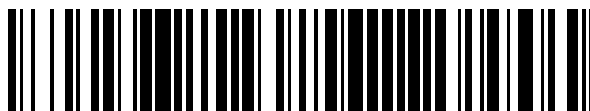


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 207**

51 Int. Cl.:

C01C 3/02 (2006.01)

B01J 12/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09726490 .7**

96 Fecha de presentación: **30.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2262734**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **MÉTODO MEJORADO PARA LA PREPARACIÓN DE ÁCIDO CIANHÍDRICO MEDIANTE DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE FORMAMIDA GASEOSA-CALENTAMIENTO DIRECTO.**

30 Prioridad:
31.03.2008 EP 08153830

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
BOEHLING, Ralf;
DECKERS, Andreas;
GRITSCH, Achim y
KOTREL, Stefan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 207 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 mejorado para la preparación de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa – calentamiento directo

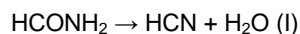
5 La presente invención hace referencia a un método para la preparación de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa, en cuyo caso la deshidratación de formamida se acopla con una reacción exotérmica, y el reactor empleado en la deshidratación comprende dos vías separadas de fluido, las cuales están separadas por una pared de reactor común, en cuyo caso se proporciona una vía de fluido para la deshidratación de formamida y la segunda vía de fluido se proporciona para la reacción exotérmica.

10 El ácido cianhídrico es un producto químico fundamental importante que sirve como producto de partida, por ejemplo, en numerosas síntesis orgánicas como la preparación de adiponitrilo, metacrilatos, metionina y formadores de complejos (NTA, EDTA). Además, se necesita ácido cianhídrico para la preparación de cianuros de álcali que se emplean en la minería y en la industria metalúrgica.

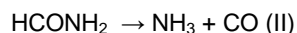
15 La mayor parte de ácido cianhídrico se produce mediante reacción de metano (gas natural) y amoníaco. En el llamado proceso Andrussov, se adiciona simultáneamente oxígeno atmosférico. De esta manera, la preparación de ácido cianhídrico transcurre autotérmicamente. En contraposición a esto, en el método llamado BMA de la empresa Degussa AG se opera sin oxígeno. La reacción catalítica endotérmica de metano con amoníaco opera por lo tanto en el método BMA externamente con un medio de calentamiento (metano o H₂). Lo desventajoso en los métodos mencionados previamente es la alta formación indeseada de sulfato de amonio puesto que la reacción de metano se consigue económicamente solo con un exceso de NH₃. El amoníaco no convertido se retira con ácido sulfúrico del gas de proceso crudo.

Otro método importante para la preparación de ácido cianhídrico es el proceso llamado SOHIO. En la amonoxidación de propeno/propano hasta acrilonitrilo se genera cerca de 10 % (respecto de propeno/propano) de ácido cianhídrico como producto secundario.

25 Otro método importante para la preparación industrial de ácido cianhídrico es la deshidratación térmica endotérmica de formamida al vacío, la cual transcurre de acuerdo con la siguiente ecuación (I):



Esta reacción se acompaña por la descomposición de la formamida según la siguiente ecuación (II) y se forma amoníaco y monóxido de carbono:



30 El amoníaco generado se retira del gas crudo con ácido sulfúrico. Sin embargo, debido a la alta selectividad se produce solo muy poco sulfato de amonio.

El amoníaco formado cataliza la polimerización del ácido cianhídrico deseado y conduce de esta manera a un detrimento de la calidad del ácido cianhídrico y a una reducción del rendimiento del ácido cianhídrico deseado.

35 La polimerización de ácido cianhídrico, y la formación de hollín asociada con ésta, pueden suprimirse adicionando pequeñas cantidades de oxígeno en forma de aire, tal como se revela en EP-A 0 209 039. En EP-A 0 209 039 se revela un método para la disociación termolítica de formamida en cuerpos moldeados de óxido de aluminio o de óxido de aluminio-óxido de silicio altamente sinterizados o en cuerpos moldeados de cromo-níquel-acero, anticorrosivos, resistentes a altas temperaturas. Según los ejemplos, la disociación se realiza en reactores de un tubo que se llenan con el catalizador mencionado previamente y se calientan desde afuera con un baño de sal.

40 La US 2,042,451 hace referencia a un método para la deshidratación de formamida para la preparación de ácido cianhídrico, en cuyo caso en calidad de catalizador se emplea una superficie calentada la cual se recubre con una capa delgada, catalíticamente activa, de óxido. Como material para la superficie calentada se emplea latón o hierro y como capa de óxido catalíticamente activa sirven óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de cromo u óxido de estaño. De acuerdo con la descripción en US 2,042,451 ninguna parte del gas de formamida a descomponerse está alejada más de media pulgada de la superficie catalítica. Para realizar la descomposición endotérmica de formamida, de acuerdo con US 2,042,451 se emplea un horno.

DE-A 1 000 796 hace referencia a un método para disociar vapor de formamida, en cuyo caso se considera un gradiente de temperatura de modo que la disociación se efectúa sobre silicatos o espinelas que contienen óxido de hierro, en masa o en forma de granos, altamente calcinado dentro del espacio de la reacción, cuyas paredes tienen

una actividad catalítica más baja que los catalizadores en el espacio de disociación. La pared está compuesta, por ejemplo, de acero inoxidable que contiene, principalmente, alrededor de 84% de hierro y 16% de cromo. El espacio de disociación se forma por tubos externamente calentados.

