

178039

178039

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE LE SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES DES
GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAU
NY & CIREY, DE NACIONALIDAD FRANCESA Y CON RESIDEN
CIA EN PARIS (Francia) Place des Saussaies, 1 bis,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CIANAMIDA, DE DI
CIANDIAMIDA, Y DE MELAMINA".

-----oOo-----

La presente invención, en la cual ha cola
borado Don Armand Jean COURTIER, se refiere a la
preparación de la cianamida, de la dicianamida
y de la melamina.

5 - Sabido es que por regla general, para dicha
fabricación se suele partir de una solución de cia
namida de calcio obtenida al poner en suspensión -
en agua, la cianamida previamente triturada, y que
luego se precipita el calcio por el ácido carbóni
10 - co o el ácido sulfúrico. Se recoge, por separación



del precipitado, una solución acuosa de cianamida.

Para obtener la cianamida misma, se suele someter la solución así recogida a una destilación para eliminar el agua. En consecuencia de reacciones diversas, que se producen durante esta destilación, el rendimiento resulta mediocre y la cianamida no es pura.

Se obtiene, por lo general, la diciandiamida, al provocar la polimerización de la cianamida en el seno mismo de su solución acuosa. La diciandiamida se separa entonces por evaporación de la solución y cristalización.

En el caso, lo más frecuente, en que se desea obtener la melamina, trimera de la cianamida, se suele partir de la diciandiamida preparada como se acaba de decir, se la disuelve en el amoníaco ó en ciertos otros solvente, y se la polimeriza en el seno del nuevo solvente a temperaturas y eventualmente a presiones bastante elevadas, en que los solventes, según ciertos autores, ocupan el papel de volante regulador de calentamiento.

El procedimiento que es el objeto de la presente invención permite, entre otras ventajas, obtener, en buenas condiciones de rendimiento y de pureza, la cianamida, la diciandiamida o la melamina a partir de soluciones acuosas de cianamida. Permite, muy especialmente, obtener la melamina directamente a partir de la cianamida, es decir, sin pasar por el intermedio de la dimera y evitando, por consiguiente, las operaciones de separación y de



puesta en solución de éste, como ocurre en los procedimientos conocidos.

Este procedimiento consiste en extraer la cianamida de su solución acuosa mediante una solución y de tratar luego la solución así obtenida de la cianamida en la dicha solución, para extraer directamente, bien sea la cianamida, la dicianamida o la melamina.

Los trabajos de la demandante, en efecto, le han permitido establecer que, contrario a la opinión generalmente admitida, es posible extraer mediante el solvente, la totalidad o la casi totalidad de la cianamida de una solución acuosa de este cuerpo, a pesar de su gran afinidad, bien conocida para el agua.

La cianamida, así obtenida en solución en un solvente, que no sea el agua, se presta a tratamientos de gran simplicidad, que permiten a voluntad, y según el solvente elegido, bien sea separarle de su solvente, sin alteración, o de transformarle en el seno mismo de su solvente en dicianamida, que se recoge fácilmente, o sino de transformarle, también en el seno de su solvente en melamina, lo que asimismo es fácil recoger.

Es así que la solución de cianamida obtenida, según la invención por extracción de la solución acuosa, puede dar, por destilación a una temperatura inferior a los 80° C., cianamida, cristalizada a un gran grado de pureza.

Por destilación entre los 80° C. y 130° C.,

178039

- 4 -



se obtiene la diciandiamida cristalizada.^{1A}

5 - Por calentamiento a una temperatura superior a los 130° C. que puede alcanzar hasta los 300° C., se forma la melamina, que por lo general, resulta ser poco soluble y precipitada. La mayor parte de este cuerpo puede ser separado sin destilación.

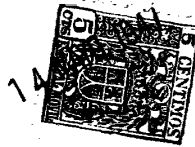
10 - El solvente puede ser puesto al servicio para nuevas extracciones, y de esta manera realiza un ciclo cerrado. En particular, en el caso de la preparación de la diciandiamida o de la melamina, sirve alternativamente de agente de extracción, de medio de polimerización, y así consecutivamente.

15 - Pueden elegirse solventes convenientes para la realización de la invención, entre otros, entre los alcoholes, los éter-óxidos, las éter-sales, las cetonas, los ácidos, las aminas, los nitrilos, los derivados de nitro. Los hidrocarburos o sus derivados halógenos no convienen, si son empleados por sí solos, sin embargo pueden ser utilizados en mezclas -
20 - con otros solventes.

En particular se obtienen excelentes resultados con el butanol, las butilaminas, el acetato de etilo, el acetato de propilo, el óxido de fenilo.

25 - Pueden conseguir ventajas al efectuar el calentamiento de polimerización en presencia de compuestos que favorecen dicha polimerización, tales como el amoníaco o las aminas agregados en cantidades que pueden ser débiles.

