

B. O. 1640. T. J.

Patente Española

MEMORIA

131436

131436

descriptiva sobre: *Un procedimiento para la producción de ci-
nuros alcalinos de elevado porcentaje, exentos de Sul-
furos y cloruros.*"

POR

N. V. Stikstofbindingsindustrie "Nederland"

DE

Kilnade,

Zeehaven,

Dordrecht,

Hollandia

131430

Memoria descriptiva

sobre



31

"Un procedimiento para la producción de cianuros
"alcalinos de elevado porcentaje, exentos de
"sulfuros y cloruros".

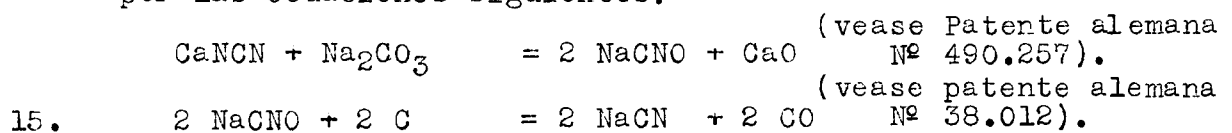
=====

SOLICITANTES: N.V.STIKSTOFBINDINGSINDUSTRIE "NEDERLAND",
residentes en Kilkade, Zeehaven, DORDRECHT,
Holanda.

=====

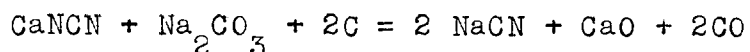
Ya es conocido el procedimiento de convertir
cianamidas de metales terroso-alcalinos o sustancias
que contengan grupos cianamidas - tales por ejemplo,
como la cianamida de calcio o la cianamida de bario -
5. en cianuros alcalinos calentando una mezcla de dichas
sustancias y carbonatos o hidróxidos alcalinos y sus
análogos, en presencia de carbón a una elevada temperatura,
o fundiéndolas juntas, (véanse las patentes alemanas Nos:
116.087 y 116.088 y la revista titulada "Zeitschrift für
10. angewandte Chemie" 1903, página 533 y siguiente).

Cuando se parte de la cianamida de calcio y del
carbonato de sodio la reacción podrá estar representada
por las ecuaciones siguientes:



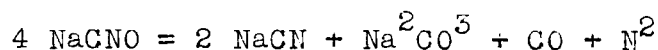
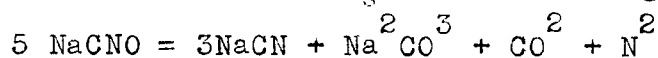
1 314 36

- 2 -



La reacción entre las cianamidas de metales terroso-alcalinos con compuestos de álcalis que contienen oxígeno, en particular la sosa, va acompañada de reacciones

20. perturbadoras secundarias, descomponiéndose en parte los cianatos de formación intermedia a la elevada temperatura debida con arreglo a las ecuaciones siguientes:



25. (vease la publicación Drucker and Henglein: "Die Reduktion von Natriumcyanat", Ztschr. für physikalische Chemie, Bodensteinfestsband, 1931).

En su consecuencia, las anteriores reacciones suponen considerables pérdidas de nitrógeno, mermando el rendimiento

30. en cianuro.

Tambien es conocido el método de preparar productos que contengan cianuro haciendo que la cianamida de calcio técnica reaccione con cloruros o sulfuros alcalinos, o con mezclas de estas sales, (veanse las patentes norte-americanas

35. Landis Nos: 1.359.257 Freeman nº 1.277.898 y Clancy nº 1.112.893

Los productos obtenidos con arreglo a los métodos que se describen en estas patentes resultan más o menos contaminados de cloruros o sulfuros alcalinos, de suerte que es imposible obtener de ellos un cianuro alcalino altamente concentrado

40. y exento de sulfuros y cloruros (vease, por ejemplo, la patente Norte-americana Cooper nº 1.734.562.

Al extraer los productos brutos obtenidos con arreglo al antedicho procedimiento, valiéndose, por ejemplo, de amoníaco líquido a fin de obtener cianuros alcalinos de

45. elevado porcentaje, es decir, altamente concentrados, siempre

131436

- 3 -



se obtiene un cianuro de sodio contaminado de cloruro de sodio o de sulfuro de sodio en mayor o menor grado, por cuanto que tanto el NaCl como el Na₂S y el NaCN son solubles en amoniaco líquido.

