

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 967**

51 Int. Cl.:
C01C 3/02 (2006.01)
C01C 3/10 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01)
C07C 253/00 (2006.01)
C07C 253/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09730979 .3**
96 Fecha de presentación: **20.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2260002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO MEJORADO DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CIANHÍDRICO.**

30 Prioridad:
20.03.2008 FR 0851807
01.07.2008 FR 0854437

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.12.2011

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:
FORMENTIN, Enzo y
SCHAFFER, Catherine

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 967 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).

DESCRIPCION

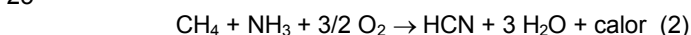
Procedimiento mejorado de producción de ácido cianhídrico

5 La presente invención se refiere a la fabricación del ácido cianhídrico y tiene más particularmente por objeto un procedimiento mejorado de producción de ácido cianhídrico por reacción de amoniaco con metano en el cual se utiliza un compuesto azufrado perteneciente a la familia de los polisulfuros, tal como el dimetildisulfuro.

10 El ácido cianhídrico HCN encuentra numerosas aplicaciones como reactivo en diversos procedimientos de síntesis o como intermediario de síntesis. Es en particular un reactivo clave para la preparación de la cianhidrina de acetona, intermediario de síntesis para la producción de metacrilato de metilo MAM, monómero de base de los polímeros termoplásticos tales como el PMMA (Altuglas[®], Plexiglas[®]). El ácido cianhídrico se utiliza también en la síntesis de la metionina, o para fabricar el adiponitrilo intermediario de síntesis de la poliamida 6.6 (Nylon[®]) y de numerosos agentes quelatantes. El cianuro de sodio, derivado del HCN presenta igualmente numerosas aplicaciones en la industria química.

15 La producción industrial de ácido cianhídrico HCN actual está basada principalmente en el procedimiento Andrussov que data de los años 1930. Este procedimiento consiste en hacer reaccionar metano o gas natural con amoniaco en presencia de aire y eventualmente oxígeno en un catalizador compuesto por telas de platino rodiado. La reacción $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ (1) al ser endotérmica, la adición de aire permite, gracias a la combustión de una parte del hidrógeno producido y del exceso de metano, disponer de un sistema globalmente exotérmico y así mantener la reacción de síntesis sin aporte de energía exterior.

20 La reacción, conocida bajo el nombre de amoxidación, es la siguiente:



El procedimiento se basa en las reacciones (1) y (2).

30 Debido a la extrema sensibilidad del catalizador a un envenenamiento por ciertas impurezas (hierro, azufre...) la calidad de las materias primas debe ser la mejor posible. Se utiliza particularmente metano de pureza superior al 90% conteniendo el mínimo de hidrocarburos superiores (etano y sobretodo propano) y exento de azufre. El amoniaco se filtra y evapora y de preferencia no contiene aceites ni hierro. El aire se descontamina de polvo mediante un lavado con agua antes de comprimirse.

35 Los tres reactivos (CH_4 , NH_3 , aire) se mezclan en proporciones estequiométricas precisas. La corriente gaseosa resultante es, después de haber sido filtrada, introducida en el reactor. Este está constituido por telas de platino rodiado colocadas sobre un soporte y por una caldera de remojo que permite refrigerar los gases inmediatamente después del contacto con el catalizador. La alimentación de la reacción se realiza gracias a un sistema de resistencia eléctrica que enciende las telas. Una vez realizado este encendido, la exotermicidad global de la reacción mantiene las telas sobre los 1050 a 1150°C.

40 La cinética es muy rápida con un tiempo de contacto próximo a algunos milisegundos o décimas de milisegundos, y una velocidad de los gases del orden de algunos metros por segundo. La proporción de cada reactivo se optimiza con el fin de obtener un rendimiento máximo y evitar la zona de inflamabilidad de la mezcla de reacción.

45 La reacción alcanza generalmente un rendimiento del 60 al 70%, expresado en número de moles de ácido cianhídrico producidos respecto al número de moles de amoniaco introducidos, siendo la conversión del metano casi cuantitativa. La selectividad en ácido cianhídrico es generalmente del 80 al 90% (número de moles de HCN producidos respecto al número de moles de NH_3 que han reaccionado).

