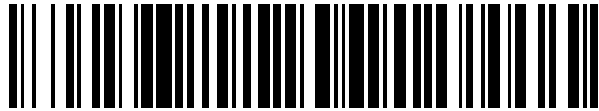


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 791**

51 Int. Cl.:

C01C 3/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2009 E 09757607 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2285742**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de cianuro de hidrógeno en un transmisor de calor en partículas conducido cíclicamente en forma de un lecho fluido de transporte**

30 Prioridad:

06.06.2008 DE 102008002258

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

24.09.2013

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

SIEGERT, HERMANN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 423 791 T3

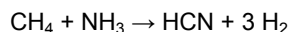
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Procedimiento para la preparación de cianuro de hidrógeno en un transmisor de calor en partículas conducido cíclicamente en forma de un lecho fluido de transporte.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cianuro de hidrógeno en un transmisor de calor en partículas conducido cíclicamente en forma de un lecho fluido de transporte.

10 La preparación industrial de cianuro de hidrógeno (HCN, ácido cianhídrico) tiene lugar, habitualmente, a partir de metano y amoníaco en fase gaseosa conforme a la ecuación



15 La reacción discurre en gran medida de modo endotérmico con 252 kJ/mol y, por lo tanto, requiere de una gran aportación de energía térmica y, por motivos termodinámicos, de una temperatura de reacción muy elevada, la mayoría de las veces por encima de 1000°C. Esta reacción se realiza típicamente de forma continua.

20 Como procesos industriales para la preparación de cianuro de hidrógeno se han impuesto, esencialmente, tres procesos.

25 En el proceso de Andrussov, la reacción química tiene lugar en redes metálicas de Pt/Rh a aprox. 1150°C. El suministro de energía tiene lugar aquí mediante combustión paralela de metano y amoníaco con oxígeno en el mismo lugar de la reacción. Como suministrador de oxígeno se emplea tanto aire como también aire enriquecido con oxígeno hasta oxígeno puro. El proceso de Andrussov es ciertamente sencillo en la técnica de las instalaciones y del proceso y, por ello, requiere costes de inversión comparativamente bajos. Mediante la simultánea reacción de combustión para el suministro de energía, el rendimiento en HCN, referido a NH₃, es, sin embargo, relativamente bajo con aprox. 64%. Adicionalmente, la concentración de HCN, mediante la dilución con los gases de la combustión que resultan paralelamente es, con aprox. 7%, muy baja, lo cual conduce a una complejidad incrementada en la subsiguiente separación de HCN. Por los mismos motivos, también los volúmenes de las subsiguientes tuberías de gas del proceso deben dimensionarse de manera correspondientemente grande.

35 En el caso del proceso BMA ("Ácido cianhídrico a partir de metano y amoníaco" – siglas en alemán), la reacción tiene lugar a aprox. 1200°C en tubos de material cerámico recubiertos en el interior con catalizador, los cuales, con el fin del suministro de energía, deben ser calentados desde fuera con un gas calefactor. El proceso BMA supera los inconvenientes del proceso de Andrussov ventajosamente mediante un caldeo indirecto de la reacción y alcanza un rendimiento en HCN, referido a NH₃, superior a 80% a una concentración de HCN en el gas de síntesis que ha reaccionado superior al 20% en vol. No obstante, esta ventaja es compensada por una considerable desventaja que se fundamenta en la complejidad de la instalación y del proceso. Así, para una instalación de producción con una capacidad de producción habitual en la técnica de, p. ej., 30.000 toneladas de HCN al año, se requieren aprox. 6000 tubos de material cerámico los cuales deben ser recorridos individualmente y, con el fin de su intercambio, deben ser desconectados individualmente. Los tubos consisten típicamente en Al₂O₃. Estos se pueden conservar sólo de manera limitada bajo las condiciones de temperatura elevada y de la transformación parcial en AlN que acompaña al tiempo de funcionamiento y tienen una vida individualmente distinta. Con ello se aumenta considerablemente la complejidad del proceso, lo cual se traduce, a pesar de un buen rendimiento en HCN, en costes de inversión y de funcionamiento muy elevados.