5 En WO 2004/050587 se revela un método para la preparación de ácido cianhídrico, en cuyo caso la disociación se realiza en tubos metálicos vacíos que tienen una superficie de reactor interna compuesta de un acero que contiene hierro, así como cromo y níquel. Con el método también se logran altas selectividades de ácido cianhídrico incluso si se aplica un vacío bajo. El proceso se puede llevar a cabo a presiones de hasta 300 mbar. Según los ejemplos, la deshidratación se realiza en un tubo de reacción que se calienta por electricidad desde el exterior.

10 US 1,675,366 describe un método para la preparación de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa en un reactor de haz de tubos cuyos tubos de latón actúan catalíticamente durante la reacción de deshidratación. El calentamiento puede efectuarse, por ejemplo, por combustión directa; no se describe la posibilidad de una combustión catalítica

15 Para proporcionar las temperaturas altas que se necesitan para la deshidratación de la formamida, los reactores de acuerdo con el estado de la técnica se calientan usualmente desde afuera, con frecuencia con gas circulante que se calienta mediante el gas de combustión. Por la mala transferencia de calor en el lado del gas de calentamiento, relacionada con esto, en combinación con la considerable cantidad de calor necesaria para la disociación (deshidratación), se requieren altas superficies de intercambio de calor para introducir el calor requerido para la deshidratación de formamida. Por lo tanto, la parte de deshidratación (parte de reacción) representa una parte considerable de los costes de inversión en la construcción de una planta para la preparación de ácido cianhídrico
20 mediante deshidratación de formamida debido a las grandes superficies de intercambio de calor de los reactores y al ciclo de gas circulante con generación de gas de combustión.

Además, es deseable proporcionar pequeñas unidades de producción para la preparación de ácido cianhídrico con el fin de evitar el transporte de ácido cianhídrico o el cianuro de metal alcalino producido a partir del mismo (producción sobre demanda). En tal caso, los grandes reactores con ciclos de gas circulante son un obstáculo.

25 Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un método para la preparación de ácido cianhídrico que puede realizarse en sistemas compactos, económicos que tiene dinámicas rápidas de inicio y de finalización y una introducción eficiente de calor, de modo que sea posible la producción sobre demanda de ácido cianhídrico. El método debe tener una alta selectividad para el ácido cianhídrico deseado y debe operarse prescindiendo del gas circulante.

30 El objeto se logra mediante un método para la preparación de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa a temperaturas de 350 a 650°C en un reactor, en cuyo caso la deshidratación de formamida se acopla con una reacción exotérmica porque el reactor comprende dos vías de fluido separadas, las cuales están separadas por una pared de reactor común, y una vía de fluido se proporciona para la deshidratación de formamida y la segunda vía de fluido se proporciona para la reacción exotérmica y la pared de reactor común se compone de un material con una conductividad térmica específica λ de al menos 10 W/(mK), preferible de al menos 15 W/(mK),
35 particularmente preferible 20 W/(mK).

El método de la invención se caracteriza porque la reacción exotérmica es una combustión catalítica de gases combustibles introduciendo oxígeno.

Construido λ de al menos 10 W/(mK), preferiblemente de al menos 15 W/(mK), particularmente preferible 20 W/(mK).

40 En el contexto de la presente solicitud por acoplamiento de la deshidratación de formamida con una reacción exotérmica se entiende un acoplamiento energético respecto del intercambio de calor. Mediante el acoplamiento de la deshidratación endotérmica de formamida con una reacción exotérmica puede lograrse una reducción ostensible del área requerida para el intercambio de calor y un desistimiento al gas circulante. Mediante la pared de reactor común que separa la deshidratación endotérmica de formamida y la reacción exotérmica con una conductividad
45 térmica específica de al menos 10 W/(mK) se hace posible un acoplamiento térmico eficiente entre la reacción exotérmica y la deshidratación endotérmica de formamida.

De esta manera es posible proporcionar pequeñas unidades de producción para la producción de ácido cianhídrico por lo cual se reducen los costes de inversión y se hace posible una producción sobre demanda.

50 Frente a una introducción del calor por gas circulante, tal como se realiza en el estado de la técnica, en el método de la invención se reduce en varias veces la carga de gas del lado del calentamiento. Por lo tanto, a pérdida igual de presión, el reactor empleado para la deshidratación de formamida (en donde se realiza la descomposición) está construido de manera esencialmente más compacta. Adicionalmente, se suprimen el compresor de gas circulante usualmente empleado y la generación de gas circulante. Opcionalmente, en el método de la invención puede

emplearse un intercambiador de calor gas/gas para calentar previamente el aire de combustión y para recuperación de calor

5 Al acoplar la deshidratación endotérmica de formamida con una reacción exotérmica pueden ocurrir procesos de encendido y apagado en el reactor, es decir que si el calor de la reacción exotérmica por el lado de calentamiento no se disipa de manera suficiente en el lado de la reacción mediante la deshidratación de formamida, en el reactor pueden formarse los llamados *hot-spots* (puntos calientes) y altos gradientes de temperatura. Además de las pérdidas de selectividad y de conversión a causa de tales *hot-spots* puede ocurrir además una destrucción térmica del reactor en el área de los *hot-spots*. Mediante el empleo según la invención de una pared de reactor que separa la reacción exotérmica de la deshidratación de la formamida, el calor de la reacción exotérmica puede distribuirse por la conducción térmica de la pared del reactor de tal modo que se impidan la formación de *hot-spots* y la formación de altos gradientes de temperatura en el reactor. Para prevenir *hot-spots*, además de la conducción suficiente de calor del material de reactor también es necesario seleccionar las dimensiones adecuadas de la longitud de canal y del espesor de la placa. Aquí los canales más cortos y las placas más gruesas conducen a *hot-spots* (puntos calientes) más bajos.