30 - Puede realizarse la extracción de una manera discontinua ó continua, por ejemplo en una serie de columnas de



lavado.

Asimismo es posible efectuar simultáneamente, en estas columnas, el ataque ácido de la cianamida del calcio y la extracción de la cianamida.

5 - La agitación puede ser mecánica o bien realizada por la acción del CO_2 que sirve al ataque ácido.

La operación puede efectuarse a una presión distinta a la de la presión atmosférica.

10 - De una manera general, se encuentra ventaja en realizar una extracción metódica al hacer circular a contra-corriente el solvente de una parte y la solución de cianamida de otra parte, de manera que el solvente nuevo choque con las soluciones más extenuadas y que el solvente rico en cianamida esté en contacto con las soluciones más concentradas.

20 - Resulta ventajoso que el solvente elegido sea un cuerpo poco miscible con el agua para evitar, a la vez, una retención importante de solvente en el agua madre de la solución acuosa de salida, y la presencia de agua en cantidad demasiado grande en la solución de cianamida obtenida por extracción.

25 - Se puede, sin embargo, ser inducido a utilizar, con ventaja, una mezcla de solventes de los cuales uno es miscible con el agua. Esto es, por ejemplo el caso en que se vea obligado a recurrir a un solvente con elevado punto de ebullición, o
30 - solvente pesado, con vistas de preparar la melamina

178039 - 6 -



por calentamiento por encima de los 180° C., y que dicho solvente pesado, por otra parte, no tenga más que una capacidad de extracción mediocre frente a la cianamida. Por consiguiente, resulta ventajoso, 5 - hacer la extracción mediante una mezcla de dicho solvente pesado con un solvente auxiliar, ligero y buen disolvente de la cianamida, y es lo mismo en el caso, que es frecuente, en que tal solvente es al mismo tiempo miscible con el agua. Gracias a la 10 - presencia del solvente auxiliar, buen disolvente de la cianamida, la extracción de la misma, a partir de su solución acuosa, se efectúa con un buen rendimiento. Por otra parte, como el solvente auxiliar es ligero, puede eliminarse fácilmente el agua, eventual- 15 - mente presente en la solución extraída, al someter ésta a una destilación durante la cual dicha agua es arrastrada azeotrópicamente por el solvente auxiliar. Tal mezcla de solventes permite pues, en definitiva, obtener una solución de cianamida en un sol- 20 - vente pesado, libre de agua y por consiguiente conveniente para la preparación de la melamina, de acuerdo con el procedimiento de la invención. Por lo demás, de una manera general, se queda dentro del dominio de la invención, al realizar la extracción - 25 - con una mezcla de solventes, en lugar de con un solo solvente.

El procedimiento de la invención posee una variante que consiste en realizar la primera fase de la fabricación a saber, el ataque ácido de 30 - la cianamida de calcio en suspensión en agua, no -

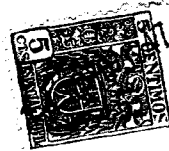


mediante el CO_2 ó SO_4H_2 , sino por medio de ácidos que dan sales de calcio solubles, tales como los ácidos acético, propionico, butílico, etc., ó en la categoría de ácidos minerales, los ácidos clor-
5 - hídrico, nítrico, fosfórico, etc. La elección de -
tales ácidos ofrece la ventaja de evitar la envoltura de partículas de cianamida que se produce en los procedimientos conocidos, resultante del sulfato o del carbonato de calcio precipitado, y que ha-
10 - ce larga y laboriosa la liberación de la cianamida.

Además, por el hecho que la sal de calcio se halla en el estado disuelto, el grafito aportado bajo forma de impureza por la cianamida de -
calcio resulta ser prácticamente el único cuerpo
15 - presente en el estado sólido en la solución, de -
suerte que puede ser recuperado por filtración o por centrifugación.

La demandante ha comprobado que resulta ventajoso utilizar simultáneamente dos o varios -
20 - ácidos, por ejemplo, los ácidos acético o fórmico pues en estas condiciones puede obtenerse una solución más concentrada que cuando se utiliza un -
solo ácido.

Después de que la solución salina de -
25 - cianamida haya sido consumida en cianamida, puede recuperarse el ácido utilizado en el ataque al tratar las aguas-madres por el ácido sulfúrico con el objeto de precipitar el calcio, o por cualquier otro método adecuado. La solución ácida así recu-
30 - perada sirve otra vez para el ataque de la cianamida de calcio.



Debe hacerse la observación de que esta variante de la invención puede realizarse sin dificultad alguna, con ácidos orgánicos, siendo dado - que estos por lo general, no pueden provocar la -
5 - alteración de la cianamida, ni siquiera a una concentración que corresponda al límite de solubilidad de sus sales de calcio. Sin embargo esta realización - resulta muy delicada cuando por razones económicas se desea utilizar ácidos minerales fuertes.

