(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 374 441**

(51) Int. Cl.:
C01C 3/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07819982 .5**
(96) Fecha de presentación: **28.08.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2064151**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

(54) Título: **MÉTODO MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CIANHÍDRICO.**

(30) Prioridad:
07.09.2006 EP 06120307

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

(73) Titular/es:
BASF SE
Ludwigshafen 67056, DE

(72) Inventor/es:
DECKERS, Andreas y
SCHNEIDER, Thomas

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

ES 2 374 441 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 producción de ácido cianhídrico

La presente invención se refiere a un método para la producción de ácido cianhídrico, que incluye la deshidratación catalítica de formamida gaseosa, donde se obtiene una mezcla de productos que contienen ácido cianhídrico, agua, formamida, amoniaco, CO y compuestos de alto punto de ebullición, la separación de la mezcla de productos mediante condensación de un condensado de la mezcla obtenida de productos que contienen agua, formamida, compuestos de alto punto de ebullición y dado el caso amoniaco y ácido cianhídrico, así como la recirculación parcial o total del condensado a un intercambiador de calor conectado aguas abajo del reactor.

El ácido cianhídrico es un producto químico fundamental importante que se emplea como producto de partida por ejemplo en numerosas síntesis orgánicas como la producción de ésteres de ácido metacrílico, ácido láctico y cianuros metálicos, como precursor de poliamida, para la producción de productos farmacéuticos y agroquímicos, en la explotación minera y en la industria metalúrgica.

Un método importante para la producción industrial de ácido cianhídrico es la deshidratación térmica de formamida en vacío, la cual transcurre según la siguiente igualdad (I):

$$HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O \qquad (I)$$

Ésta transformación es acompañada por la descomposición de la formamida según la igualdad (II) con formación de amoniaco y dióxido de carbono:

$$HCONH_2 \rightarrow NH_3 + CO \qquad (II)$$

El amoníaco formado cataliza la polimerización del ácido cianhídrico deseado y conduce con ello a un deterioro de la calidad del ácido cianhídrico y una disminución en el rendimiento del ácido cianhídrico deseado.

En la producción de ácido cianhídrico se forma hollín en el reactor, lo cual como se manifiesta en EP-A 0 209 039, puede ser atenuado mediante la adición de pequeñas cantidades de oxígeno forma de aire. En la EP-A 0 209 039 se manifiesta un método para la escisión termolítica de formamida sobre óxido de aluminio altamente vitrificado - o cuerpos moldeados de óxido de aluminio-dióxido de silicio o sobre cuerpos moldeados de acero inoxidable-cromo-níquel resistentes a la corrosión a alta temperatura. En este método, el rendimiento en formamida no es completo. Con ello, para la elevación del rendimiento total en formamida tiene sentido la separación y recirculación de la formamida residual que no reaccionó.

La DE-A 101 38 553 se refiere a un método para la producción de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa en presencia de un catalizador que contiene hierro en forma de hierro metálico y/u óxido de hierro. En particular, el catalizador es elegido de entre empaquetados de acero y óxidos de hierro sobre un material de soporte de óxido de aluminio.

En la WO 2004/050587 se manifiesta un método para la producción de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida, donde el reactor exhibe una superficie interior de un acero que contiene hierro así como cromo y níquel. Preferiblemente el reactor empleado en el método según WO 2004/050587 no contiene estructuras incorporadas adicionales.

La WO 2006/027176 se refiere a un método para la producción de ácido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida gaseosa, en el cual de la mezcla de productos de la deshidratación se separa una corriente de retorno que contiene formamida y se circula a la deshidratación, donde la corriente de retorno contiene 5 a 50 % en peso de agua. Preferiblemente, según la WO 2006/027176, de la mezcla gaseosa de productos de la deshidratación se separa por condensación como condensado 1, una mezcla de agua, formamida, productos de alto punto de ebullición y gases disueltos, se separa del condensado 1 una parte del agua y de los gases disueltos, donde se obtiene un condensado 3 de agua, formamida y compuestos de alto punto de ebullición, y la corriente de retorno que contiene formamida es separada del condensado 3 mediante destilación sencilla.

Para la separación de la formamida que no reaccionó así como del agua de reacción, se enfría el gas crudo y se separa por condensación la formamida con una parte del agua. Para esto se emplea el intercambiador de calor conectado aguas abajo con el reactor, por ejemplo intercambiador de calor de haz de tubos. En los sitios en los cuales se forman fases condensadas, ocurre siempre una deposición de material sólido, por ejemplo consistente en HCN polimérico. Como consecuencia de esto, a intervalos regulares tienen que interrumpirse el proceso para la

producción de HCN y limpiarse el aparato cubierto. Este estado tiene como consecuencia una interrupción en la operación, lo cual conduce una pérdida económica masiva.

