. La di-
15 solución a oxidar pasa por la conducción ld a la columna de
evaporación 3, a partir de la cual se lleva el cianógeno re-
sidual, por la conducción 3a y el lavador 3b, igualmente a
la conducción lc. La disolución evaporada pasa por la con-
ducción 3c, con ayuda de la bomba 3d, al reactor 2, en el
20 que se introduce el gas que contiene oxígeno por la conduc-
ción 2a, indicando las referencias 2b unos elementos de dis-
tribución. Por medio de la válvula reguladora de presión 2c
se retira el gas residual (nitrógeno, oxígeno residual y un
poco de anhídrido carbónico cuando se emplea aire). Por la
25 válvula reguladora de presión 2d se recircula la disolución
reoxidada al reactor 1.

Como reactores se pueden citar:

Las columnas a presión o los depósitos a presión con
dispositivos de inyección con ayuda de toberas. Es ventajoso
30 sustituir de vez en cuando una parte de la disolución catalí

1 tica, como consecuencia de la formación de sales de amonio
resultantes de la pequeña saponificación del cianuro de hi
drógeno.

5 Los tantos por ciento citados en los ejemplos son
tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1

En un reactor tubular 1 provisto de camisa de cale-
facción y de circulación exterior se introducen, en ciclo
10 cerrado, 3 litros de una disolución acuosa de 170,5 g (1
mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /l. En la disolución de reacción obtenida
a 50°C, se introducen, por hora, 30 ml (0,76 moles)/h de
cianuro de hidrógeno en la entrada del reactor, antes de la
bomba (para una mejor agitación y mezclado). La bomba no es
15 tá indicada en la figura 1.

La disolución en circulación se añade continuamente
20 hasta 4 x (15 l/h) por hora por el reactor 2 a una columna
llena de material de relleno para aumentar la superficie de
contacto. Esta columna se encuentra bajo una presión efecti
va de 30 atm de aire u oxígeno. Previamente, la disolución
atraviesa la columna de evaporación 3, en la que se separa
el cianógeno y el cianuro de hidrógeno residuales.

La oxidación del ion cuproso a ion cúprico tiene lu
25 gar en la columna a presión antes citada. La disolución a
oxidar circula en contracorriente con el gas oxidante. Cuan
do se emplea aire, se retira nitrógeno con un poco de oxí
geno por la válvula reguladora de presión 2c. La presión se
mantiene constante introduciendo aire u oxígeno por compre
sión.

La disolución reoxidante que se encuentra a presión
30 se descomprime mediante la válvula reguladora de presión y

1. es conducida por la conducción lb al reactor tubular. La oxidación del cianuro de hidrógeno es óptima en el reactor 1 a un pH de 0,3. Como se desprende ácido en el reactor de oxidación 1 por la disminución de valencia, y como se emplea el ácido para la reoxidación en el reactor 2, se efectúa ventajosamente un cambio más rápido de la disolución, con el fin de poder mantener el pH en su valor óptimo.

5 En el periodo de 8 horas se añaden de este modo 165 g de cianuro de hidrógeno con ayuda de una bomba, y se obtienen así 152 g de cianógeno condensado, lo que corresponde al 95% del rendimiento teórico.

10 El cianógeno obtenido contiene, según análisis cromatográfico en fase gaseosa: 96,5% de cianógeno, 1% de cianuro de hidrógeno, 1,8% de anhídrido carbónico, y 0,7% de nitrógeno y oxígeno.

Ejemplo 2

15 En el mismo equipo descrito en el ejemplo 1, se introducen, en ciclo cerrado, 4 litros de una disolución acuosa de 249,7 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mol)/l.

20 Se transforman, por hora, 81 g de cianuro de hidrógeno (3 moles) en cianógeno, del mismo modo que el descrito en el ejemplo 1.

25 La disolución de reacción se reoxida a una presión de oxígeno de 50 atm y un caudal de paso por el reactor de reoxidación de 30 litros/h. La presión se mantiene constante continuando la compresión de oxígeno. Cuando se trabaja con oxígeno, no es necesario descargar en continuo los gases extraños por la válvula reguladora de presión. Se condensan por hora 73,5 g de cianógeno, lo que corresponde al 30 94,0% del rendimiento teórico. Según análisis cromatográfico

1 en fase gaseosa, el producto de condensación tiene la composición siguiente: 96,0% de $(CN)_2$, 1,5% de HCN, 1,8% de CO_2 y 0,7% de O_2 .

Ejemplo 3

5 En el mismo aparato que el descrito en el ejemplo 1, se introducen, en ciclo cerrado, 4 litros de una disolución acuosa de 241,6 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1 mol)/litro. Se transforman por hora 108 g de cianuro de hidrógeno (4 moles) en cianógeno.

10 La disolución de reacción se regenera a una presión de oxígeno de 30 atm y un caudal de paso por el reactor de reoxidación de 30 litros/h.

La presión se mantiene constante como se ha descrito en el ejemplo 2.

15 Por condensación se obtienen, por hora, 97 g de cianógeno, lo que corresponde al 93,2% del rendimiento teórico.

20 El gas tiene la composición siguiente: 95% de $(CN)_2$, 1,0% de HCN, 1,5% de CO_2 , 0,9% de O_2 , 1,6% de óxidos de N.

- REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1a.- Un procedimiento de preparación de cianógeno por reacción de cianuro de hidrógeno con un oxidante en presencia de sales cúpricas, y eventualmente con adición de sa

les férricas, como catalizadores, caracterizado por efectuar la oxidación del cianuro de hidrógeno en un primer reactor exento de oxígeno, con ayuda de iones cúpricos y eventualmente con adición de iones férricos, eliminar después eventualmente el cianógeno formado, por evaporación de la disolución, y reoxidar la disolución eventualmente evaporada que contiene iones cuprosos y eventualmente iones ferrosos en un segundo reactor, a presiones de al menos 5 atm, por introducción de oxígeno o un gas que contiene oxígeno, y recircular de nuevo la disolución reoxidada al primer reactor.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplear presiones del orden de 10-50 atm en el segundo reactor.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por emplear presiones del orden de 20-30 atm en el segundo reactor.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por efectuar la reoxidación de la disolución catalítica con aire.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por efectuar la reoxidación en una columna con piezas de relleno.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por efectuar la oxidación del cianuro de hidrógeno a pH de 0,0 a 1.

7ª.- Un procedimiento de preparación de cianógeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede.

1 de, representado en los dibujos que se acompañan y con los
fines que se han especificado.

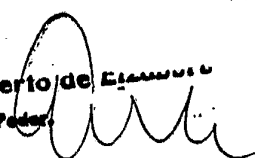
Esta Memoria consta de once hojas escritas a máqui
na por una sola cara.

5

Madrid, 03.JUL.1976

P.A.

Alberio de Eizaburu
Per Fedor



10

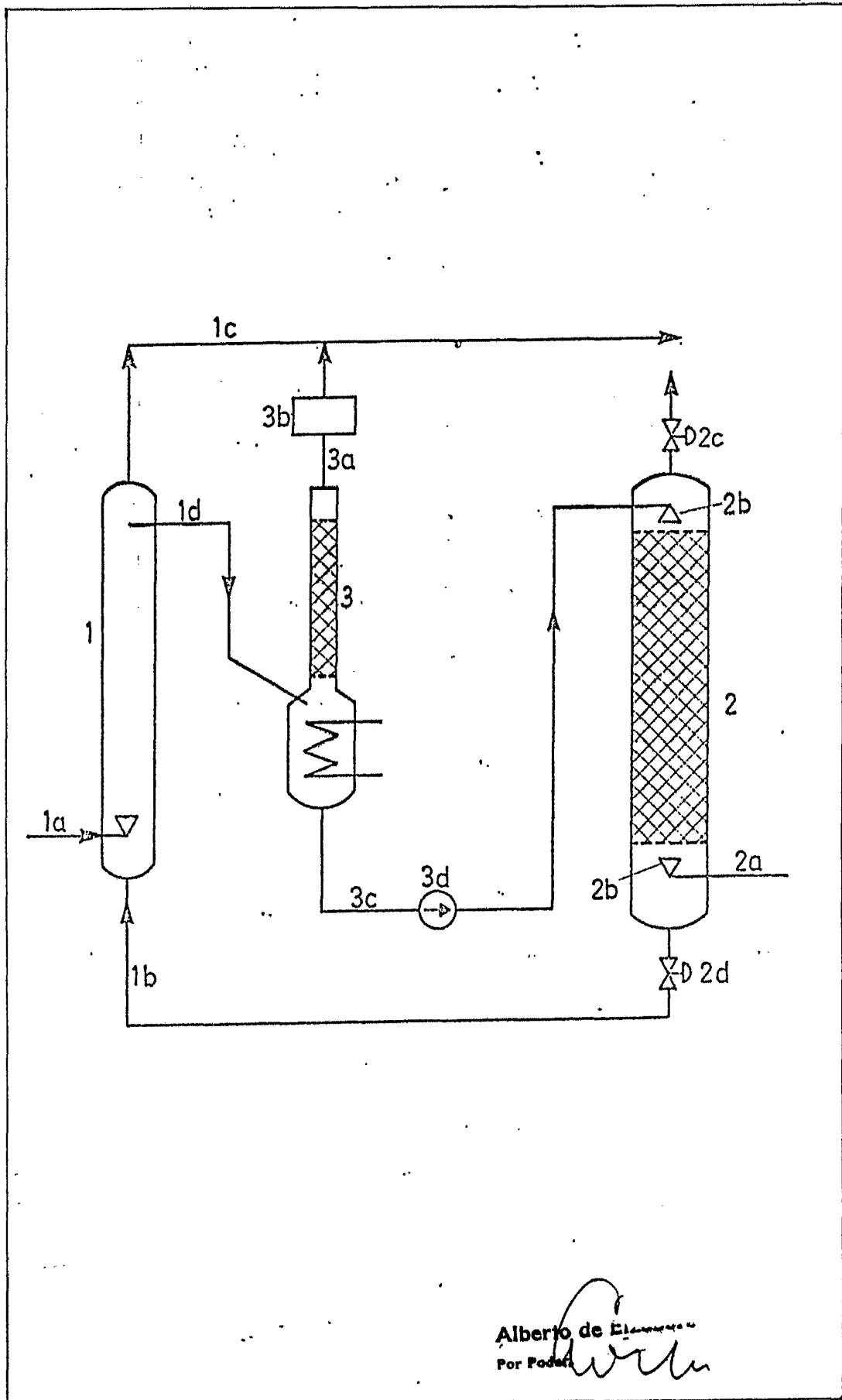
15

20

25

30

FMM.



Alberto de *[Signature]*
Por Poder *[Signature]*