50. Los recurrentes han averiguado que se pueden obtener cianuros alcalinos de elevado porcentaje con un rendimiento altamente sorprendente de cianamidas de metales terroso alcalinos, tales como la cianamida de calcio o substancias que los contengan, haciendo que aquellos reaccionen
55. a temperaturas superiores a 500° C con una materia carbonosa o con una materia que rinda carbono, como el carbón de antracita, por ejemplo, y con un sulfuro alcalino, en presencia de un exceso de un compuesto metálico terroso alcalino, tal como el carbonato de calcio, que es capaz
60. de reaccionar con el sulfuro alcalino, El producto de reacción encierra un cianuro alcalino de elevado porcentaje que luego puede ser extraido de una manera cualquiera conocida y conveniente. Lo más indicado es extraer el producto de reacción con amoniaco líquido, y si se quiere
65. en combinación con otros disolventes no acuosos, por lo general disolventes orgánicos, tales como el alcohol, y después de suficientemente evaporado el disolvente del extracto se obtiene un cianuro alcalino de elevado porcentaje, exento de cloro y de sulfuro alcalino. Se
70. puede efectuar una extracción muy conveniente con arreglo a lo prescrito en la patente francesa nº 722.795 (correspondiente a la inglesa nº 382.372), con una mezcla de amoniaco anhidro y un alcohol, tal como el alcohol etílico o el metílico del comercio. Después de destilado el
75. amoniaco de semejante extracto, se obtienen cianuros

1 314 36



- 4 -

alcalinos en un estado de cristalización bien definidos exentos de sulfuro alcalino y de cloro y de una pureza de 96 a 98% o mayor.

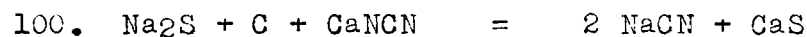
80. Hay que procurar a toda costa que los compuestos de metales terroso-alcalinos que habrán de reaccionar con los sulfuros alcalinos, se hallen presentes en exceso sobre los sulfuros, pues unicamente llenando este requisito es como pueden obtenerse productos que estén exentos de sulfuro.

85. Las antedichas medidas de precaución permiten, al contrario de lo que ocurre con el procedimiento descrito en la patente Norte-americana nº 1.112.893 de Clancy, la producción de cianuros alcalinos de superior calidad que pueden equipararse exactamente con los

90. productos obtenidos con arreglo al conocido procedimiento Castner del sodio metálico, el amoniaco y el carbón vegetal, de tal suerte que, con el empleo de una materia prima muy económica, el antedicho procedimiento de novedad resulta un adelanto técnico de gran importancia en la

95. producción de cianuros alcalinos de elevado porcentaje.

Calentando una mezcla de cianamida de calcio sulfuro de sodio y carbón de antracita en presencia de carbonato de calcio a una temperatura de unos 700° C, en una atmósfera de nitrógeno, además de la reacción principal



se produce la reacción secundaria siguiente:



El carbonato de calcio que hay presente y en exceso sobre el sulfuro de sodio que no ha sido transformado en

105. cianuro, determina la completa eliminación del sulfuro alcalino

131436



- 5 -

que de otra suerte tendría que ser extraído.

- En vez de carbonato de calcio, la mezcla de reacción podrá contener otros compuestos de metales terroso-alcalinos, tales como el fluoruro o el carburo de calcio,
110. que reaccionan con los sulfuros alcalinos; el carburo de calcio sobre todo, es útil en aquellos casos en que se emplean sulfuros técnicos que contienen sulfatos o sulfuros de álcali. En semejante caso el carburo de calcio determina por una parte, la eliminación o desaparición por reducción
115. de cualesquiera compuestos de álcali conteniendo oxígeno que pueda haber presente; y por otra parte, rinde la necesaria cantidad de calcio para la eliminación del azufre, de modo que también en este caso se obtienen productos brutos conteniendo cianuro que pueden ser
120. transformados de la manera anteriormente descrita en cianuros alcalinos de elevado porcentaje. Por la razón anteriormente expuesta también es posible hacer que reaccionen carburos de metales alcalinos terrosos a medio nitrogenar. Asimismo, los carburos de metales terroso-alcalinos podrán ser
125. reemplazados por un exceso de cianamidas de metales terroso-alcalinos, pero en semejante caso, habrá de tomarse en cuenta la pérdida de nitrógeno.