La GB-1295379 describe la deshidratación catalítica de formamida gaseosa con una subsiguiente condensación. En la condensación se obtiene una corriente acuosa condensada de ácido cianhídrico, la cual es atomizada parcialmente a través de toberas de atomización a la cabeza del condensador.

De allí que es objetivo de la presente invención poner a disposición un método de operación sencilla para la producción de acido cianhídrico mediante deshidratación catalítica de formamida, el cual es reconocido por una elevada disponibilidad y bajos tiempos de interrupción.

Este objetivo fue logrado mediante un método para la producción de ácido cianhídrico, que incluye

i) deshidratación catalítica de formamida gaseosa en un reactor con un intercambiador de calor conectado aguas abajo con superficies de condensación, donde se obtiene una mezcla de producto que contiene ácido cianhídrico, agua, formamida, amoniaco, CO y compuestos de alto punto de ebullición;

ii) condensación parcial de una fase líquida que contiene formamida y agua y dado el caso amoníaco y ácido cianhídrico en cantidades inferiores a 0,5 % en peso, para obtener una corriente de producto gaseoso que contiene el ácido cianhídrico, agua, amoníaco y CO, de la mezcla de producto,

iii) recirculación continua de una parte del líquido condensado y bombeo de retorno de este líquido condensado sobre las superficies de condensación del intercambiador de calor, donde la totalidad de las superficies de condensación del intercambiador de calor conectado aguas abajo están mojadas permanentemente con el líquido.

Mediante ello se logran dos efectos: por un lado se enfría el gas de proceso caliente afluente (extinguido), por ejemplo de aproximadamente 450 ℃ a aproximadamente 250 ℃, y por otro lado mediante la recirculación parcial del líquido condensado (condensado) sobre las superficies de condensación de intercambiador de calor se remueve de éstas regularmente el polimerizado de HCN formado eventualmente. Con ello, con la ayuda del método acorde con la invención pueden retardarse o bien impedirse casi completamente una adherencia o incluso obstrucción del reactor por deposiciones sobre la superficie de intercambio de calor.

Se prefiere que el condensado recirculado sea distribuido de modo tan uniforme como sea posible sobre la superficie de condensación del intercambiador de calor. Esto puede lograrse conduciendo el condensado a una o varias posiciones sobre las superficies de condensación. En ello, la conducción del condensado sobre las superficies de condensación del intercambiador de calor ocurre en general mediante el bombeo del condensado a la superficie de condensación del intercambiador de calor, con ayuda de bombas. En una forma de operar del método acorde con la invención, se bombea el condensado a la posición de acceso del intercambiador de calor. La posición de la adición es elegida preferiblemente de modo que las partes del intercambiador de calor en las cuales tiene lugar la transición de fases gas/líquido son bañadas permanentemente. En una forma preferida de operar del método acorde con la invención, la distribución del condensado sobre la superficie de condensación del intercambiador de calor ocurre por medio de una o varias toberas, en general dispuestas en diferentes posiciones. Mediante ello se distribuye fina y uniformemente el condensado recirculado.

La totalidad de las superficies de condensación del intercambiador de calor conectado aguas abajo están mojadas permanentemente con líquido. La relación de condensado recirculado y gas crudo (en fracciones de masa) es en general 1:2 a 1:20, preferiblemente 1:3 a 1:15 y particularmente preferido 1:3 a 1:10.

Etapa i)

En la etapa i) del método acorde con la invención ocurre la deshidratación catalítica de formamida gaseosa.

Como catalizadores son adecuados todos los conocidos como adecuados para la deshidratación de formamida gaseosa. Son ejemplos de catalizadores adecuados los cuerpos moldeados altamente sinterizados construidos de 50 a 100 % en peso, preferiblemente 85 a 95 % en peso de óxido de aluminio y 0 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 15 % en peso de dióxido de silicio así como cuerpos moldeados de cromo-níquel-acero inoxidable, como se describe en EP-A 0 209 039, empaquetados que contienen acero y/u óxido de hierro sobre un material de soporte, como se describe en DE-A 101 38 553. Además, la superficie de la pared interior del reactor puede estar formada de acero, por ejemplo de acero V2A, y servir como catalizador. En ello, no es necesario que el reactor contenga otros componentes. Un reactor adecuado, donde la pared del reactor sirve como catalizador, es por ejemplo un reactor hueco de tubos de acero V2A, donde la superficie caliente de la pared del tubo sirve como catalizador. En WO 2004/050587 se describen reactores adecuados.