15 Un acoplamiento térmico mejorado y distribución mejorada del calor de reacción puede lograrse de acuerdo con la invención mediante:

- transmisión de calor mejorada entre el gas y el material de pares

- reacción catalítica de pared: generación/consumo del calor en la pared

20 - distribución del calor de reacción por una gran parte del material de pared y conductividad térmica específica de al menos 10 W/(mK).

El acoplamiento de reacciones endotérmicas con reacciones exotérmicas ya se conoce en el estado de la técnica. Sin embargo, en un proceso para la preparación de ácido cianhídrico un acoplamiento tal de reacciones exotérmicas y endotérmicas no se había mencionado antes.

25 EP 0 967 005 A2 hace referencia a un reactor para la reformación de vapor de un material de partida de hidrocarburo o derivado de hidrocarburo, tal como metanol, al realizar simultáneamente una oxidación catalítica del material de partida para proporcionar el calor necesario para la reacción de reformación. El reactor empleado de acuerdo con EP 0 967 005 A2 comprende una etapa de oxidación para realizar la oxidación mientras se alimenta el material de partida y un gas que contiene oxígeno así como una etapa de reformación que va después de la etapa de oxidación para realizar la reacción de reformación del vapor, en cuyo caso la etapa de reformación se encuentra en conexión de transferencia térmica con la etapa de oxidación. El reactor según EP 0 967 005 A2 debe servir principalmente para obtención de hidrógeno para vehículos operados con celdas de combustible. La EP 0 967 005 A2 no contiene datos exactos como la conexión de transferencia de calor entre la etapa de reformación y la etapa de oxidación. Solo se menciona que la etapa de reformación está en conexión de transferencia de calor con la etapa de oxidación a través de una pared de separación hermética a los gases. La EP 0 967 005 A2 no contiene datos respecto del material de la pared de separación hermética a los gases.

40 En la EP 0 885 653 A2 se divulga un reactor compacto para reacciones químicas catalizadas en fase gaseosa y/o líquida a través de las cuales fluyen dos corrientes de materiales en co-corriente y en contra-corriente, en cuyo caso se garantiza un muy buen contacto térmico del catalizador así como entre ambas corrientes. De acuerdo con EP 0 885 653 A2 el reactor está compuesto de canales de flujo paralelos para las dos corrientes de material, los cuales se generan por plegado tipo acordeón de una pared de separación. En los pliegues formados de esta manera se instalan estructuras onduladas de tal manera que se produzcan canales continuos de flujo para las corrientes de fluido. Las paredes del reactor pueden recubrirse con un catalizador. Sin embargo, en la EP 0 885 653 A2 no se menciona cuales materiales o catalizadores se emplean en el reactor.

45 En WO 01/32302 A1 se revela un circuito de reactor para el acoplamiento autotérmico de reacciones exo- y endotérmicas con una dirección separada de ambas corrientes de reacción, el cual comprende segmentos de intercambio térmico entre todos los gases reactantes alimentados y todos los gases de producto calientes así como una región de reacción en la que transcurren las reacciones exotérmicas y las endotérmicas en intercambio térmico directo entre las mismas. Respecto de los materiales empleados que hacen posible el intercambio térmico de acuerdo con WO 01/32302, la WO 01/32302 A1 no contiene datos.

50 Tal como ya se mencionó previamente, ninguno de los documentos mencionados previamente hace referencia a un método para la preparación de ácido cianhídrico. Además, de ninguno de los documentos mencionados previamente se infiere que la formación de altos gradientes de temperatura en el reactor, así como la formación de *hot-spots* (puntos calientes), pueden impedirse porque la transferencia de calor se efectúa en dirección axial por toda la pared común del reactor que tienen una conductividad térmica específica λ de al menos 10 W/(mK).

La reacción exotérmica de acuerdo con el método de la invención es una combustión catalítica de gases combustibles alimentando oxígeno, preferiblemente oxígeno de aire. Como gases combustibles son fundamentalmente todas las mezclas de gas y gases que pueden emplearse para la generación de gas residual. Usualmente se emplean hidrocarburos o mezclas que contienen hidrocarburo como gases combustibles.

5 Hidrocarburos adecuados son principalmente metano, etano, propano, butano, pentano así como mezclas de estos gases o mezclas que contienen uno o varios de los hidrocarburos mencionados, así como otros gases. Gases combustibles adecuados son conocidos por el experto en la materia.