50 En el proceso Shawinigan, la reacción se lleva a cabo por encima de 1200°C en un lecho fluido de coque, aportándose la energía térmica a través de electrodos de alta tensión en forma de energía eléctrica. El proceso Shawinigan, a pesar de que es relativamente elegante desde un punto de vista de la técnica del proceso, es un procedimiento caldeado mediante energía eléctrica. La energía puede generarse hoy en día sólo con un grado de eficacia de aprox. 1/3 la energía primaria térmicamente disponible. Por lo tanto, el abastecimiento indirecto de energía secundaria de este proceso es desproporcionadamente costoso, de manera que este proceso sólo se realiza en regiones especiales y sólo en instalaciones muy pequeñas. Para su empleo a gran escala no es rentable debido a costes de fabricación variables muy elevados y por motivos energéticos.

55 Otros procesos en lecho fluido hasta ahora descritos para la preparación de cianuro de hidrógeno no se han impuesto técnicamente, ya que presentan una complejidad técnica demasiado elevada o, debido a sus particularidades constructivas específicas fracasaron desde un punto de vista puramente técnico en los problemas de dilatación térmica correspondientes o bien requisitos de materiales en el caso de temperaturas extremadamente elevadas y, ante todo, debido a que el problema del suministro de energía no pudo ser resuelto lo suficiente de manera industrialmente atractiva.

El documento US 3370918 da a conocer un procedimiento para la preparación de cianuro de hidrógeno sin el uso de oxígeno en un reactor de lecho fluido. El lecho fluido es calentado mediante la combustión de un gas en el reactor. No se discute el problema de los depósitos de carbono.

5 Por lo tanto, todos los procesos conocidos tienen inconvenientes técnicos y de rentabilidad que requieren ser superados.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que esta misión se puede resolver mediante un procedimiento para la preparación continua de cianuro de hidrógeno mediante reacción de amoníaco con hidrocarburos, llevando la mezcla de reacción por medio de calentamiento indirecto y mediante contacto con un transmisor de calor en partículas en lecho fluido hasta una temperatura de reacción en la que el transmisor de calor es conducido cíclicamente en un lecho fluido de transporte, siendo calentado el transmisor de calor en una corriente de transporte ascendente y siendo puesto en contacto este transmisor, en una corriente de transporte descendente, con la mezcla del gas de reacción.

10
15 Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación continua de cianuro de hidrógeno mediante reacción de amoníaco con hidrocarburos, llevando la mezcla del gas de reacción, mediante caldeo indirecto y mediante contacto con un transmisor de calor en partículas en lecho fluido hasta una temperatura de reacción, y que está caracterizado por que el transmisor de calor es conducido cíclicamente en un lecho fluido de transporte, calentándose el transmisor de calor en una corriente ascendente de transporte y poniéndose en contacto este transmisor en una corriente de transporte descendente con la mezcla del gas de reacción.

20
25 La idea de solución de la presente invención propone aprovechar la ventaja del elevado rendimiento y de la elevada concentración de HCN en la corriente de producto del proceso BMA, pero al mismo tiempo evitar la conducción desventajosa de la técnica de las instalaciones y del proceso de la mezcla del gas de reacción mediante una pluralidad de tubos de material cerámico estacionarios, caldeables desde el exterior. El pensamiento central de la invención es, en lugar de ello, realizar la incorporación de calor indirecta a través de un transmisor de calor en partículas en un lecho fluido de transporte en movimiento. En tal caso, el calentamiento del transmisor de calor y la entrega de calor a la mezcla del gas de reacción debe tener lugar de manera separada en el tiempo y en el espacio, pero conduciendo cíclicamente al transmisor de calor. El calentamiento del transmisor de calor tiene lugar en una corriente ascendente de transporte, y el contacto con la mezcla del gas de reacción y su reacción tienen lugar en una corriente de transporte descendente.