50 Otro procedimiento para producir HCN, el procedimiento Degussa, está basado en la reacción (1) anteriormente citada, en ausencia de oxígeno o de aire, a una temperatura del orden de 1300°C. La reacción se realiza entonces en tubos de alúmina sinterizada revestidos interiormente de platino, calentándose el haz de tubos con gas en el interior de un horno.

55 En estos procedimientos, una parte del amoniaco introducido para reaccionar con el metano, no participa en la obtención de HCN, y, se descompone en nitrógeno e hidrógeno según la reacción:



o permanece inerte (by-pass).

65 La primera etapa de purificación consiste entonces en neutralizar el amoniaco no convertido mediante ácido sulfúrico. La solución de sulfato de amonio así generada se somete a una separación con vapor para liberarla de las

trazas de HCN aún presentes.

El HCN contenido en los gases desprovistos de NH_3 es seguidamente absorbido por el agua. Delante de esta columna de absorción ya solo quedan mayoritariamente gases inertes e hidrógeno que son dirigidos hacia un incinerador. La solución acuosa de HCN se destila a continuación. El HCN que sale en cabeza se condensa a baja temperatura. El agua que sale al pie de esta columna de purificación, después de haber sido refrigerada, se recicla hacia el absorbedor. El producto obtenido a la conclusión de este procedimiento tiene una pureza superior al 99% en masa.

Estos procedimientos, aunque conduzcan a un producto de elevada pureza presentan el inconveniente de estar limitados en productividad, pues los rendimientos con relación al amoníaco solo alcanzan generalmente valores del orden del 60-70%.

Diferentes soluciones han sido buscadas para aumentar el rendimiento de la reacción del amoníaco con metano. En la patente US 3.102.269 se propone añadir una pequeña cantidad de un compuesto que contiene azufre volátil durante las primeras horas de la síntesis de HCN para reducir el tiempo de activación del catalizador y aumentar la selectividad. El compuesto preferido es el disulfuro de carbono (CS_2), pero otros compuestos que contienen azufre pueden ser utilizados, tales como el tiofeno, los mercaptanos, tales como metil, etil, propil o butil mercaptano, los tioéteres tales como el dimetil sulfuro o el dietil sulfuro, o el sulfuro de hidrógeno. El compuesto azufrado se añade con un contenido equivalente a un contenido en azufre comprendido entre 2 y 200 mg por m^3 de la mezcla gaseosa de reacción, un contenido más bajo de 2 mg S/m^3 no proporciona el efecto buscado de activación, y una cantidad más importante, por ejemplo 500 mg, se vuelve un veneno para el catalizador. El rendimiento en HCN se pasa del 61% al 70% con el aporte durante 2 horas del equivalente de 5 mg de azufre/ m^3 gaseoso en CS_2 .

En el artículo Journal of catalysis, 22, (1971), páginas 269-279, se indica que después de una producción normal de HCN durante un tiempo de aproximadamente 1000 horas, se añadieron 100 ppm de H_2S durante un tiempo de 110 horas. Esto tuvo por efecto aumentar el rendimiento en HCN en un 4% y al mismo tiempo la temperatura de las telas de platino rodado aumentó 20°C .

Resulta por otro lado conocido que el azufre que puede estar presente en el metano en cantidad importante, por ejemplo en forma de SO_2 , H_2S , mercaptanos o tetrahidrotiofeno (agente odorífero), es perjudicial para la reacción de amoxidación. El azufre es igualmente conocido por modificar el diagrama de fase de la aleación platino/rodio disminuyendo significativamente su punto de fusión y modificando así las propiedades mecánicas del catalizador fragilizándolo y limitando su duración. (Massalski, Binary Alloy Diagrams, ASM International, Materials Park Ohio – 1991). Según el artículo « The Manufacture of Nitric Acid » extracto de la revista « Platinum Metals Rev., 1967, 11 (2), 60-69 » que realiza la analogía con el procedimiento HCN, se recomienda fuertemente evitar la presencia de compuestos azufrados en la fabricación de ácido nítrico, fabricación que utiliza, como el procedimiento HCN, una reacción entre el oxígeno y el amoníaco sobre una tela de platino rodado. Tales compuestos azufrados pueden por ejemplo encontrarse en los lubricantes de los compresores utilizados para licuar el amoníaco. Se recomienda por consiguiente generalmente reducir la cantidad de compuestos azufrados en el lubricante en 5 ppm. De igual modo el amoníaco, si es de fuente no sintética, puede contener cantidades nada despreciables de azufre, que deben ser previamente separadas para que su cantidad no exceda 1 ó 2 ppm. Además, el aire utilizado para la oxidación del amoníaco es generalmente filtrado para substraerle las impurezas gaseosas de SO_2 .