Para las reacciones antedichas están indicadísimas las cianamidas de metales terroso-alcalinos conteniendo

130. carbonato de calcio. Semejante material es el nuevo tipo de cianamida de calcio llamada cianamida de calcio blanca, (nitrógeno de cal blanco) (vease el tratado de H. Frank: "Der Kalkstickstoff In Wissenschaft, Technik und Wirtschaft" página 169 y la patente alemana nº 467.479).

135. La cianamida de calcio blanca contiene, además ^{de} / óxido

1 314 36



- 6 -

de calcio, cantidades importantes de carbonato de calcio, el cual después de la transformación de la cianamida, reacciona con arreglo a la antedicha ecuación formando carbonato de sodio y sulfuro de calcio, lo cual conduce
140. a la producción de una materia prima conteniendo cianuro que está especialmente indicada para la extracción.

Dado caso que la cianamida de metal terroso-alcalino a convertir en cianuro alcalino no contenga carbonato de calcio, tal como la cianamida de calcio negra preparada
145. por el intermedio del carburo de calcio, habrán de ser observadas las reglas siguientes con el fin de asegurar la presencia de la necesaria cantidad de carbonato de calcio.

En primer término, se puede proveer el carbonato
150. de calcio necesario mezclando una determinada cantidad de esta substancia con la cianamida de calcio negra. Como quiera que la cianamida de calcio negra, contiene óxido de calcio en cantidades suficientes, el cual no reacciona con los sulfuros alcalinos, el efecto puede
155. tambien obtenerse mediante tratamiento con gas de bióxido de carbono a temperaturas que lleguen hasta 500° C, mediante cuyo tratamiento la cianamida negra es transformada en un producto que contiene carbonato y el cual, después de haber sido mezclado con sulfuro de sodio y carbono,
160. podrá ser transformado de la manera que antes queda explicada.

Tambien es posible someter la cianamida de calcio negra a un tratamiento con monóxido de carbono y amoniaco a temperaturas más altas, como de 650° C por ejemplo, en vez de efectuar el tratamiento con bióxido de carbono. Semejante
165. tratamiento produce la transformación del óxido de calcio que

1 014 30



1933

- 7 -

hay presente en cianamida de calcio y carbonato de calcio, de modo que se obtenga un producto equivalente a la cianamida de calcio blanca (vease Patente Alemana nº 467.479).

Este tratamiento con una mezcla gaseosa de monóxido de carbono y amoniaco, podrá ser llevado tambien a cabo durante la transformación o después de la transformación de la cianamida de calcio con sulfuro alcalino y carbono. Asi, pues, si en el curso de la reacción o después de ella, una mezcla gaseosa de monóxido de carbono y amoniaco, por ejemplo, en la proporción de 10 : 1 es pasada a una temperatura de 650° C por encima de la masa de reacción, se obtendrá un cianuro que, después de verificada la extracción con amoniaco líquido, ya no contendrá sulfuro de sodio alguno y tendrá una pureza de 96-98% de NaCN.

En vez de una mezcla de monóxido de carbono y amoniaco, se podrá emplear monóxido de carbono solo durante la reacción o después de ella; en semejante caso, el monóxido de carbono se descompone con arreglo a la ecuación: $2 CO = C + CO_2$.

El bióxido de carbono asi formado reacciona inmediatamente con el óxido de calcio que hay presente formándose carbonato de calcio; este último, reacciona de la manera antedicha, con el sulfuro alcalino que todavia no ha llegado a transformarse, dando lugar a la formación de sulfuro de sosa y de calcio que no se disuelven durante la extracción con amoniaco líquido.

Desde luego se comprenderá que para las reacciones anteriormente citadas se podrán emplear también gases que contengan monóxido de carbono, tales como el gas de hulla y el gas de agua. Asimismo, se podrán emplear mezclas de gases que contengan monóxido de carbono e hidrocarburos, tales como

1 014 36



- 8 -

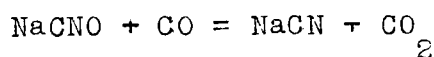
el gas de hulla. Las mezclas gaseosas que contengan monóxido de carbono y bióxido de carbono, sirven igualmente para la producción de materias primas que contengan cianuro las cuales son indicadísimas para la producción de cianuros alcalinos de superior calidad por extracción.

200. Sobre todo, cuando se emplean sulfuros alcalinos en bruto conteniendo sulfato de álcali, el tratamiento de la mezcla de cianamida de calcio, sulfuro alcalino y carbono con monóxido de carbono o gases que lo contengan, es ventajosísimo.