La combustión de los gases combustibles se efectúa en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados también son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, pueden emplearse metales nobles y aleaciones de metales del grupo 8B y 1 B, como Pt, Pd, Ag y Au. También se usan óxidos como, por ejemplo, MgO, CoO, MoO₃, NiO, ZnO, Cr₂O₃, WO₃, SnO, CuO/Cu₂O, MnO₂ o V₂O₅. También son adecuados óxidos mixtos como, por ejemplo, CuO-ZnO-Al₂O₃, CoO-MgO, CoOLa₂O₃, La₂CuO₄, Nd₂CuO₄, Co-ZnONiO-MoO₃, perowskitas como LaMnO₃, CoTiO₃, LaTiO₃, CoNiO₃ y espinelas como CuAl₂O₄, MgAl₂O₄, (Cu, Zn)Al₂O₄, (Cu, Zn, Ba)Al₂O₄, (Cu, Zn, Mg)Al₂O₂, (Cu, Zn, Va) Al₂O₄ o LaNiO₄. Es posible adicionar los catalizadores en forma de componentes internos o de material molido a la parte del reactor donde se efectúa la combustión catalítica, es decir en la vía de fluido prevista para la reacción exotérmica. Además, es posible de manera alterna o conjunta con los componentes internos o los materiales molidos que el lado de la pared del reactor que está en contacto con el gas combustible tenga un recubrimiento con efecto catalítico. Particularmente se prefieren variantes sin componentes internos o materiales molidos con paredes recubiertas, Este recubrimiento se compone en general de los materiales catalizadores previamente mencionados. Los métodos para la aplicación del recubrimiento son conocidos por el experto en la materia. Usualmente el recubrimiento con efecto catalítico tiene un espesor en general de 0,01 a 200 µm, preferible 0,1 a 100 µm, particularmente preferible 0,5 a 70 µm. El espesor del recubrimiento con efecto catalítico se selecciona generalmente de tal modo que esencialmente no se perjudique la conductividad térmica específica de la pared del reactor recubierta.

25 Como catalizador en la combustión catalítica de gases combustibles particularmente se prefiere emplear un recubrimiento con efecto catalítico de la pared del reactor (sin componentes internos o materiales molidos adicionales) que se selecciona particularmente preferible del grupo que se compone de los metales de los grupos 1b y 8 b de la tabla periódica o de la clase de los óxidos mixtos, particularmente las perowskitas.

El oxígeno requerido para la combustión catalítica puede mezclarse totalmente con el gas combustible directamente a la entrada del gas combustible al reactor. Sin embargo, también es posible dosificar solo una parte de un reactante, ya sea oxígeno o gas combustible, a la entrada al reactor y alimentar las otras cantidades del reactante al otro reactante en varios sitios a lo largo de la vía de fluido. En tal caso, la parte del reactante que se dosificó al principio debe ser menor que la cantidad de reactante que se requiere para la combustión completa de los gases combustibles. Alimentando un reactante de la combustión en varios sitios a lo largo de la vía de fluido se logra que no se combusta toda la cantidad del gas combustible directamente al principio de la vía de fluido sino que se efectúa una combustión de los gases combustibles a lo largo de toda la vía de fluido. De esta manera puede lograrse una distribución aún más homogénea del calor que se genera durante la reacción exotérmica.

La deshidratación endotérmica de formamida gaseosa se efectúa a temperaturas de 350 a 650°C, preferible 450 a 550°C, particularmente preferible 500 a 550°C. Si se seleccionan temperaturas más altas debe contarse con selectividades peores.

La presión durante la deshidratación de formamida es en general de 100 mbar a 4 bar, preferible 300 mbar a 3 bar.

Previamente y en lo sucesivo, por presión en el contexto de la presente invención ha de entenderse la presión absoluta.

45 El tiempo de residencia óptimo de la corriente de gas de formamida en el proceso de la invención resulta de la carga de formamida específica en longitud que es generalmente de 0,02 a 0,4 kg/(mh), preferible 0,05 a 0,3 kg/(mh), particularmente preferible 0,08 a 0,2 kg/(mh) en el área de flujo laminar. De esta manera, el tiempo de residencia óptimo depende del diámetro del tubo. Diámetros de tubo pequeños dan lugar, por lo tanto, a tiempos óptimos de residencia más cortos. Como se mencionó previamente, el valor indicado previamente de la carga de formamida específica para longitud es válido para el área de flujo laminar. En el caso de flujo laminar la carga puede ser más alta.

Se prefiere el método de la invención en presencia de oxígeno, preferiblemente oxígeno de aire. Las cantidades de oxígeno, preferible oxígeno de aire, son en general de > 0 a 10 % molar, respecto de la cantidad empleada de formamida, preferible 0,1 a 10 % molar, particularmente preferible 0,5 a 3 % molar. Para esto, la formamida gaseosa (vapor de formamida) puede mezclarse con oxígeno, preferible con oxígeno de aire, antes de la alimentación al reactor de tubo o al reactor de placa.

La deshidratación catalítica de la invención puede realizarse en cada uno de los catalizadores conocidos para la deshidratación catalítica de formamida. Para el experto en la materia son conocidos los catalizadores adecuados para la deshidratación de formamida. Por ejemplo, la deshidratación catalítica de la invención puede realizarse en presencia de cuerpos moldeados como catalizadores, en cuyo caso los cuerpos moldeados se seleccionan del grupo que se compone de cuerpos moldeados altamente sinterizados compuestos de óxido de aluminio y, opcionalmente, óxido de silicio, preferible de 50 a 100 % en peso de óxido de aluminio y 0 a 50 % en peso de óxido de silicio, particularmente preferible de 85 a 95 % en peso de óxido de aluminio y 5 a 15 % en peso de óxido de silicio, y cuerpos moldeados de cromo-níquel-acero, como se describen, por ejemplo, en EP-A 0 209 039. Además, los catalizadores adecuados para la deshidratación catalítica de acuerdo con la invención pueden ser paquetes de hierro u óxido de hierro sobre materiales porosos de soporte, por ejemplo óxido de aluminio. Paquetes adecuados se describen, por ejemplo, en DE-A 101 38 553.