10 - La demandante, sin embargo, ha podido - obtener en este caso rendimiento practicamente cuantitativos conforme el modo operativo siguiente:

Se hace llegar simultáneamente, de manera continua, en una cuba de agitación, el ácido -
15 - concentrado tal como se suele encontrar en el comercio, la cianamida de calcio en polvo y las aguas de lavado del grafito.

Los consumos de ácido y de cianamida quedan controlados, de manera que conservan un pH comprendido entre 4 y 8 y preferentemente aproximadamente de 6.

El líquido de la cuba se derrama por exceso o se vacía periódicamente. Se filtra, con el fin de separar el grafito y seguidamente es sometido a la extracción por un solvente de acuerdo con
25 - el procedimiento de la invención.

Este modo operativo conviene particularmente para una fabricación continua. Presenta, además la ventaja particular de permitir el empleo del
30 - ácido nítrico, sin inconveniente alguno para el a-



taque de la cianamida de calcio, de suerte que se obtiene pues como producto principal la cianamida y como sub-producto de valor, un abono, el nitrato de cal.

A continuación se dan varios ejemplos de realización de la invención. En estos ejemplos se trata la cianamida de calcio del comercio, que corresponde a un tenor en CN^2H^2 del 20% al 25%.

- 10 - EJEMPLO 1.- 250 kgs. de cianamida de calcio en polvo se ponen en suspensión en 1.500 litros de agua. Se agrega ácido sulfúrico mientras se agita constantemente y se produce que la temperatura no exceda los 40° C. La adición de ácido se interrumpe cuando el pH de la suspensión se halla comprendido entre 5 y 6. La suspensión se envía ahora en una columna dotada de anillos Raschig al fondo de la cual se encuentra acetato de etilo a razón de 160 L. de acetato para 100 L. de suspensión.
- 15 -
- 20 - El acetato de etilo, en su camino de abajo arriba, extrae la cianamida de la suspensión acuosa que circula de arriba abajo.

El acetato de etilo recogido en lo alto de la columna, es destilado a una temperatura que no excede los 50° C. y de esta manera se obtiene 60 kgs. de cianamida. El acetato de etilo destilado sirve de nuevo para otras extracciones.

25 -

- EJEMPLO 2.- 200 kgs. de cianamida de calcio en polvo se ponene en suspensión en 1.500 L. de agua. Se hace pasar gas carbónico por la
- 30 -

178039

- 10 -



- mezcla agitada y enfriada, de manera que la temperatura no exceda los 40°, C. La adición de gas carbónico se interrumpe cuando el pH de la suspensión adquiere el valor por lo que el azul de bromotimol
- 5 - se convierte en verde. En este momento, la suspensión se envía en una batería de extracción al fondo de la cual se encuentra butanol y una corriente de gas carbónico para agitar. Al controlar un consumo continuo de butanol igual al consumo de la suspensión
- 10 - de cianamida acuosa, se obtiene en lo alto de la columna, una solución de cianamida en el butanol cuya concentración resulta igual a la de la presente en la suspensión, es decir de aproximadamente 30 grs. por litro.
- 15 - La solución butanólica se calienta y destile bajo una presión ligeramente reducida, a una temperatura de aproximadamente 100° C. Se obtiene 47 kgs. de diciandiamida cristalizada.

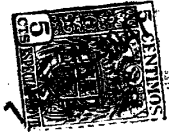
El butanol constantemente retirado del

20 - aparato destilador se vuelve a enviar de una manera continua a la batería de extracción.

- EJEMPLO 3.- Un recipiente, provisto de un agitador y de una envoltura exterior que permite el enfriamiento se llena de una solución débil
- 25 - de cianamida de la cual se haya separado los productos en suspensión. Se hace llegar en el recipiente, de una manera continua, de una parte cierta cantidad de dicha solución, y de otra parte, cianamida de calcio en polvo, en la relación de 700
- 30 - litros de solución para 100 kgs. de cianamida de -

178039

- 11 -



calcio. Al recipiente llega constantemente una corriente de gas carbónico, controlado para que el pH de la suspensión se comprenda entre 5 y 6; se conserva una temperatura de 40° C. por enfriamiento de la envoltura exterior.

El relleno del recipiente se derrama de una manera continua por lo alto de una columna de lavado, al fondo de la cual hay un solvente resultante de la mezcla de 2/3 de dibutilamina y 1/3 de óxido de butilo. Se controla el consumo a razón de 130 L. de solvente para 100 L. de suspensión acuosa. El solvente se carga de cianamida en la columna y se derrama en lo alto de la misma.