30
35 La Figura 1 muestra a modo de ejemplo y en representación esquemática el principio del procedimiento de acuerdo con la invención y una instalación correspondiente.

Dos reactores de tubos (1, 2) situados verticalmente están unidos entre sí en circuito. En el reactor de tubos (1), "Tubo elevador", tiene lugar, en una corriente de transporte ascendente, la fluidización y el caldeo (3) del transmisor de calor (4) en partículas dispuesto en o bien aportado a la zona inferior mediante una corriente de gas de caldeo (5) que es allí aportada o generada convenientemente mediante combustión de una mezcla de combustibles (6, 7). En la parte superior del reactor de tubos (1) se evacúa el lecho fluido de transporte y se aporta a una separación material de transmisor de calor (4') en partículas caliente y corriente de gas, la cual es expulsada como gas de escape (8). Convenientemente, la separación de la fase gaseosa – partículas sólidas tiene lugar en un ciclón (9). Las partículas del transmisor de calor (4') calientes acceden a través de un dispositivo dosificador (10) a la parte superior (11) del reactor de tubos (2), "Tubo descendente", en donde es aportada la mezcla del gas de reacción a base de amoníaco e hidrocarburos (12) que es llevada bruscamente a la temperatura de reacción mediante el contacto directo con las partículas del transmisor de calor calientes. La reacción para formar cianuro de hidrógeno tiene lugar en una corriente descendente de transporte en el reactor de tubos (2) en el lecho fluido de transporte que circula según el principio de pistón. En el extremo inferior del reactor de tubos (2) se evacúa el lecho fluido de transporte y se aporta de nuevo para una separación material de transmisión de calor en partículas (4'') caliente y corriente gaseosa, la cual es expulsada como gas del producto (13). Convenientemente, también aquí tiene lugar la separación de la fase gaseosa – partículas sólidas en un ciclón (14). Las partículas de transmisor de calor (4'') separadas se devuelven a través de una conducción tubular (15) con un dispositivo dosificador (16) a la zona inferior del reactor de tubos (1). A través de una tubería de afluencia (17) hacia la conducción tubular (15) se puede lavar el transmisor de calor en partículas separado de la corriente gaseosa para el retrolavado de la porción de gas de grano intermedio con un gas de barrido.

50
55
60 Instalaciones adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden concebirse, exponerse y crearse de manera en sí conocida. Los componentes de la instalación pueden producirse a partir de los materiales adecuados para procesos a alta temperatura. Una ventaja esencial es que todos los componentes de la instalación de este proceso a alta temperatura pueden realizarse en forma de grupos constructivos mamposteados de modo refractario.

En calidad de transmisor de calor en partículas se utiliza material cerámico. Este se compone preferiblemente en cada caso esencialmente de óxido de aluminio, nitruro de aluminio o una fase mixta de óxido de aluminio y nitruro de aluminio.

5 El óxido de aluminio y el nitruro de aluminio poseen para el proceso BMA propiedades catalíticas, poseyendo el óxido de aluminio una mayor actividad que el nitruro de aluminio. En el contacto prolongado con el gas de síntesis de amoníaco – hidrocarburos, el óxido de aluminio se transforma sucesivamente de manera parcial en nitruro de aluminio, con lo que desciende la actividad catalítica y disminuye el rendimiento en HCN.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención no presenta este inconveniente. Esto se basa de nuevo en la separación en el espacio y en el tiempo de la fase de calentamiento y de la fase de reacción, dado que la fase de calentamiento puede ser controlada de manera que el nitruro de aluminio eventualmente formado se oxida, es decir, se re-transforma en óxido de aluminio.