Si se emplean cuerpos moldeados, como posibles cuerpos moldeados pueden usarse briquetas tanto ordenadas como no ordenadas, por ejemplo anillos de Raschid, anillos de Pal, tabletas, esferas y briquetas similares. Lo esencial aquí es que los paquetes hacen posible una buena transferencia de calor en el caso de una pérdida moderada de presión. El tamaño o la geometría de las briquetas usadas dependen en general del diámetro interno de los reactores a llenarse con estos cuerpos moldeados, preferiblemente reactores de tubo o reactores de placas.

Paquetes adecuados de acero u óxido de hierro son generalmente paquetes ordenados. Los paquetes ordenados son preferiblemente mezcladores estáticos. Mediante el empleo de mezcladores estáticos puede lograrse una presión uniforme y una transferencia térmica sobresaliente en el reactor de tubo o en el reactor de placa. Los mezcladores estáticos pueden tener cualquier geometría tal como es conocido por el experto en la materia. Mezcladores estáticos preferidos se componen de láminas, en cuyo caso se trata de láminas perforadas y/o láminas moldeadas. Obviamente también pueden emplearse láminas agujereadas moldeadas

Cuerpos moldeados adecuados se describen en EP-A 0 209 039 y los mezcladores estáticos adecuados se describen en la DE-A 101 38 553.

Además, es posible que los sitios de la pared del reactor que están en contacto con la formamida tengan un recubrimiento con efecto catalítico. Este recubrimiento puede presentarse de manera alterna o conjuntamente con uno de los catalizadores mencionados previamente. Recubrimientos con efecto catalítico que son adecuados son conocidos por el experto en la materia. Usualmente, el espesor del recubrimiento con efecto catalítico se selecciona de tal modo que esencialmente no se perjudica la conductividad térmica específica de la pared del reactor.

Se encontró que una pared de reactor con efecto catalítico, de hierro o de acero, empleada frecuentemente según el estado de la técnica en un reactor para la deshidratación de formamida, en el método de la invención, permite solo longitudes pequeñas de canal debido a la baja conductividad térmica del hierro o del acero. De acuerdo con la invención, la pared común del reactor que separa las vías de fluido (vía de fluido para la deshidratación de formamida y vía de fluido para una reacción exotérmica), para permitir geometrías más largas de canal, está hecha de un material seleccionado del grupo compuesto por cobre, plata, aluminio, magnesio, óxido de magnesio, latón, carburos, principalmente carburos de silicio, nitruros, principalmente nitruro de aluminio, carbono, principalmente en forma de grafito o nanotubos de carbono (CNT), silicio y carburo de silicio infiltrado por silicio resistente a la oxidación SiSiC.

Se encontró que una conductividad térmica elevada de la pared de reactor común que separa las vías de fluido es favorable para un acoplamiento de la reacción exotérmica con la deshidratación endotérmica de formamida. Los materiales previamente mencionados tienen conductividades térmicas específicas que se encuentran por encima de 100 W/(mK). Otro factor importante para lograr una buena conductividad térmica y una temperatura uniforme a través de la vía de fluido para la deshidratación de formamida y, de esta manera, una operación estable es, además de la conductividad térmica del material de la pared de reactor común que separa las vías de fluido, el espesor de la pared común del reactor. El espesor de la pared de reactor común usualmente es de 0,5 a 10 mm, preferible de 1 a 6 mm, particularmente preferible de 1 a 3 mm. Aquí, placas más gruesas generalmente conducen a un flujo de calor que aumenta dentro del material de reactor y a una temperatura más uniforme a través de la vía de fluido para la deshidratación de formamida y de esta manera a un punto de operación más estable. Espesores muy elevados conducen solamente a un ligero mejoramiento del flujo térmico pero aumentan el consumo de materiales y tamaño de la estructura.

El reactor empleado en el método de la invención generalmente es un reactor de múltiples tubos o un reactor de placa que tiene al menos dos vías de fluido separadas que están separadas por una pared común del reactor, en cuyo caso una vía de fluido se provee para la deshidratación de formamida y la segunda vía de fluido se provee para la reacción exotérmica.

Un reactor preferido es un reactor de placa en el que las placas individuales están unidas entre sí por toda su área, hechas de al menos dos capas A y B dispuestas una sobre otras en paralelo, en cuyo caso la capa A tiene al menos

dos canales de reacción dispuestos en paralelo en los cuales se efectúa la deshidratación catalítica, y la capa B tiene al menos dos canales dispuestos en paralelo en los cuales se efectúa la reacción exotérmica.

5 En el contexto de la presente solicitud se entiende por capa una unidad estructural plana, bidimensional en gran parte; es decir, una unidad estructural cuyo espesor es despreciablemente pequeño en proporción a su área. Una capa es, preferiblemente, una placa esencialmente plana que está estructurada para la formación de los canales previamente mencionados. Espesores adecuados de la capa corresponden a los espesores previamente mencionados de la pared común del reactor.