En la etapa (i) del método acorde con la invención puede hacerse reaccionar la formamida gaseosa en presencia de oxígeno del aire. Preferiblemente reaccionan 0 a 10 % molar de oxígeno del aire, referido a la cantidad empleada de formamida, preferiblemente 0,1 a 10 % molar, particularmente preferido 0,5 a 3 % molar de oxígeno del aire.

La temperatura en la etapa i) del método acorde con la invención es en general de 350 a 650 ℃, preferiblemente 400 a 600 ℃, particularmente preferido 450 a 550 ° C, muy particularmente preferido 500 a 550 ℃.

La etapa i) del método acorde con la invención es ejecutada en general a presión reducida, por debajo de la presión atmosférica, preferiblemente a una presión de 70 a 350 mbar, particularmente preferido 80 a 200 mbar.

La etapa i) del método acorde con la invención puede ser ejecutada básicamente en todo reactor adecuado. Preferiblemente se emplea un reactor de tubo, particularmente preferido un reactor de varios tubos. Los reactores adecuados de tubos son conocidos por los expertos.

Comúnmente, la formamida gaseosa empleada en la etapa i) es obtenida evaporando la formamida líquida en el intercambiador de calor, preferiblemente un intercambiador de calor de haz de tubos, evaporador de película fina o evaporador de capa delgada, bajo presión reducida de en general 1 a 350 mbar, preferiblemente 80 a 250 mbar y a temperaturas de en general 100 a 300 ℃, preferiblemente 130 a 220 ℃. A continuación, se lleva el vapor de formamida a la temperatura de reacción en el verdadero reactor de deshidratación o en un intercambiador de calor adicional conectado aguas arriba.

El tiempo promedio de residencia en el catalizador en la etapa i) del método acorde con la invención está en general en 0,01 a 0,5 s, preferiblemente 0,05 a 0,2 s.

En la etapa i) se obtiene una mezcla de productos que contiene ácido cianhídrico, agua, formamida que no reaccionó, amoniaco, CO y compuestos de alto punto de ebullición. En ello, en el sentido de la presente inscripción se entiende por compuestos de alto punto de ebullición en particular polímeros como HCN y diformamida poliméricos y sales como por ejemplo cianuro de amonio.

Son intercambiadores de calor adecuados conectados aguas abajo, aquellos que son adecuados para la condensación de un líquido que contiene formamida y agua, desde la mezcla de productos obtenida en la etapa i). Son ejemplos de intercambiadores adecuados de calor los intercambiadores de calor de haces de tubos, intercambiador de calor de placas, termoplacas, etc.

Etapa ii)

A continuación de la deshidratación catalítica en la etapa i) ocurre la condensación de un líquido que contiene formamida y agua (condensado), desde la mezcla de productos previamente mencionada. El condensado contiene en general agua, formamida, compuestos de alto punto de ebullición y dado el caso amoniaco y ácido cianhídrico. El amoníaco y ácido cianhídrico están presentes en ello en el condensado en general solamente en pequeñas cantidades de < 0,5 % en peso. Además, en la condensación se obtiene una corriente gaseosa de producto, la cual contiene en general ácido cianhídrico, agua, amoníaco y CO.

La cantidad de líquido condensado en la condensación parcial está en general (referido a la corriente másica total de gas de proceso) en 1 a 20 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso y particularmente preferido 5 a 10 % en peso.

En ello, la condensación en la etapa ii) del método acorde con la invención ocurre preferiblemente en la forma que la mezcla de productos formada en la etapa i), la cual exhibe en general una temperatura de 400 a 600 ℃, se enfría a 10 a 150 ℃. Este enfriamiento ocurre en general en uno o varios intercambiadores de calor o en una columna de extinción.

La corriente gaseosa de productos que contiene en general ácido cianhídrico, agua, amoníaco y CO sirve para obtener el deseado ácido cianhídrico. En ello, en una forma preferida de operar se elimina el amoníaco mediante extracción, por ejemplo mediante absorción en ácido sulfúrico y se obtiene a continuación como condensado 2 ácido cianhídrico. El ácido cianhídrico puede ser purificado adicionalmente a continuación por ejemplo mediante una destilación fraccionada.

Etapa iii)

En la etapa iii) ocurre de acuerdo con la invención la recirculación continua de una parte del líquido condensado y el bombeo de retorno de este líquido condensado sobre las superficies de condensación del intercambiador de calor.

En general se recircula una parte del líquido condensado tal que la relación de condensado recirculado y gas crudo (en fracciones de masa) es de 1:2 a 1:20, preferiblemente 1:3 a 1:15 y particularmente preferido 1:3 a 1:10.