El papel del azufre en la reacción del amoníaco con metano parece complejo, beneficioso en algunas condiciones, pero también nefasto en otras condiciones. Los datos en la literatura sobre la naturaleza de los compuestos azufrados o su cantidad a utilizar son por otro lado contradictorias.

Ahora se ha descubierto de forma sorprendente que un compuesto azufrado perteneciente a la familia de los polisulfuros, añadido en pequeña cantidad en el transcurso de la producción de ácido cianhídrico según el procedimiento Andrussov, o el procedimiento Degussa aumenta de forma significativa el rendimiento en HCN con relación al amoníaco. Este efecto es particularmente acusado cuando el compuesto azufrado es un disulfuro tal como el dimetildisulfuro. Un progreso incluso mínimo (es decir del 1 al 5%) del rendimiento del procedimiento de fabricación de HCN, tiene consecuencias extremadamente ventajosas en términos de ganancias de productividad. Además la actividad de los catalizadores al disminuir en el tiempo en función de las condiciones de utilización, el rendimiento de fabricación de HCN tiene tendencia a disminuir también con el tiempo. Se aprecia por consiguiente claramente el interés por una solución que permite aumentar el rendimiento pero también aumentar la duración del catalizador para mejorar la rentabilidad de la unidad de producción.

El efecto del dimetildisulfuro sobre el rendimiento de la reacción se ha mostrado claramente más importante que el obtenido con H_2S habitualmente utilizado en las unidades industriales.

El dimetildisulfuro de fórmula $\text{H}_3\text{C-S-S-CH}_3$, denominado a continuación DMDS, o que puede llamarse también disulfuro de dimetilo o metil ditiometano, se utiliza en un gran número de aplicaciones. Particularmente el DMDS se utiliza como agente de sulfuración o de pre-sulfuración en las refinerías con el fin de activar los catalizadores de hidrot ratamiento. El DMDS se utiliza también en la industria de los productos petroquímicos para proteger los

circuitos de vapocraqueo de la formación de coque y de monóxido de carbono. Puede ser utilizado igualmente como intermediario de síntesis en química fina o en metalurgia por sus propiedades anti-corrosión.

Hasta ahora, los disulfuros tal como el DMDS, o más generalmente los polisulfuros, jamás han sido utilizados en un procedimiento de producción de ácido cianhídrico y su efecto es completamente inesperado. Sin que la Firma solicitante esté comprometida con explicación alguna, la misma piensa que en las condiciones operativas del procedimiento Andrussow o del procedimiento Degussa, el DMDS se descompone en diferentes especies químicas que se reencuentran en equilibrio debido a sus bajos tiempos de permanencia en la instalación, mejorando la eficacia del catalizador, el rendimiento en ácido cianhídrico y reduciendo la pérdida de amoníaco por descomposición.

La presente invención tiene por consiguiente por objeto proporcionar un procedimiento de fabricación de ácido cianhídrico, de rendimiento mejorado, que permite reducir la pérdida de amoníaco por descomposición y por consiguiente que conduce a una capacidad de producción más importante y/o costes de producción menores.

El fin de la presente invención es también permitir un tiempo de activación del catalizador más corto, y un tiempo de utilización del catalizador más largo manteniendo el mismo rendimiento elevado mucho más tiempo, lo cual permite mejorar la rentabilidad de la unidad de producción.