10 Con el fin de lograr una distribución de calor lo mejor posible y una temperatura uniforme por la vía de fluido para la deshidratación de formamida y de esta manera obtener una operación estable, es deseable que el reactor previamente mencionado tenga las longitudes de borde más cortas posibles. Longitudes adecuadas de borde son generalmente de 2 a 100, preferible 3 a 70, particularmente preferible de 6 a 40 cm. La longitud óptima de borde depende de la conductividad térmica del material empleado. En el contexto de la presente solicitud de patente, por longitudes de borde ha de entenderse la extensión de las placas previamente mencionadas en dos dimensiones en un plano (en cuyo caso, la extensión en una dimensión significa respectivamente una longitud de borde).

15 El reactor de tubo o reactor de placa previamente mencionados usualmente tiene de 2 a 1000, preferiblemente de 40 a 500, capas A dispuestas una sobre otra en forma alterna en las cuales se efectúa la deshidratación catalítica, y las capas B en las que ocurre la reacción exotérmica, diseñadas de tal modo que cada capa individual tiene una gran cantidad, preferible 10 a 500, particularmente preferible 20 a 200, canales dispuestos en paralelo entre sí, que forman una vía de flujo continua desde un lado de la capa al lado opuesto de la misma.

20 Como se menciona arriba, la formamida gaseosa a deshidratar fluye a través de las capas A respectivas y un gas de combustión usualmente fluye a través de las capas B.

La vía de fluido para la deshidratación de formamida y la vía de fluido para la reacción exotérmica tienen respectivamente, en una forma preferida de realización, una longitud de 2 a 100 cm, preferible 3 a 70 cm, particularmente preferible 6 a 40 cm.

25 El diámetro hidráulico promedio de los canales de reacción de las capas A en el reactor empleado preferiblemente, previamente mencionado, es generalmente de 0,5 a 6 mm, preferible > 1 a 4 mm, particularmente preferible > 1 a 3 mm. Los canales de las capas B generalmente tienen un diámetro hidráulico promedio de < 4 mm, preferible de 0,2 a 3 mm, particularmente preferible de 0,5 a 2 mm.

30 Se encontró que a igual longitud del reactor de tubos o del reactor de placas e igual carga de formamida, diámetros más pequeños (geometrías de canal) no conducen a una reducción esencial de la conversión en el ácido cianhídrico deseado a pesar de la carga superficial esencialmente superior en las pequeñas geometrías de canal. Además se encontró que un bloqueo de los tubos de reacción del reactor de tubos o del reactor de placas a causa de depósitos puede evitarse en el rango de los milímetros generalmente de 0,5 a 6 mm, preferible > 1 a 4 mm, particularmente preferible > 1 a 3 mm, de tal modo que pueden lograrse largos tiempos de vida útil del reactor de tubos o del reactor de placas, mili/microestructurados.

35 El diámetro hidráulico d_h es un parámetro teórico por medio del cual se pueden realizar cálculos sobre tubos o canales que tienen una sección transversal no circular. El diámetro hidráulico es el cociente de cuatro veces la sección transversal de flujo A dividida por la circunferencia E de una sección transversal de muestra:

$$d_h = 4 A/U$$

40 El diámetro hidráulico promedio hace referencia respectivamente a un canal de reacción del reactor empleado preferiblemente.

45 Como ya se mencionó previamente, las capas A a través de las cuales fluye la formamida gaseosa se disponen alternando con las capas B, a las cuales, en un lado de la capa respectiva, se alimenta el compuesto requerido para la reacción exotérmica y oxígeno, preferiblemente oxígeno del aire (opcionalmente, una parte de un reactivo, en cuyo caso otras porciones se alimentan en varios sitios a lo largo de la vía de fluido) y, en el otro lado de la capa respectiva, se sustrae la mezcla generada en la reacción exotérmica. En el contexto de la invención, por una disposición alternante de las capas A y B ha de entenderse que cualquiera capa A es seguida por una capa B o que cada par de capas A sucesivas es seguido por una capa B o que cada capa A es seguida por un par de capas B sucesivas. En cada caso, debe asegurarse que las capas A tengan al menos una pared de reactor común con las capas B a fin de hacer posible el acoplamiento térmico de conformidad con la invención.

La pérdida de presión en el proceso de deshidratación de la invención se ajusta de manera que generalmente sea <2 bar, preferiblemente de 0,02 a 1 bar.

5 Los canales de las capas A y B en el reactor empleado preferiblemente pueden disponerse de manera que resulte una corriente cruzada, una contracorriente o una corriente continua. Además, son concebibles cualesquiera formas mixtas. Fundamentalmente en el proceso de la invención se prefiere la corriente continua de flujo a fin de lograr la distribución de temperatura más uniforme posible por el reactor.

10 En el reactor empleado preferiblemente según la invención para los canales de las capas A, en un extremo de las capas A, usualmente se proporciona un dispositivo distribuidor para introducción de los materiales de partida (la formamida gaseosa) y en el otro extremo de las capas A se proporciona un dispositivo recolector para el producto de reacción (ácido cianhídrico). En tal caso un dispositivo distribuidor abastece generalmente a todas las capas A. Además, generalmente se provee un dispositivo recolector para todas las capas. Usualmente todas las capas A forman un sistema continuo de canales de reacción.

