

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 234**

51 Int. Cl.:

C01C 3/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/US2016/041836**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17011428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16742519 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3322672**

54 Título: **Método para la eliminación de nitrilos a partir de cianuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

14.07.2015 US 201562192108 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2021

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street D-7028
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**PARTEN, WILLIAM DAVID;
DIXON, RANDALL O.;
BOWFORD, MONIQUE;
MAXWELL, GARY R. y
GRISE, STEVEN LAMAR**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 805 234 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la eliminación de nitrilos a partir de cianuro de hidrógeno

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procesos para la eliminación de nitrilos a partir de cianuro de hidrógeno (HCN).

10 **Antecedentes de la invención**

15 Durante la reacción para producir HCN, se forman varios nitrilos que se necesitan separar del producto final. Estos nitrilos se envían finalmente a un convertidor térmico para su destrucción, pero también llevan consigo HCN valioso, lo que representa una pérdida de producto. Existen tres problemas con los métodos del estado de la técnica para la producción de HCN, que son: 1) la pérdida de HCN con los nitrilos que se purgan; 2) la generación de NOX adicional causada por la conversión del HCN y los nitrilos en el convertidor térmico; y 3) la acumulación de nitrilos en el tren de refinado de HCN que conduce a la formación de espuma debido a su tendencia a formar dos fases líquidas con la posterior variación en el rendimiento del tren de refinado que conduce a la interrupción de la producción y a la pérdida ocasional de la pureza del producto.

20 Un proceso bien conocido para la producción de HCN es el denominado proceso de Andrussov. El proceso de Andrussov se usa para la producción de HCN en fase gaseosa a partir de metano, amoníaco y oxígeno sobre un catalizador de platino. El amoníaco, el gas natural y el oxígeno filtrados se alimentan a un reactor y se calientan en presencia de un catalizador de platino hasta temperaturas en el intervalo de 800-1.500 °C. Normalmente, el metano se suministra a partir de gas natural, que se puede purificar adicionalmente; los hidrocarburos C₂, C₃ y superiores (por ejemplo, etano, eteno, propano, propeno, butano, buteno, isobutano, etc., colectivamente denominados hidrocarburos C₂+) pueden estar presentes en el gas natural. Aunque se puede usar el aire como fuente de oxígeno, la reacción también se puede llevar a cabo usando oxígeno no diluido o aire enriquecido con oxígeno (es decir, un proceso de Andrussov de oxígeno).

30 En el proceso de Andrussov, la salida de reactor primario incluye cianuro de hidrógeno, amoníaco sin reaccionar, dióxido de carbono e impurezas de reacción, que incluyen organonitrilos (tales como acetonitrilo, acrilonitrilo y propionitrilo). Normalmente, la corriente de producto de gas de descarga del reactor que contiene HCN y amoníaco sin reaccionar se inactiva en una caldera de calor residual hasta temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100-400 °C en la salida. El gas de descarga del reactor enfriado se envía a través de un proceso de eliminación de amoníaco, en donde el amoníaco entra en contacto con un ácido en agua para formar la sal de amonio no volátil del ácido. Esto se logra mediante el contacto del gas de descarga enfriado con una solución de fosfato de amonio, ácido fosfórico o ácido sulfúrico para eliminar el amoníaco. Desde el absorbedor de amoníaco, el producto de gas de descarga se envía a través del absorbedor de HCN, donde se añade agua fría para arrastrar el HCN. La mezcla de HCN-agua se envía, a continuación, a un equipo de separación y purificación para producir una corriente de producto de HCN que sea lo más pura posible y una corriente de agua que sea lo más pura posible. El cianuro de hidrógeno sustancialmente puro se puede almacenar en tanques o usarse directamente como carga de alimentación. La corriente de agua se puede reciclar o desechar.

45 Entre los contaminantes observados en el proceso de Andrussov, se encuentran los compuestos de organonitrilo, principalmente acetonitrilo, acrilonitrilo y propionitrilo (tal como se ha mencionado anteriormente), que pueden terminar en el equipo de separación y purificación. Cuando esto se produce, las columnas se deben purgar periódicamente, de lo contrario, se deteriora el rendimiento de la columna y aumenta la posibilidad de producción de alteraciones de productos o procesos de calidad deficiente. Normalmente, se necesita una purga continua para evitar las alteraciones de procesos, pero esta purga da como resultado una pérdida de hasta el 2 % de la producción de HCN. Cuando el acrilonitrilo u otros organonitrilos se encuentran entre las impurezas, su concentración en los fondos del fraccionador acuosos puede aumentar hasta niveles en donde puede empezar a producirse una separación de fases del medio acuoso. Particularmente, cuando están presentes altas concentraciones de acrilonitrilo como enriquecimiento con separación de fases, la producción de alteraciones de productos o procesos de calidad deficiente se puede producir y, de hecho, se produce más fácilmente.