15 Ventajosamente, las propiedades catalíticas del transmisor de calor en partículas pueden aumentarse dotando a éste de uno o varios elementos del grupo de platino, paladio, iridio, rodio, cobre y níquel y otros posibles elementos. Materiales de catalizador cerámicos en partículas correspondientes son en sí conocidos, e idénticos o casi idénticos a catalizadores tal como se emplean en procesos de craqueo, reformado y reformado catalítico (“platforming”) en el tratamiento del petróleo.

20 La corriente de gas de caldeo que sirve para la fluidización y calentamiento del transmisor de calor en partículas en la corriente ascendente de transporte (“Tubo elevador”) se genera preferiblemente mediante combustión de una mezcla de combustibles. La corriente de gas caliente puede generarse mediante la combustión de hidrógeno, metano, gas natural, hidrocarburos superiores o mezclas de estos combustibles con aire, mezcla de aire y oxígeno u oxígeno. Para la combustión pueden emplearse, junto a combustibles externos, también gases residuales remanentes de este proceso, que en este caso se componen esencialmente de hidrógeno, o gases residuales arbitrarios que resultan en el emplazamiento de este proceso químico.

25 En el caso del empleo de hidrocarburos superiores se aconseja el empleo adicional de hidrógeno para evitar depósitos de carbono. En conjunto, el procedimiento de acuerdo con la invención, en contraposición al proceso BMA convencional, es muy poco sensible frente a depósitos de carbono en el transmisor de calor en partículas, tanto en la fase de calentamiento como también en la fase de reacción, de modo que en lugar de gas metano lo más puro posible se pueden utilizar también calidades inferiores y otros hidrocarburos, en particular superiores. Esto se debe a la separación en el espacio y en el tiempo de la fase de calentamiento y de la fase de reacción, dado que la fase de calentamiento puede ser controlada de manera que se queman posibles depósitos de carbono.

30 El flujo cuantitativo, el control de la temperatura y el tiempo de permanencia de los transmisores de calor en partículas en la fase de calentamiento en la corriente ascendente de transporte, pueden controlarse. Según ello, tiene lugar una separación material del flujo de partículas del gas de caldeo, convenientemente a través de un ciclón, a partir del cual es expulsado el gas de caldeo del proceso para un posible uso ulterior o como gas de escape.

35 El transmisor de calor en partículas caliente se pone en contacto con la mezcla del gas de reacción en una corriente descendente de transporte (“Tubo descendente”), teniendo lugar la reacción del gas de síntesis de amoníaco – hidrocarburos para formar cianuro de hidrógeno. Se demuestra que el calentamiento brusco característico del procedimiento de acuerdo con la invención de la mezcla del gas de síntesis conduce a altos rendimientos. Esto se realiza mediante el procedimiento de acuerdo con la invención debido a que el transmisor de calor en partículas sobrecalentado de manera definida y fluidizado, se pone muy rápidamente en contacto con el gas de síntesis y luego circula en un lecho fluido de transporte según el principio de pistón.

40 La reacción de la mezcla del gas de reacción a base de amoníaco, hidrocarburos y, eventualmente, hidrógeno, tiene lugar a temperaturas de 750 a 1200°C, preferiblemente a 800 hasta 900°C. Según ello, la separación material del gas producto – flujo de partículas tiene lugar convenientemente a través de un ciclón del que es expulsado el gas del producto del proceso para el tratamiento ulterior y el aislamiento de cianuro de hidrógeno. El gas de síntesis que ha reaccionado se descompone y elabora de manera habitual para la obtención de cianuro de hidrógeno tal como es conocido en los procedimientos convencionales.