15 En general para las capas B, en cuyos canales se efectúa la reacción exotérmica, también se proporciona respectivamente el dispositivo distribuidor y recolector que concierne las capas A. Sin embargo, también es posible que las capas B tengan varios dispositivos distribuidores para hacer posible la adición distribuida de un reactante a la reacción exotérmica en varios sitios a lo largo de la vía de fluido. Usualmente todas las capas B forman un sistema continuo de canales en los que se efectúa una reacción exotérmica.

20 En una forma de realización del reactor empleado preferiblemente el dispositivo distribuidor y recolector está conformado respectivamente como una cámara dispuesta respectivamente afuera de la pila de capas A o B. En tal caso las paredes de la cámara pueden ser rectas o combadas en forma semicircular, por ejemplo. Lo esencial es que la forma geométrica de la cámara es adecuada para conformar el flujo y la pérdida de presión de tal manera que se logre un flujo uniforme de los canales.

25 En otra forma de realización los dispositivos de distribución y recolección se disponen respectivamente dentro de una pila de capas A o B mientras que los canales de cada capa A o cada capa B, dispuestos paralelamente entre sí, en la región de cada uno de los dos extremos de la capa tienen respectivamente un canal transversal que conecta los canales dispuestos paralelamente entre sí y todos los canales transversales dentro de una pila de las capas A o B están conectados por un canal recolector dispuesto esencialmente en perpendicular a estos planos de las capas A o B. En este caso también es esencial que la forma geométrica de la cámara sea adecuada para conformar un flujo y una pérdida de presión de tal modo que se logre un flujo uniforme de los canales. Para el experto en la materia son conocidas las formas geométricas adecuadas de la cámara.

30 Como se mencionó previamente, por las dos formas de realización mencionadas previamente no debe excluirse que el oxígeno requerido para realizar la reacción exotérmica puede alimentarse en varios sitios a lo largo de la vía de fluido.

35 En la figura 1 a manera de ejemplo se representa un corte tridimensional esquemático de un reactor adecuado. En este caso en la figura 1 se disponen las capas A y B alternándose, en cuyo caso a cada capa A le sigue una capa B y la disposición de las capas A y B se efectúa que resulta una guía de corriente cruzada.

En la figura 1:

A significa las capas A por las que fluye formamida

B significa las capas B donde se efectúa la reacción exotérmica

40 Las flechas indican respectivamente la dirección de corriente de la formamida o del medio empleado para realizar la reacción exotérmica.

En la figura 2 se representa a manera de ejemplo una vista superior esquemática en cuyo caso se trata de una capa A o B. Dentro de la capa se representa esquemáticamente un dispositivo distribuidor V y un dispositivo recolector S.

En la figura 2:

45 V significa un dispositivo distribuidor

S significa un dispositivo recolector

K significa canales

5 La elaboración del reactor empleado preferiblemente puede efectuarse de acuerdo con procesos conocidos por el experto en la materia. Procesos adecuados se revelan, por ejemplo, en V. Hessel, H. Lowe, A. Muller, G. Kolb, Chemical Microprocess Engineering-Processing and Plants, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, páginas 385 a 391 y W. Ehrfeld, V. Hessel, V. Haferkamp, Microreactors, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1999. La elaboración comprende usualmente la generación de una microestructura en las capas individuales mediante el procesamiento de placas hechas de materiales adecuados para el reactor, el apilamiento de las placas, la juntura de las capas para el montaje del reactor y la instalación de conexiones para introducir la formamida gaseosa o la descarga del ácido cianhídrico y, opcionalmente, la introducción y descarga de los materiales de partida empleados y de los productos generados en la reacción exotérmica. En la DE-A 10 2005 051 10 637 se describen diferentes métodos de elaboración para reactores microestructurados que pueden aplicarse de manera correspondiente para la fabricación del reactor previamente descrito.

La formamida empleada en el método de la invención se obtiene evaporando formamida líquida. Para el experto en la materia son conocidos los métodos adecuados para evaporar formamida líquida y éstos se describen en el estado de la técnica mencionado en la introducción de la presente descripción.

15 La evaporación de la formamida líquida se efectúa preferiblemente en un vaporizador a temperaturas de 200 a 300°C, preferible 210 a 260°C, particularmente preferible 220 a 240°C. La presión al evaporar la formamida líquida es usualmente de 400 mbar a 4 bar, preferible 600 mbar a 2 bar, particularmente preferible 800 mbar a 1,4 bar.

20 En una forma preferida de realización, la evaporación de la formamida líquida se realiza durante tiempos de permanencia cortos. Tiempos de permanencia particularmente preferidos son de < 20 s, preferible 10 s, cada caso con respecto a la formamida líquida.

Debido a los tiempos de permanencia muy cortos en el evaporador, la formamida puede evaporarse casi completamente sin la formación de productos secundarios.

25 Los mencionados previamente tiempos cortos de residencia de la formamida en el vaporizador se logran preferiblemente en aparatos microestructurados. Aparatos microestructurados adecuados que pueden emplearse como se describen, por ejemplo, en DE-A 101 32 370, WO 2005/016512 y WO 2006/108796.

Un método particularmente preferido para evaporar formamida líquida así como microvaporizadores empleados de manera particularmente preferida se describen en la solicitud que está simultáneamente en trámite con el título "Proceso mejorado para la preparación de ácido cianhídrico por deshidratación catalítica de formamida gaseosa" – con el número de solicitud europea 07 120 540.5, a cuya divulgación se hace referencia de manera explícita.