55 Por tanto, existe la necesidad de un método para la preparación de HCN con concentraciones de organonitrilo sustancialmente reducidas para aliviar los problemas descritos anteriormente con la producción actual de HCN del estado de la técnica. Por otra parte, existe la necesidad de un método para la preparación de HCN, en donde el HCN no se pierda a través del proceso actual de purga continua del equipo de separación y purificación.

60 **Sumario de la invención**

65 Mediante la práctica de la presente invención, la acumulación de organonitrilos en el equipo de proceso se puede reducir notablemente. Por otra parte, se puede producir HCN sustancialmente puro. Además, se puede eliminar la pérdida de HCN a través de la purga del equipo de separación y purificación.

La invención comprende un método para la preparación de HCN purificado, que comprende las etapas de: alimentar un producto de reacción que comprende agua, HCN y organonitrilos a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida del producto de reacción del recipiente de separación y alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar suficiente calor al separador de extracción de corriente lateral para efectuar la separación del HCN de los organonitrilos y el agua; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el HCN a al menos uno del recipiente de separación y el equipo de purificación; y recuperar el HCN purificado.

Un aspecto de la invención comprende las etapas de hacer reaccionar metano, una fuente de oxígeno, amoníaco y un catalizador en un reactor en condiciones para producir un producto de reacción que comprende HCN, agua y organonitrilos; alimentar el producto de reacción a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida que comprende HCN, agua y organonitrilos del recipiente de separación; alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar calor al separador de extracción de corriente lateral; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el HCN al recipiente de separación o al equipo de purificación; y recuperar el HCN.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático del proceso de refinado de cianuro de hidrógeno de acuerdo con la invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre la velocidad de alimentación a un separador de extracción de corriente lateral y la concentración de nitrilos en la corriente de alimentación al separador de extracción de corriente lateral de acuerdo con el Ejemplo 4.

Descripción detallada de la invención

Las siguientes definiciones y abreviaturas se han de usar para la interpretación de las reivindicaciones y la memoria descriptiva.

Tal como se usa en el presente documento, los/as términos/expresiones "comprende", "que comprende/comprenden", "incluye", "que incluye/incluyen", "tiene", "que tiene/tienen", "contiene" o "que contiene/contienen", o cualquier otra variación de los mismos, se entenderá que implican la inclusión de un número entero o grupo de números enteros indicados, pero no la exclusión de ningún otro número entero o grupo de números enteros. Por ejemplo, una composición, una mezcla, un proceso, un método, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a aquellos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal composición, mezcla, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, la "o" se refiere a una "o" inclusiva y no a una exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se cumple mediante una cualquiera de los siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente).

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "consiste en", o variaciones, tales como "consisten en" o "que consiste/consisten en", tal como se usa a lo largo la memoria descriptiva y las reivindicaciones, indican la inclusión de cualquier número entero o grupo de números enteros citados, pero que no se pueden añadir ningún número entero o grupo de números enteros adicional al método, la estructura o la composición especificados.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "consiste esencialmente en", o variaciones, tales como "consisten esencialmente en" o "que consiste/consisten esencialmente en", tal como se usa a lo largo la memoria descriptiva y las reivindicaciones, indican la inclusión de cualquier número entero o grupo de números enteros citados y la inclusión opcional de cualquier número entero o grupo de números enteros citados que no cambien materialmente las propiedades básicas o novedosas del método, la estructura o la composición especificados.

Asimismo, los artículos indefinidos "un/uno" y "una" que preceden a un elemento o componente de la invención están destinados a ser no restrictivos con respecto al número de casos, es decir, apariciones del elemento o componente. Por lo tanto, "un/uno" o "una" se deben leer de manera que incluyan uno/a o al menos uno/a y la forma de la palabra en singular del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número obviamente sea singular.