La presente invención tiene igualmente por objeto proporcionar un procedimiento mejorado de fabricación de ácido cianhídrico que sea sencillo, rápido (que comprenda las menos etapas posibles), fácil de realizar y que se adapte fácilmente a los dispositivos de fabricación de ácido cianhídrico existentes en la industria.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de producción de ácido cianhídrico en el cual se hace pasar una mezcla gaseosa que comprende metano (o un gas natural) y amoníaco, y eventualmente aire y/u oxígeno por un catalizador de platino, caracterizado porque se añade a la mezcla gaseosa al menos un compuesto azufrado que responde a la fórmula general (I): $R - S - (S)_x - R'$ en la cual R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alqueno, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y x es un número que oscila entre 1 y 5.

Según un modo de realización preferido de la invención, se hace pasar una mezcla gaseosa que comprende metano (o un gas natural), amoníaco, aire y eventualmente oxígeno por un catalizador compuesto por tela de platino rodado.

Según otro modo de realización preferido de la invención, se hace pasar una mezcla gaseosa que comprende metano (o un gas natural) y amoníaco por tubos de alúmina sinterizada revestidos interiormente de platino a una temperatura del orden de los 1300°C.

Como ejemplos no limitativos de radicales R y R', se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, alilo y propenilo. De preferencia, los radicales R o R' son los radicales metilo, etilo o propilo. Entre los compuestos de fórmula (I), se prefieren aquellos para los cuales x va de 1 a 3, de preferencia los disulfuros (x=1), y más particularmente el dimetildisulfuro (DMDS).

El dimetildisulfuro (DMDS) es un producto ampliamente disponible, es particularmente comercializado por la Sociedad Arkema.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque comprende el aporte de una cierta cantidad de compuesto azufrado que responde a la fórmula (I). El compuesto azufrado puede añadirse directamente a una al menos de las materias brutas, metano o gas natural, amoníaco, o aire u oxígeno, río arriba de la mezcla. El compuesto azufrado puede también ser añadido directamente a la mezcla gaseosa, metano / amoníaco, o metano / amoníaco / aire y/u oxígeno, a nivel del mezclador o río abajo del mezclador a la corriente gaseosa antes de su paso por el catalizador. Según el procedimiento de la invención, es posible utilizar una sola de estas posibilidades de aporte o bien combinar varias de estas diferentes posibilidades, pudiendo el compuesto azufrado ser añadido por inyección en uno o varios puntos de inyección del procedimiento.

El aporte del compuesto azufrado se realiza de preferencia durante el funcionamiento normal de la reacción aunque sea posible igualmente añadirlo durante la etapa de activación del catalizador (de 24 a 48 horas aproximadamente).

El compuesto azufrado de fórmula (I) se añade preferentemente en continuo con el fin de mantener un nivel óptimo de azufre. El compuesto azufrado puede añadirse en continuo en un tiempo superior a los 30 días de funcionamiento de la instalación.

Las cantidades de compuesto azufrado de fórmula (I) inyectadas en la mezcla gaseosa van de 5 a 500 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano introducido, de preferencia de 5 a 200 ppm de azufre y más particularmente de 5 a 100 ppm, y aún más preferentemente de 5 a 50 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Estas cantidades de compuesto azufrado no tienen impacto nefasto para la utilización ulterior del producto obtenido a partir del procedimiento según la invención.

Todos los demás parámetros operativos del procedimiento pueden ser mantenidos constantes, con relación al procedimiento sin aporte de compuesto azufrado de fórmula (I). Típicamente, en un procedimiento Andrussow, se utiliza metano con una pureza del 95% aproximadamente, la relación molar $\text{CH}_4 / \text{NH}_3$ va de 1,0 a 1,2, la relación molar $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3) / \text{O}_2$ total va de 1,5 a 2, de preferencia de 1,6 a 1,9; la presión es generalmente de 1 a 2 bares; la temperatura de reacción se encuentra comprendida entre 1050°C y 1150°C.

En estas condiciones de parámetros mantenidos constantes (purezas de las materias primas, relaciones molares constantes, temperatura y presión constantes, tiempos de permanencia constante...), el efecto del compuesto azufrado de fórmula (I) tal como el DMDS se traduce por un aumento del rendimiento en HCN del 1 al 5% con relación al amoniaco introducido, un aumento de la selectividad relacionada con una disminución del porcentaje de descomposición del amoniaco y un aumento de la temperatura del catalizador de 10 a 40°C. Ventajosamente, la cantidad de oxígeno introducida llegado el caso puede entonces disminuirse, así como las cantidades de metano y de amoniaco, lo cual tiene por consecuencia un aumento de la productividad.