210. Cuando se emplee monóxido de carbono o gases que lo contengan es posible y a veces ventajoso, efectuar la reacción sin necesidad de emplear una mezcla especial de un carbon vehiculante, por cuanto que la descomposición del monóxido de carbono rinde o produce carbono. Además, la cianamida alcalina de formación intermedia que tiene lugar durante la reacción (con arreglo a la ecuación $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaNCN} = \text{Na}_2\text{NCN} + \text{CaS}$) reacciona con monóxido de carbono formándose cianuro y cianato con arreglo a la ecuación:



El cianato alcalino así formado es luego reducido a cianuro alcalino mediante un exceso de monóxido de carbono con arreglo a la ecuación



220. (véase lo publicado por G.N. Lewis y Th. B. Brighton con el título de: "La potencia oxidante de los cianatos y la libre energía de formación de cianuros", en la Revista Journal of the American Chemical Society 40. 198 pagina 482 y lo publicado por Drucker und Henglein con el título de:

225. "La Reducción del cianato de sosa" en la Revista Zeitschrift

1 314 36
1 314 36



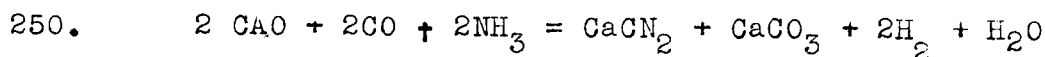
- 9 -

für Physikalische Chemie", Bodenstein-Fetsband 1931),

Al tratar las mezclas de reacción con los gases o mezclas gaseosas en cuestión, habrá de tenerse especial cuidado en que dichas mezclas o gases se empleen en estado
230. perfectamente seco, a fin de evitar una descomposición de los cianuros por la acción de los vapores de agua.

La antedicha reacción con monóxido de carbono o gases que contengan monóxido de carbono podrá tener aplicación, no tan solo a las cianamidas de metales terroso-
235. alcalinos negras que se obtienen por vía de carburos metálicos terroso-alcalinos, sino desde luego también a las cianamidas de metales terroso-alcalinos "blancas" (producidas por la acción del amoníaco y del monóxido de carbono sobre óxidos de metales terroso-alcalinos), o a las
240. cianamidas obtenidas de otras maneras.

Asimismo, es posible combinar las reacciones mediante las cuales se forma la cianamida de metal terroso-alcalino, con la reacción que motiva el presente invento. A este efecto, en esta última reacción la cianamida de metal terroso-
245. alcalino es reemplazada por sustancias que, bajo las condiciones de la reacción son capaces de producir una cianamida de metal terroso-alcalino, tal como CaO, CO y NH₃, que reaccionan a unos 650° C con arreglo a la ecuación



De la explicación que antecede se desprende que la producción de cianuros alcalinos de elevado porcentaje mediante transformación de cianamidas de metales terroso-alcalinos con carbono y sulfuro alcalino, y la subsiguiente
255. extracción, solo está asegurada cuando se tiene cuidado de que



haya presente un exceso de metales terroso-álcalinos capaces de reaccionar con sulfuros alcalinos, (tales como CaCO_3 , CaF_2 o CaC^2) exceso que, según hemos dicho antes puede ser producido por distintos medios. Según se desprende de sus propias manifestaciones (vease patente norte-americana nº 1.112.893 pag. 3, línea 36) Clancy no reconoce ni describe este efecto.

EJEMPLO 1.

Una mezcla de 100 partes en peso de cianamida de calcio negra exenta de carbonato de calcio, pero conteniendo alrededor de 60% de CaNCN , alrededor de 20% de CaO , alrededor de 10% de carbono y 10% de otras impurezas, 70 partes en peso de sulfuro de sodio y 16 partes en peso de carbón de antracita se calienta a unos 700°C . Después de la reacción la masa es tratada a la misma temperatura y durante cierto tiempo, con una mezcla gaseosa de monóxido de carbono y de hidrógeno conteniendo 90% en volumen de CO y 5% en volumen de H_2 . Extrayendo el producto bruto así obtenido con amoníaco líquido, o con una mezcla de amoníaco líquido y alcohol del comercio, y evaporando el amoníaco después de la extracción se obtiene un cianuro de sodio de elevado porcentaje exento de sulfuro alcalino y de 96 a 98% de pureza de NaCN .

EJEMPLO 2.