30 Mediante el empleo de vaporizadores microestructurados en combinación con el método de la invención pueden ponerse a disposición plantas particularmente compactas y que ahorran costes para la preparación de ácido cianhídrico a partir de formamida.

35 El método de la invención para la preparación de ácido cianhídrico suministra el ácido cianhídrico deseado en selectividades altas generalmente de > 90 %, preferiblemente > 95 %, de modo que se logren rendimientos generalmente de > 80 %, preferiblemente > 85 %, particularmente preferible > 88 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa a temperaturas de 350 a 650°C en un reactor, en cuyo caso la deshidratación de formamida se acopla con una reacción exotérmica, mientras que el reactor comprende dos vías de fluido separadas que se separan por una pared común de reactor, en cuyo caso una vía de fluido está provista para la deshidratación de formamida y la segunda vía de fluido está provista para la reacción exotérmica y la pared común de reactor está hecha de un material con una conductividad térmica específica λ de al menos 10 W/(mK), caracterizado porque la reacción exotérmica es una combustión catalítica de gases combustibles con alimentación de oxígeno.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el lado de la pared común del reactor que está en contacto con el gas combustible tiene un recubrimiento con efecto catalítico.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el recubrimiento se selecciona del grupo compuesto por metales nobles de los grupos 8B o 1B, aleaciones que contienen metales de los grupos 8B y/o 1 B, óxidos seleccionados de MgO, CoO, MoO₃, NiO, ZnO, Cr₂O₃, WO₃, SnO, CuO/Cu₂O, MnO₂ y V₂O₅, óxidos mixtos seleccionados de CuO-ZnO-Al₂O₃, CoO-MgO, CoO-La₂O₃, La₂CuO₄, Nd₂CuO₄ y Co-ZnONiOMoO₃, perowskitas seleccionadas de LaMnO₃, CoTiO₃, LaTiO₃ y CoNiO₃ y espinelas seleccionadas de CuAl₂O₄, MgAl₂O₄, (Cu, Zn)Al₂O₄, (Cu, Zn, Ba)Al₂O₄, (Cu, Zn, Mg)Al₂O₂, (Cu, Zn, Va) Al₂O₄ y LaNiO₄.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el oxígeno se alimenta al gas combustible o el gas combustible se alimenta al oxígeno en varios sitios a lo largo de la vía de fluido.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la deshidratación catalítica se realiza a una presión de 100 mbar a 4 bar, preferiblemente 300 mbar a 3 bar.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la deshidratación catalítica se efectúa a una carga de formamida específica de longitud de 0,02 a 0,4 kg/(mh) en el área de flujo laminar.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la deshidratación catalítica se efectúa en presencia de oxígeno.
- 25 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la deshidratación catalítica se efectúa en presencia de cuerpos moldeados seleccionados de cuerpos moldeados altamente sinterizados compuestos de óxido de aluminio y opcionalmente de óxido de silicio y cuerpos moldeados de cromo-níquel-acero inoxidable o en presencia de paquetes de acero u óxido de hierro sobre materiales poroso de soporte como catalizadores y/o el lado de la pared común de reactor que está en contacto con la formamida tiene un recubrimiento con efecto catalítico.
- 30 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la pared común de reactor que separa la vía de fluido se compone de un material seleccionado del grupo que se compone de cobre, plata, aluminio, magnesio, óxido de magnesio, latón, carburos, principalmente carburos de silicio, nitruros, principalmente nitruro de aluminio, carbono, principalmente en forma de grafito o de nanotubos de carbono (CNT), silicio y carburo de silicio infiltrado de silicio resistente a la oxidación.
- 35 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el reactor es un reactor de tubos o un reactor de placas estructurados de al menos dos capas A y B, paralelas, dispuestas una sobre otras, en cuyo caso la capa A tiene al menos dos canales de reacción dispuestos en paralelo entre sí, en los cuales se efectúa la deshidratación catalítica, y la capa B tiene al menos dos canales dispuestos en paralelo ente sí, en los cuales se efectúa la reacción exotérmica.
- 40 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los canales de reacción de la capa A tienen un diámetro hidráulico promedio de 1 a 6 mm, preferiblemente > 1 a 4 mm, particularmente preferible > 1 a 3 mm y los canales de las capas B tienen un diámetro hidráulico promedio de < 4 mm, preferiblemente 0,2 a 3 mm, particularmente preferible 0,5 a 2 mm.
- 45 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la vía de fluido para la deshidratación de formamida y la vía de fluido para la reacción exotérmica tienen respectivamente una longitud de 2 a 100, preferiblemente de 3 a 70, particularmente preferible de 6 a 40 cm.

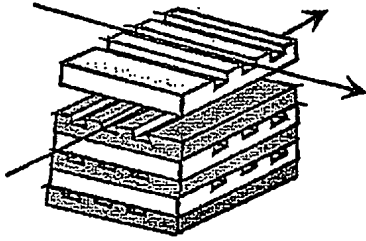


Fig. 1

B

A

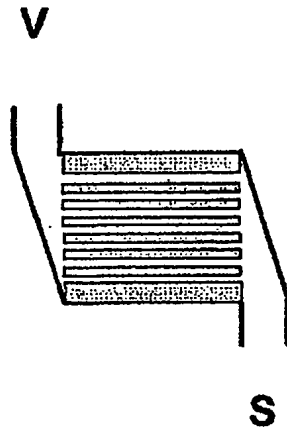


Fig. 2