El procedimiento de la invención permite eludir la utilización de un gas tóxico tal como el H_2S y recurre a un producto líquido no tóxico fácilmente vaporizable en las condiciones del procedimiento (punto de ebullición de aproximadamente 110°C). El compuesto azufrado de fórmula (I), tal como el DMDS permite mejorar significativamente la productividad del catalizador utilizado y esto, sin necesitar etapa suplementaria de purificación del producto acabado. Contrariamente a la utilización del H_2S , el producto obtenido según el procedimiento de la invención está exento de compuesto azufrado tal como H_2S , lo cual permite su utilización directa en cualquier procedimiento ulterior en el cual la presencia de azufre no es deseable, tal como un procedimiento de preparación de cianhidrina de acetona.

De forma sorprendente, se ha observado por otro lado que el compuesto azufrado de fórmula (I) tal como el DMDS tiene menos efectos negativos a largo plazo sobre el catalizador, particularmente desde un punto de vista de fragilidad de las telas de platino rodado o pérdida de metal, que otros compuestos azufrados tales como el H_2S o dimetilsulfuro (DMS). Los catalizadores pueden por consiguiente ser utilizados por un tiempo claramente más largo antes de ser cambiados.

La invención se refiere también a la utilización de al menos un compuesto azufrado que responde a la fórmula general (I): $\text{R} - \text{S} - (\text{S})_x - \text{R}'$ en la cual R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, y x es un número que va de 1 a 5, en cantidad eficaz en un procedimiento de producción de ácido cianhídrico por reacción de amoniaco y de metano (o de gas natural), para aumentar el rendimiento de dicho procedimiento.

El producto obtenido directamente a partir del procedimiento según la invención se utiliza ventajosamente para producir metionina o hidroxianálogo de la metionina por reacción con metilmercaptopropionaldehído (MMP).

La metionina, o ácido 2-amino-4-(metiltio) butírico, de fórmula química $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2)_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ es un ácido aminado esencial, no sintetizado por los animales, necesario como complemento en la ración alimentaria, particularmente de las aves de corral, cuyas necesidades en metionina son importantes. La metionina obtenida por vía de síntesis química se ha impuesto como sustituto de los aportes de origen natural (harinas de pescado, tortas de soja...) para la alimentación animal, principalmente para las aves de corral.

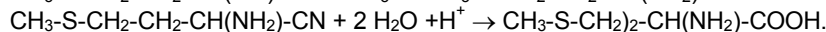
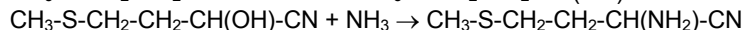
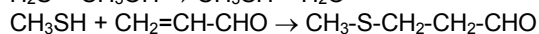
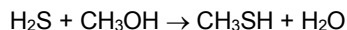
Contrariamente a otros ácidos aminados, la metionina es asimilable biológicamente tanto en forma dextrógira (d ó +) como en forma levógira (l ó -), lo cual ha permitido el desarrollo de síntesis químicas que conducen al producto racémico. Así el mercado de la metionina de síntesis es principalmente el de la dl-metionina, producto sólido corrientemente designado por DLM. Existe igualmente un derivado líquido de la metionina, el α -hidroxi ácido, correspondiente al ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)butírico de fórmula química $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2)_2\text{-CH(OH)-COOH}$, que tiene la particularidad de ser transformado in vivo en metionina de forma prácticamente cuantitativa. Este producto líquido, disponible comercialmente en forma de solución acuosa al 88% en masa, está designado corrientemente por el hidroxianálogo de la metionina.