El término "invención" o la expresión "presente invención", tal como se usa en el presente documento, es un término/una expresión no limitante y no está destinado/a a referirse a ninguna realización individual de la invención particular, sino que abarca todas las realizaciones posibles, tal como se describe en la solicitud.

Tal como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" que modifica la cantidad de un ingrediente o reactivo de la invención empleada se refiere a la variación en la cantidad numérica que se puede producir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manipulación de líquidos usados para la preparación de concentrados o soluciones en el mundo real; a través de errores inadvertidos en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los ingredientes empleados para preparar las composiciones o para llevar a cabo los métodos; y similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido

a diferentes condiciones de equilibrio de una composición que resulta de una mezcla inicial particular. Independientemente de que se modifiquen o no mediante el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades. En una realización, el término "aproximadamente" significa dentro del 10 % del valor numérico indicado, preferentemente dentro del 5 % del valor numérico indicado.

5 La invención comprende un método para la preparación de HCN purificado, que comprende las etapas de: alimentar un producto de reacción que comprende agua, HCN y organonitrilos a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida del producto de reacción del recipiente de separación y alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar suficiente calor al separador de extracción
10 de corriente lateral para efectuar la separación del HCN de los organonitrilos y el agua; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el HCN a al menos uno del recipiente de separación y el equipo de purificación; y recuperar el HCN purificado.

15 Un aspecto de la invención comprende las etapas de hacer reaccionar metano, una fuente de oxígeno, amoníaco y un catalizador en un reactor en condiciones para producir un producto de reacción que comprende HCN, agua y organonitrilos; alimentar el producto de reacción a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida que comprende HCN, agua y organonitrilos del recipiente de separación; alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar calor al separador de extracción de corriente lateral; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el
20 HCN al recipiente de separación o al equipo de purificación; y recuperar el HCN.

25 Un aspecto de la invención comprende las etapas de hacer reaccionar propileno, una fuente de oxígeno, amoníaco y un catalizador en un reactor en condiciones para producir un producto de reacción que comprende HCN, agua y organonitrilos; alimentar el producto de reacción a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida que comprende HCN, agua y organonitrilos del recipiente de separación; alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar calor al separador de extracción de corriente lateral; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el HCN al recipiente de separación o al equipo de purificación; y recuperar el HCN.

30 Un aspecto de la invención comprende las etapas de hacer reaccionar propano, una fuente de oxígeno, amoníaco y un catalizador en un reactor en condiciones para producir un producto de reacción que comprende HCN, agua y organonitrilos; alimentar el producto de reacción a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida que comprende HCN, agua y organonitrilos del recipiente de separación; alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar calor al separador de extracción de corriente lateral; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral; reenviar el
35 HCN al recipiente de separación o al equipo de purificación; y recuperar el HCN.

40 En un aspecto de la invención, se puede añadir dióxido de azufre al recipiente de separación o cualquier corriente asociada para minimizar la formación de productos de polímero no deseables.

En un aspecto de la invención, al menos uno de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y ácido glicólico se puede añadir al recipiente de separación o cualquier corriente asociada para minimizar la formación de productos de polímero no deseables.

45 En un aspecto de la invención, la práctica del método de la presente invención puede aumentar la producción de HCN en un 2 %.

50 Con referencia a la Figura 1, se describirá una realización de ejemplo específica de la invención. En la Figura 1, un producto de reacción 2 que comprende HCN, agua y organonitrilos se alimenta al recipiente de separación 1. Se toma una corriente de extracción lateral líquida 3 del recipiente de separación 1 y se alimenta 4 al separador de extracción de corriente lateral 5, que puede comprender un lecho compacto o una columna con bandeja (no se muestra), con el vapor 7 introducido en la parte inferior del separador de extracción de corriente lateral 5 para calentar el separador de extracción de corriente lateral 5. Tras el calentamiento del separador de extracción de corriente lateral 5, los organonitrilos se purgan 8 del separador de extracción de corriente lateral 5, mientras que el HCN se reenvía 6 al
55 recipiente de separación 1. Se produce 10 el HCN sustancialmente puro. El agua 9 se puede reciclar o desechar.

Ejemplos

60 La presente invención se define adicionalmente en los siguientes Ejemplos. Se debe entender que estos Ejemplos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan únicamente a modo de ilustración. A partir del análisis anterior y estos Ejemplos, un experto en la materia puede discernir las características esenciales de la presente invención.