Se toman 50 kilos de cianamida de calcio blanca que contenga alrededor de 65% de CaNCN y alrededor de 15% de CaCO_3 mezclándolos con 35 kilos de sulfuro de sodio y 7,5 kilos de carbón de antracita. La mezcla así obtenida es prensada en forma de briquetas y calentada a 900°C en una atmósfera de nitrógeno, produciéndose de este modo la necesaria reacción. Una vez consumada la reacción se obtienen 87,5 kilogramos de un producto bruto que contiene

1 314 33



- 11 -

próximamente un 40% de cianuro de sodio además de sulfuro de calcio y carbonato de sodio. Después de extraído este producto con alcohol metílico o alcohol etílico a 96% y de evaporado el disolvente, se obtiene un cianuro de sodio 290. de elevado porcentaje que contiene alrededor de 96 a 98% de NaCN y exento de sulfuro.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento así como la manera de llevarlo a la práctica, 295. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a la patente Alemana de fecha 1º de Agosto de 1932, 300. señalada con el nº N.34.032 IV b/12 k, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y lo que constituye la esencia del mencionado invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España, es por: "Un procedimiento para la 305. producción de cianuros alcalinos de elevado porcentaje, exentos de sulfuros y cloruros"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.-Un procedimiento de producción de cianuro alcalino de elevado porcentaje exento de sulfuros y cloruros, 310. en el que una cianamida de un metal terroso alcalino es convertido en cianuro alcalino mediante calentamiento a una temperatura superior a 500º C con un sulfuro alcalino y un material que dé de sí carbono con la particularidad de que se emplea un exceso de un compuesto de un metal terroso- 315. alcalino capaz de reaccionar con sulfuro alcalino a la

1 014 33

-12 -



temperatura de reacción.

2º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª en el que el producto de reacción es luego extraído con un disolvente no acuoso del cual es separado el cianuro 320. alcalino.

3º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª en el que el exceso necesario del compuesto de un metal terroso alcalino capaz de reaccionar con sulfuro alcalino se provee empleando menor cantidad de sulfuro alcalino de la 325. que corresponde a la cantidad de cianamida contenida en la materia prima o bruta.

4º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª en el que la cianamida del metal terroso alcalino contenida en la materia prima es reemplazada por sustancias 330. que, en las condiciones de la reacción son capaces de rendir o dar de sí una cianamida de un metal terroso-alcalino.

5º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª en el que la materia que da el carbono es una materia carbonosa sólida.

335. 6º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª en el que la materia que da de sí el carbono es monóxido de carbono.

7º.- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 6ª en el que la mezcla de reacción es tratada, en 340. el curso de la reacción o después de verificada ésta, con un gas que contiene monóxido de carbono.

8º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 7ª en el que el gas que contiene monóxido de carbono contiene también bióxido de carbono.

345. 9º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 7ª en el que el gas que contiene el monóxido de



31.11.1938

carbónico, contiene también amoníaco.

10º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 7ª en el que el gas que contiene monóxido de carbono contiene, además, hidrocarburos.

350. 11º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 8ª a la 10ª en el que la cianamida de primera calidad se obtiene mediante el subsiguiente tratamiento del producto de reacción final con una mezcla del disolvente, haciendo, además, que el cianuro alcalino se cristalice evaporando uno de dichos disolventes del extracto.

12º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 11ª en el que se emplea una mezcla de amoníaco anhidro y de alcohol del comercio, tal como alcohol metílico o etílico.

360. 13º.- Un procedimiento para la producción de cianuro alcalino exento de sulfuros y cloruros, el cual procedimiento comprende la fase de calentar el llamado nitrógeno de cal "blanco" a una temperatura superior a 500º C con un sulfuro alcalino y un material que dé de sí carbono, y el extraer después el producto de reacción con un disolvente no acuoso, tal como amoníaco líquido o alcohol del comercio, del cual es luego separado el cianuro alcalino.

370. 14º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 13ª en el que el disolvente no acuoso es una mezcla de amoníaco líquido y alcohol del comercio y en el que el cianuro alcalino es separado en estado de cristalización, evaporando el amoníaco del extracto.

"Un procedimiento para la producción de cianuros alcalinos de elevado porcentaje, exentos de sulfuros y cloruros" tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

1 314 30

- 14 -



1933

Esta memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 31 de Julio de 1933.

N.V. Stikstofbindingsindustrie "NEDERLAND".

P.P.