Numerosas síntesis han sido descritas respecto a la metionina o su derivado hidroxilado, pero los procedimientos químicos explotados industrialmente se basan esencialmente en las mismas materias primas principales y los mismos intermediarios claves, a saber:

- la acroleína y el metil mercaptano (MSH) que conducen al metilmercaptopropionaldehído (MMP), designado también por 3-(metiltio)propanal o por aldehído metiltiopropiónico (AMTP),
- el ácido cianhídrico o el cianuro de sodio (NaCN), que después de la reacción con el MMP, conduce finalmente a la metionina o al hidroxianálogo de la metionina.

Se podrá hacer referencia al artículo "Techniques de l'Ingénieur", tratado Génie des Procédés, J 6-410-1 a 9 que describe las condiciones de realización industrial de los procedimientos de síntesis de la metionina utilizando el metilmercaptopropionaldehído y el ácido cianhídrico como productos intermediarios, pudiendo uno de los

procedimientos ser ilustrado esquemáticamente por las reacciones siguientes:



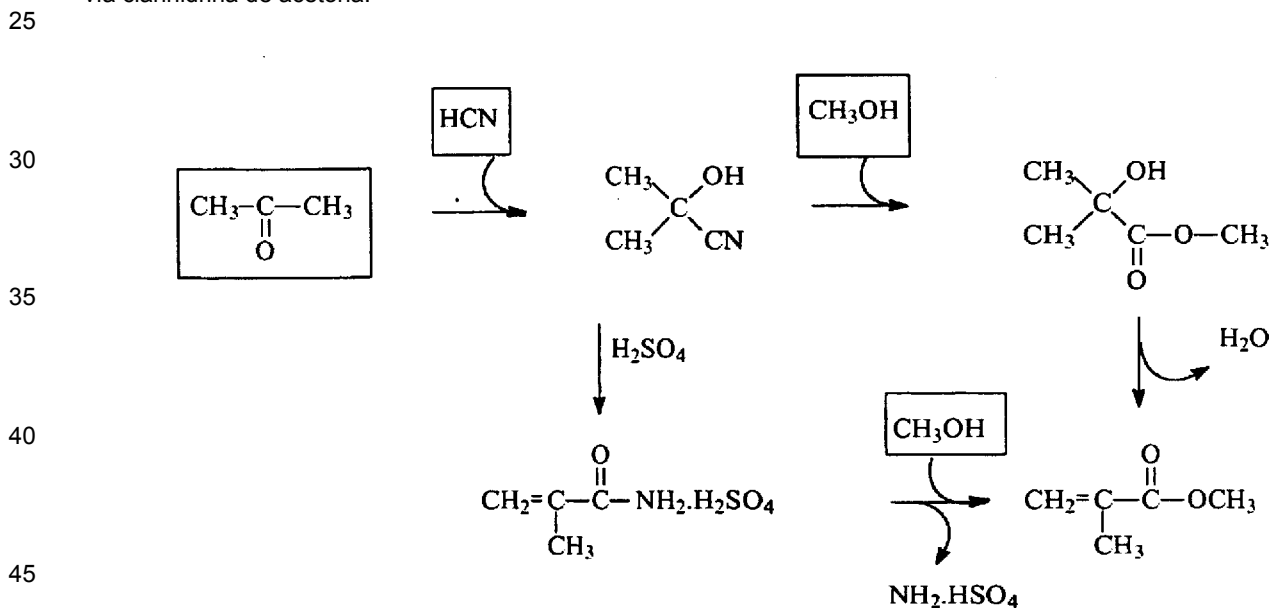
10 Ventajosamente, el producto obtenido directamente a partir del procedimiento según la invención se utiliza también para producir cianhidrina de acetona por reacción con acetona según la reacción:



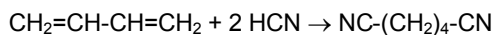
15 La acetona cianhidrina es un compuesto intermediario para producir metacrilato de metilo (MAM) según las dos vías esquematizadas a continuación. Una primera vía consiste en formar el α -oxiisobutiramida monosulfato, que se transforma en metacrilamida sulfúrica. Esta última se hidroliza seguidamente y esterifica mediante metanol para formar el metacrilato de metilo.

20 Una segunda vía consiste en hacer reaccionar directamente metanol, luego en realizar una reacción de deshidratación para conducir al metacrilato de metilo.