Modelo ASPEN: diagrama de elaboración

65 Los procesos descritos en el presente documento se demostraron usando un modelo computacional de un proceso

basado en el diagrama de la Figura 1. El modelado de procesos es una metodología establecida usada por ingenieros para simular procesos químicos complejos. El soporte lógico de modelado comercial Aspen Plus® (Aspen Technology, Inc., Burlington, MA) se usó junto con bases de datos de propiedades físicas, tales como DIPPR, disponibles a través del American Institute of Chemical Engineers, Inc. (Nueva York, N.Y.) y OLI para desarrollar un modelo ASPEN del proceso descrito anteriormente.

Ejemplo 1: velocidad de alimentación del separador de extracción de corriente lateral = 226,8 kg por hora (500 libras por hora)

- 10 Con una velocidad de alimentación de 226,8 kg por hora (500 libras por hora), la composición de la corriente de alimentación (3) a la columna del separador de extracción de corriente lateral tendría las siguientes concentraciones en una base de % en masa:

Componente	% en masa
HCN	51,792 %
Acrilonitrilo	1,156 %
Acetonitrilo	9,826 %
Propionitrilo	0,269 %
H ₂ O	36,957 %

- 15 El total de nitrilos en la purga de la corriente lateral sería del 11,25 %.

La composición de la corriente de HCN (6) que sale del separador de extracción de corriente lateral y se reenvía al equipo de purificación de HCN sería:

Componente	% en masa
HCN	91,081 %
ACRN	0,831 %
ACEN	2,610 %
PROPN	0,071 %
H ₂ O	5,406 %

- 20 La composición de la corriente de purga de nitrilos (8) sería:

Componente	% en masa
HCN	0,001 %
ACRN	1,584 %
ACEN	19,338 %
PROPN	0,531 %
H ₂ O	78,546 %

Ejemplo 2: modelo Aspen: velocidad de alimentación del separador de extracción de corriente lateral = 453,6 kg por hora (1.000 libras por hora)

- 25 Con una velocidad de alimentación de 453,6 kg por hora (1.000 libras por hora), la composición de la corriente de alimentación (3) a la columna del separador de extracción de corriente lateral tendría las siguientes concentraciones en una base de % en masa:

Componente	% en masa
HCN	46,340 %
Acrilonitrilo	0,997 %
Acetonitrilo	5,032 %
Propionitrilo	0,140 %
H ₂ O	47,490 %

El total de nitrilos en la purga de la corriente lateral sería del 6,17 %.

La composición de la corriente de HCN (6) que sale del separador de extracción de corriente lateral y se reenvía al

ES 2 805 234 T3

equipo de purificación de HCN sería:

Componente	% en masa
HCN	91,361 %
ACRN	1,293 %
ACEN	1,662 %
PROPN	0,049 %
H ₂ O	5,635 %

La composición de la corriente de purga de nitrilos (8) es:

5

Componente	% en masa
HCN	0,001 %
ACRN	0,693 %
ACEN	8,501 %
PROPN	0,233 %
H ₂ O	90,571 %

Ejemplo 3: modelo Aspen: velocidad de alimentación del separador de extracción de corriente lateral = 680,4 kg por hora (1.500 libras por hora)

- 10 Con una velocidad de alimentación de 680,4 kg por hora (1.500 libras por hora), la composición de la corriente de alimentación (3) a la columna del separador de extracción de corriente lateral tendría las siguientes concentraciones en una base de % en masa:

Componente	% en masa
HCN	44,071 %
Acrilonitrilo	1,042 %
Acetonitrilo	3,401 %
Propionitrilo	0,095 %
H ₂ O	51,391 %

- 15 El total de nitrilos en la purga de la corriente lateral sería del 4,54 %.