45 Después de la separación del gas de producto, el transmisor de calor en partículas es devuelto en circuito a la fase de calentamiento. En este caso, es conveniente lavar el transmisor de calor en partículas separado de la corriente del gas de producto para el retrolavado de la porción del gas de grano intermedio con un gas de barrido. El gas de barrido puede consistir en cada caso esencialmente en hidrógeno, metano o en gas de escape parcialmente devuelto de la corriente del gas de caldeo.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención presenta numerosas y en parte inesperadas ventajas con respecto a los procedimientos conocidos para la preparación de cianuro de hidrógeno. Así, el rendimiento de producto se encuentra al menos en el orden de magnitud del amoníaco empleado en el proceso BMA convencional, incluso claramente por encima y proporciona en el gas del producto una concentración en HCN claramente superior. Con respecto al proceso BMA convencional, es esencialmente más sencillo y, con ello, más económico en la técnica de las instalaciones y del proceso. Seguidamente se describe a modo de ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención en la dimensión de una instalación piloto.

10 Ejemplos experimentales

Una instalación piloto construida para ensayos a modo de ejemplo de acuerdo con la Figura 1 tiene las siguientes dimensiones.

15 Reactor de tubos 1 = Tubo elevador:

diámetro interno : 80 mm
Longitud: 6700 mm

20 Reactor de tubos 2 = Tubo descendente:

diámetro interno : 50 mm
Longitud: 2000 mm

25 Recipiente de separación del ciclón 9:

diámetro interno: 600 mm
altura: 900 mm

30 Recipiente de separación del ciclón 14:

diámetro interno: 266 mm
altura: 625 mm

35 La construcción consistía en una envolvente metálica externa con un revestimiento interno completo a base de óxido de aluminio y un material cerámico de fibras entremedias para la compensación de tensiones térmicas. Para evitar ampliamente pérdidas de calor, la instalación fue rodeada exteriormente por un aislamiento de lana de cuarzo con un grosor de 400 mm que en el centro, dentro de esta capa, estaba provisto adicionalmente de una calefacción de apoyo alimentada eléctricamente hasta un nivel de 500°C. A continuación del ciclón 9 y del ciclón 14 se había
40 conectado posteriormente en cada caso otro ciclón para la amplia separación completa de partículas.

Todas las corrientes a las que se puede influir desde el exterior se controlaron o bien regularon a través de un sistema conductor del proceso.

45 Las corrientes individuales de la mezcla de reacción N° 12 se predeterminaron o bien ajustaron en cada caso como magnitud fija.

Las cantidades de combustible se regularon de modo que la temperatura en el gas de escape N° 8, al igual que la temperatura idéntica a la anterior del transmisor de calor 4' caliente, alcanzaban el valor pretendido.

50 El dispositivo dosificador N° 10 se reguló de manera que en el gas de producto N° 13 se alcanzó la temperatura deseada del gas de producto, y el dispositivo dosificador N° 16 de manera que se mantuvo constante el nivel en el depósito de separación del ciclón 14.

55 Ejemplo 1:

Como transmisor de calor / catalizador en partículas se empleó un óxido de aluminio con la denominación Puralox SCCa 150-200 de la razón social Sasol Germany con un tamaño medio de grano d_{50} de 150 micrómetros.

60 En estado estacionario se condujeron, de acuerdo con la estrategia de regulación anterior, las siguientes corrientes:

N° 12 componente de reacción 1 = amoníaco 1,55 kg/h

ES 2 423 791 T3

Nº 12 componente de reacción 2 = metano	1,46 kg/h
Nº 6 componente combustible 1 = hidrógeno	1,20 kg/h
Nº 7 componente combustible 2 = aire	43,26 kg/h
Cantidad circulante del transmisor de calor	170,44 kg/h (calculada indirectamente)

5 La temperatura en el gas de escape Nº 8 dio como resultado 1030°C y en el gas de producto Nº 13, 880°C.

Después de un tiempo de funcionamiento de 9 horas, en el gas de producto Nº 13 se obtuvo el siguiente resultado estacionario de la reacción:

Composición por cromatografía de gases:	HCN	23,5% vol
	hidrógeno	72,7% vol
	nitrógeno	1,3% vol
	metano	2,5% vol
	amoníaco	0% vol

15 La cantidad de HCN recogida por equilibrio de masas a lo largo de 2 horas en un lavador dispuesto a continuación con disolución de NaOH ascendió a 2,238 kg/h. Esto corresponde a un rendimiento de 90,9% referido a la cantidad de amoníaco empleada.