25 Se podrá hacer referencia al artículo Techniques de l'Ingénieur, tratado de Génie des Procédés, J 6-400-1 a 6 que describe las condiciones de realización industrial del procedimiento de producción de metacrilato de metilo según la vía cianhidrina de acetona.



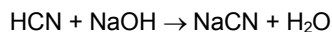
50 Ventajosamente, el producto obtenido directamente a partir del procedimiento según la invención se utiliza también para producir adiponitrilo por reacción con butadieno según la reacción :



55 El adiponitrilo, después de la hidrogenación conduce a la hexametilendiamina que es un compuesto intermediario para producir la poliamida 6-6 (Nylon®) por policondensación del adipato de hexametilendiamina.

Se podrá hacer referencia al artículo Techniques de l'Ingénieur, tratado de Génie des Procédés, J 6-515-1 a 7 que describe la síntesis de poliamida 6-6 según esta vía.

60 Ventajosamente, el producto obtenido directamente a partir del procedimiento según la invención se utiliza también para producir cianuro de sodio mediante neutralización con hidróxido de sodio según la reacción:



65 El cianuro de sodio tiene numerosas aplicaciones, particularmente para la extracción de metales preciosos, la galvanoplastia o la síntesis de compuestos químicos.

Los ejemplos que siguen ilustran la presente invención sin limitar sin embargo el alcance.

EJEMPLOS

5 Ejemplo 1

Se mezcló Gas Natural (GN), sin compuesto azufrado y titulado un 95% en volumen de metano, con amoníaco, aire y oxígeno en proporciones volúmicas CH_4/NH_3 de 1,16 y $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2$ total de 1,70. El caudal de GN fue de 4000 kg/h. La mezcla se envió a través de un lecho de 15 telas Pt/Rh (90/10). El rendimiento en HCN con relación al amoníaco se estabilizó en el 68,0% después de 48 horas, la temperatura es entonces de aproximadamente 1060°C. Se añadió DMDS a razón de 10 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Muy rápidamente, el rendimiento aumentó al 70,0%, el porcentaje de descomposición del amoníaco, determinado a partir del análisis de los gases N_2 y H_2 a la salida, cayó un 2%, y la temperatura de las telas aumentó + 10°C. El DMDS se inyectó de forma continua lo cual permitió mantener los rendimientos durante más de 60 días. La detención de la inyección del DMDS provocó una caída progresiva del rendimiento. El HCN puro producido no contiene compuesto azufrado.

Ejemplo 2

20 Se reprodujo el mismo protocolo que el ejemplo 1 salvo el DMDS que se añadió a razón de 125 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Muy rápidamente, el rendimiento aumentó al 73,0%, el porcentaje de descomposición del amoníaco cayó un 4% y la temperatura de las telas aumentó + 40°C. El DMDS se inyectó en continuo lo cual permitió mantener los rendimientos durante más de 50 días. El HCN puro producido no contiene compuesto azufrado.

25

Ejemplo 3 (comparativo)

Se reprodujo el mismo protocolo que el ejemplo 1 salvo que se añadió H_2S en lugar del DMDS. El H_2S se añadió a razón de 100 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. El rendimiento en HCN solo aumentó el 1,0%, el porcentaje de descomposición del amoníaco y la temperatura de las telas permanecieron prácticamente inalterados. Además, el HCN puro producido contiene trazas de H_2S nefastas para la aplicación río abajo.

35 Ejemplo 4

Se mezcló Gas Natural (GN), sin compuesto azufrado y titulado un 95% en volumen de metano, con amoníaco, aire y oxígeno en proporciones volúmicas CH_4/NH_3 de 1,16 y $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2$ total de 1,73. El caudal de GN fue de 4100 kg/h. La mezcla se envió a través de un lecho de 18 telas Pt/Rh (90/10). El rendimiento en HCN con relación al amoníaco fue del 67% después de 50 días de funcionamiento, la temperatura fue entonces de aproximadamente 1060°C.

40

Se añadió DMDS a razón de 15 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Muy rápidamente, el rendimiento aumentó al 69%, el porcentaje de descomposición del amoníaco, cayó al 3,5%, y la temperatura de las telas aumentó +10°C.