Con el método acorde con la invención pueden alcanzarse largos tiempos de exposición, de en general por lo menos seis meses. Con ello, el método acorde con la invención sirve para reducir los costos de limpieza y acortar los tiempos de parada de una instalación para la producción de ácido cianhídrico. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 (acorde con la invención)

Mediante electricidad se lleva un tubo de reacción de 4,5 m de longitud de acero 1.4541 (acero V2A) con un diámetro interior de 10 mm y un diámetro exterior de 12 mm, a una temperatura exterior constante de 520 ℃. El tubo de reacción posee una superficie específica de 400 m^2/m^3. La presión interior del tubo es de 150 mbar abs. y es generada mediante una bomba de vacío.

En un intercambiador de calor conectado aguas arriba (evaporador), el cual así mismo está a la presión de reacción, se evaporan 1,3 kg/h de formamida a 155 ℃ y se con duce a la cabeza del tubo de reacción. Adicionalmente se inyectan en la unión entre el intercambiador de calor y el tubo de reacción 13 LN de aire/h.

En el extremo del tubo de reacción se encuentra un intercambiador de calor de haz de tubos, el cual enfría el gas de proceso en una sola etapa hasta 80 ℃. La temperatu ra del agua de enfriamiento es de 23 ℃.

Con esta forma de operar surgen por hora 0,11 kg de un condensado 1, que contiene 67 % en peso de formamida, 32 % en peso de agua, 0,1 % en peso de NH_3 y aproximadamente 0,3 % en peso de HCN. Este condensado 1 es bombeado con una bomba de circulación (0,5 kg/h) a la posición de entrada del intercambiador de calor. Después de un tiempo de circulación continua de 14 días se abre el equipo y no se encuentra ningún recubrimiento de polímero en el intercambiador de calor. Todos los tubos están libres.

Ejemplo 2 (ejemplo de comparación)

Mediante electricidad se lleva un tubo de reacción de 4,5 m de longitud de acero 1.4541 (acero V2A) con un diámetro interior de 10 mm y un diámetro exterior de 12 mm, a una temperatura exterior constante de 520 ℃. El tubo de reacción posee una superficie específica de 400 m^2/m^3. La presión interior en el tubo es de 150 mbar abs. y es generada mediante una bomba de vacío.

En un intercambiador de calor conectado aguas arriba, el cual así mismo está a la presión de reacción, se evaporan 1,3 kg/h de formamida a 155 ℃ y se conducen a la c abeza del tubo de reacción. Adicionalmente se inyectan en la unión entre el evaporador y el tubo de reacción 13 LN de aire/h.

En el extremo del tubo de reacción se encuentra un intercambiador de calor de haz de tubos, el cual enfría el gas de proceso en una sola etapa hasta 80 ℃. La temperatu ra del agua de enfriamiento es de 23 ℃.

No ocurre una recirculación de condensado como en el ejemplo acorde con la invención. Después de un tiempo de circulación continua de 9 días tuvo que abrirse el equipo, puesto que una cobertura de HCN polimérico obstruyó el intercambiador de calor.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de ácido cianhídrico que incluye

i) deshidratación catalítica de formamida gaseosa en un reactor con un intercambiador de calor conectado aguas abajo con superficies de condensación, donde se obtiene una mezcla de producto que contiene ácido cianhídrico, agua, formamida, amoniaco, CO y compuestos de alto punto de ebullición;

ii) condensación parcial de una fase líquida que contiene formamida y agua y dado el caso amoníaco y ácido cianhídrico en cantidades inferiores a 0,5 % en peso, para obtener una corriente de producto gaseoso que contiene el ácido cianhídrico, agua, amoníaco y CO, de la mezcla de producto;

iii) recirculación continua de una parte del líquido condensado y bombeo de retorno de este líquido condensado sobre las superficies de condensación del intercambiador de calor, donde la totalidad de las superficies de condensación del intercambiador de calor conectado aguas abajo están mojadas permanentemente con el líquido.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido condensado es conducido a una o varias posiciones sobre las superficies de condensación del intercambiador de calor.

3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como catalizadores en la etapa i) se emplean cuerpos moldeados altamente sinterizados construidos de 50 a 100 % en peso de óxido de aluminio y 0 a 50 % en peso de dióxido de silicio, cuerpos moldeados de cromo-níquel-acero inoxidable, empaquetados que contienen acero y/u óxido de hierro sobre un material de soporte y/o la superficie de la pared interior del reactor está formada de acero y sirve como catalizador.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa i) es ejecutada en presencia de oxígeno del aire.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa i) es ejecutada a una temperatura de 350 a 650 ℃.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** a la etapa i) es ejecutada a una presión de 70 a 350 mbar.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la condensación en la etapa ii) ocurre mediante enfriamiento a 10 a 150 ℃ de la mezcla de producto formada en la etapa i).