La composición de la corriente de HCN (6) que sale del separador de extracción de corriente lateral y se reenvía al equipo de purificación de HCN sería:

Componente	% en masa
HCN	91,327 %
ACRN	1,687 %
ACEN	1,237 %
PROPN	0,038 %
H ₂ O	5,712 %

20

La composición de la corriente de purga de nitrilos (8) sería:

Componente	% en masa
HCN	0,001 %
ACRN	0,440 %
ACEN	5,420 %
PROPN	0,149 %
H ₂ O	93,991 %

Ejemplo 4: resumen del modelo Aspen

- 5 La Figura 2 muestra la relación entre la velocidad de alimentación al separador de extracción de corriente lateral y la concentración de nitrilos en la corriente de alimentación al separador de extracción de corriente lateral. Esto muestra que las velocidades de alimentación más altas conducen a una menor cantidad de nitrilos en el proceso, lo que conduce a un producto de HCN de mayor calidad.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de HCN purificado, que comprende las etapas de:

- 5 alimentar un producto de reacción que comprende agua, HCN y organonitrilos a un recipiente de separación; tomar una corriente de extracción lateral líquida del producto de reacción del recipiente de separación y alimentar la corriente de extracción lateral líquida a un separador de extracción de corriente lateral; proporcionar suficiente calor al separador de extracción de corriente lateral para efectuar la separación del HCN de los organonitrilos y el agua; purgar los organonitrilos del separador de extracción de corriente lateral;
- 10 reenviar el HCN a al menos uno del recipiente de separación y el equipo de purificación; y recuperar el HCN purificado.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el separador de extracción de corriente lateral comprende un lecho compacto.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde el separador de extracción de corriente lateral comprende bandejas.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el calor se suministra mediante inyección directa de vapor al separador de extracción de corriente lateral.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, en donde el calor se suministra mediante calentamiento indirecto con vapor.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el producto de reacción se produce mediante la reacción de metano, una fuente de oxígeno y amoníaco.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, en donde el producto de reacción se produce mediante la reacción de propileno, una fuente de oxígeno y amoníaco.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el producto de reacción se produce mediante la reacción de propano, una fuente de oxígeno y amoníaco.
- 30 9. El método de la reivindicación 1, en donde se añade dióxido de azufre al recipiente de separación para minimizar la formación de productos de polímero no deseables.
- 35 10. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y ácido glicólico se añade al recipiente de separación para minimizar la formación de productos de polímero no deseables.

FIG. 1

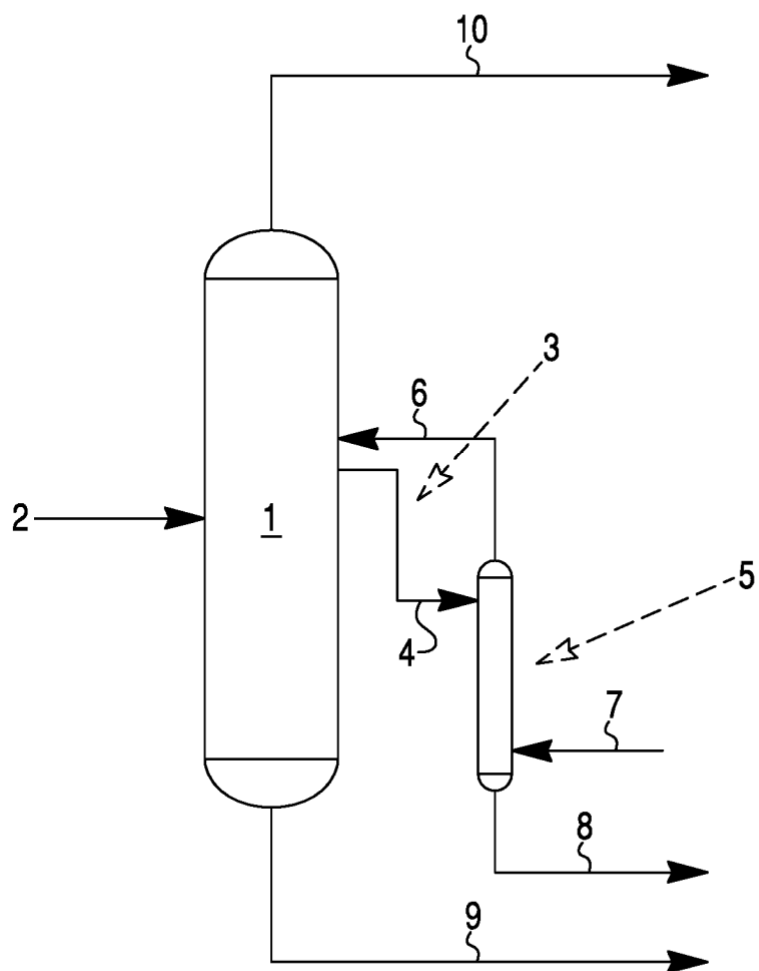


FIG. 2