20 Ejemplo 2:

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1, con la excepción de que el transmisor de calor en partículas / catalizador utilizado fue revestido con platino (a través de una disolución de hexacloroplatinato y subsiguiente reducción con hidrógeno a 500°C / 5 h). El revestimiento de platino ascendió a 1,49% en peso.

Después de un tiempo de funcionamiento de 7 horas, en el gas de producto Nº 13 se obtuvo el siguiente resultado estacionario de la reacción:

Composición por cromatografía de gases:	HCN	23,8% vol
	hidrógeno	72,8% vol
	nitrógeno	1,1% vol
	metano	2,3% vol
	amoníaco	0% vol

35 La cantidad de HCN recogida por equilibrio de masas a lo largo de 2 horas en un lavador dispuesto a continuación con disolución de NaOH ascendió a 2,267 kg/h. Esto corresponde a un rendimiento de 92,1% referido a la cantidad de amoníaco empleada.

40 Explicación de los símbolos de referencia

Número	Denominación
1	Reactor de tubos 1
2	Reactor de tubos 2
3	Zona de caldeo en el reactor de tubos 1
4	Transmisor de calor
4'	Transmisor de calor en partículas caliente
4"	Transmisor de calor en partículas caliente
5	Corriente de gas de caldeo
6	Componente de la mezcla de combustibles 1
7	Componente de la mezcla de combustibles 2
8	Gas de escape
9	Ciclón
10	Dispositivo dosificador
11	Parte superior
12	Mezcla de reacción a base de amoníaco e hidrocarburos
13	Gas de producto
14	Ciclón
15	Conducción tubular
16	Dispositivo dosificador
17	Tubería de afluencia

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación continua de cianuro de hidrógeno mediante reacción de amoníaco con hidrocarburos, llevando la mezcla de reacción por medio de calentamiento indirecto y mediante contacto con un transmisor de calor en partículas en lecho fluido hasta la temperatura de reacción, caracterizado por que el transmisor de calor es conducido cíclicamente en un lecho fluido de transporte, siendo calentado el transmisor de calor en una corriente de transporte ascendente y siendo puesto en contacto este transmisor, en una corriente de transporte descendente, con la mezcla del gas de reacción.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción de la mezcla del gas de reacción a base de amoníaco, hidrocarburos y, eventualmente, hidrógeno tiene lugar a temperaturas de 750 a 1200°C, preferiblemente a 800 hasta 900°C.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fluidización y el calentamiento del transmisor de calor en partículas en la corriente ascendente de transporte se determina mediante una corriente de gas de caldeo generada mediante combustión.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la corriente de gas de caldeo se genera mediante combustión de hidrógeno, metano, gas natural, hidrocarburos superiores o mezclas de estos combustibles con aire, una mezcla de aire-oxígeno u oxígeno.
- 25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en cada caso a continuación de la corriente ascendente y de la corriente descendente de transporte del lecho fluido de transporte tiene lugar una separación material de transmisor de calor en partículas y corriente gaseosa.
- 30 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la respectiva separación de transmisor de calor en partículas y corriente gaseosa tiene lugar mediante ciclones.
- 35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el transmisor de calor en partículas separado de la corriente gaseosa se lava con un gas de barrido para el retrolavado de la porción de gas de grano intermedio.
- 40 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el gas de barrido se compone en cada caso esencialmente de hidrógeno, metano o del gas de escape de la corriente de gas de caldeo.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el transmisor de calor en partículas se compone en cada caso esencialmente de óxido de aluminio, nitruro de aluminio o una fase mixta de óxido de aluminio y nitruro de aluminio.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el transmisor de calor en partículas se dota con uno o varios elementos del grupo de platino, paladio, iridio, rodio, cobre y níquel.

Figura 1