45

La detención de la inyección de DMDS provocó una caída del rendimiento al 67%, un aumento del porcentaje de descomposición del amoníaco del 3,5% y una caída de la temperatura de 10°C.

Se inyectó de nuevo DMDS a razón de 25 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Muy rápidamente, el rendimiento aumentó al 69%, el porcentaje de descomposición del amoníaco cayó al 3,5%, y la temperatura de las telas aumentó 10°C.

50

Ejemplo 5

55 En otro reactor que el de los ejemplos precedentes, se mezcló Gas Natural (GN), sin compuesto azufrado y titulado un 97% en volumen de metano, con amoníaco, aire y oxígeno en proporciones volúmicas CH_4/NH_3 de 1,09 y $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2$ total de 1,95. El caudal en GN fue de 3120 kg/h. La mezcla se envió a través de un lecho de 20 telas Pt/Rh (90/10). El rendimiento en HCN con relación al amoníaco se estabilizó en el 64,0% después de una semana de funcionamiento.

60

El DMDS se añadió a razón de 10 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. Muy rápidamente, el rendimiento aumentó al 67,0%, el porcentaje de descomposición del amoníaco cayó, y la temperatura de las telas aumentó. El DMDS se inyectó en continuo lo cual permitió, no obstante de las variaciones de caudal de amoníaco y gas natural, mantener el rendimiento en al menos un 67% durante 60 días. Un rendimiento del 68% se obtuvo incluso aumentando la concentración en DMDS con 20 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. La detención de la inyección de DMDS provocó una caída del rendimiento.

65

Ejemplo 6

5 Se mezcló Gas Natural (GN), sin compuesto azufrado y titulado un 94% en volumen de metano, dopado con DMDS a razón de 20 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano, con amoniaco, aire y oxígeno en unas proporciones volúmicas de CH_4/NH_3 de 1,15 y $(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/\text{O}_2$ total de 1,76. El caudal de GN fue de 3840 kg/h. La mezcla se envió a través de un lecho de 20 telas Pt/Rh (90/10). El rendimiento en HCN con relación al amoniaco fue del 66,5%, la temperatura fue entonces de aproximadamente 1060°C. La detención de la inyección de DMDS provocó una caída del rendimiento del 64%, un aumento del porcentaje de descomposición del amoniaco del 3,5% y una caída de la temperatura de 10°C.

10 El H_2S se añadió seguidamente a razón de 3 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano. El rendimiento en HCN aumentó menos de un 1,0%, el porcentaje de descomposición del amoniaco y la temperatura de las telas permanecieron prácticamente inalteradas.

15 La detención de la inyección de H_2S provocó una débil caída del rendimiento al 64%.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de ácido cianhídrico en el cual se hace pasar una mezcla gaseosa que comprende metano (o un gas natural) y amoníaco, y eventualmente aire y/u oxígeno, por un catalizador de platino, caracterizado porque se añade a la mezcla gaseosa al menos un compuesto azufrado que responde a la fórmula general (I) $R - S - (S)_x - R'$ en la cual R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y x es un número que oscila entre 1 y 5, de preferencia entre 1 y 3.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los radicales R y R' son seleccionados entre los radicales metilo, etilo o propilo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto azufrado es un disulfuro, de preferencia el dimetildisulfuro.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto azufrado se añade directamente a una al menos de las materias puras, metano o gas natural, amoníaco, o aire u oxígeno, río arriba de la mezcla.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto azufrado se añade directamente a la mezcla gaseosa a nivel del mezclador.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto azufrado se añade a la mezcla gaseosa río abajo del mezclador a la corriente gaseosa antes de su paso por el catalizador.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de compuesto azufrado añadida oscila entre 5 y 500 ppm expresadas en volumen de azufre con relación al volumen de metano, de preferencia entre 5 y 100 ppm en volumen de azufre con relación al volumen de metano.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto azufrado se inyecta en continuo.
- 35 9. Utilización de al menos un compuesto azufrado que responde a la fórmula general (I) $R - S - (S)_x - R'$ en la cual R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y x es un número que oscila entre 1 y 5, en cantidad eficaz en un procedimiento de producción de ácido cianhídrico por reacción de amoníaco y metano (o gas natural), para aumentar el rendimiento de dicho procedimiento.