El solvente recogido contiene 30 grs. de cianamida por litro.

Esta solución se destila ahora sobre vacío, de forma que elimina el agua que ha pasado dentro del solvente al mismo tiempo que la cianamida. Después de dicha deshidratación, se lleva la solución a 220° C. en un tubo que la atraviesa de un modo continuo sobre una ligera presión. A la salida del tubo, se separa el líquido por filtración y se obtiene así melamina. El solvente se vuelve a enviar a la columna de extracción para servir a una nueva extracción.

EJEMPLO 4.- Se neutraliza 2.000 L. de una solución que contiene 240 kgs de ácido acético y 200 kgs. de ácido fórmico por 560 kgs de cianamida de calcio en polvo de tal manera que el pH se halla comprendido entre 5 y 6 y que la temperatura

178039 - 12 -



ra no excede los 50° C. Se separa, por filtración 50 kgs. de grafito.

Seguidamente se trata la solución en una batería de extracción por acetato de propilo a razón de 150 L. de dicho solvente para 100 L. de solución acuosa. La solución de cianamida en el acetato de propilo es separada y destilada a una temperatura inferior a los 80° C. Se obtiene así 140 kgs. de cianamida cristalizada.

10 - El acetato de propilo recuperado se vuelve a enviar a la extracción, lo mismo como la solución después de que el calcio haya sido precipitado por la adición de 470 kgs. de ácido sulfúrico, al evitar una elevación de temperatura muy importante.

11 - EJEMPLO 5.- Una solución de ácido clorhídrico al 10% se neutraliza por cianamida en polvo, como en el ejemplo anterior, y se separa el grafito por filtración, después la extracción se realiza por una mezcla de acetato de etilo y de óxido de fenilo que contiene 60% de acetato de etilo y 40% de óxido de fenilo.

25 - La solución que se derrama del aparato de extracción contiene 40 grs. de cianamida por litro. Esta se trata en un aparato destilador de forma que eleva el acetato de etilo, lo que permite realizar una separación azeotrópica del agua disuelto en el solvente.

30 - La solución de cianamida en el óxido de fenilo remanente es calentado a ebullición. Este se separa de la melamina



Se agota en solvente, por una destilación parcial, la solución de cloruro de calcio antes de volver a tirar ésta.

EJEMPLO 6.- En una cuba de aluminio de 5 - 500 L. de capacidad, provista de un agitador y de una envoltura exterior que permite el enfriamiento se envía, de una manera continua, a razón de 250 L. por hora, el ácido nítrico del comercio (40º B6) y una cantidad de cianamida de calcio triturada tal 10 - que el ph del medio se conserva en la proximidad de 6 a sea 135 kgs. por hora. Se hace llegar al mismo tiempo 150 L. de agua procedentes, en parte, del lavado del carbon recuperado en el momento de la filtración. Se controla a 30º C. la temperatura del 15 - medio reaccional por una circulación de agua fría en la envoltura exterior.

El líquido se derrama de la cuba por desbordamiento y es filtrado en un aparato continuo con el fin de separar el carbón tenido en suspensión.

20 - La solución clara de cianamida cargada de nitrato de calcio, se trata ahora en una columna por un solvente tal como el acetato de etilo. Se obtiene de este modo una producción continua de 30 kgs. por hora de cianamida, que se hace cristalizar 25 - por los métodos conocidos.

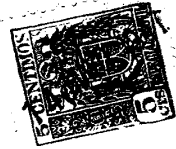
La solución de nitrato de cal es concentrada y la sal, cristalizada por enfriamiento, puede servir de abono.

N O T A

En resumen; la patente recaerá sobre 30 - las siguientes reivindicaciones:



- 1^a.- Procedimiento de preparación de cianamida, de diciandiamida, y de melamina, a partir de una solución acuosa de cianamida, dicho procedimiento consistiendo en extraer la cianamida de
- 5 - dicha solución mediante un solvente y de utilizar la solución así obtenida, de la cianamida de dicho solvente, como materia de la cual se parte para preparar directamente, bien sea la cianamida, la diciandiamida, o la melamina.
- 10 - Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque:
- a) para obtener la cianamida, se destila a una temperatura inferior a los 80° C, aproximadamente, la solución de cianamida en el solvente.
- 15 - b) para obtener la diciandiamida, se destila dicha misma solución entre 80° C y 130° C. aproximadamente.
- c) para obtener la melamina, se calienta dicha misma solución a una temperatura superior a
- 20 - los 130° C aproximadamente y aún hasta 300° C.
- 3^a.- Procedimiento, caracterizado porque utiliza entre otros como solvente, el butanol, la dibutilamina, el acetato de etilo, el acetato de propilo, el óxido de fenilo.
- 25 - 4^a.- Procedimiento, caracterizado por una aplicación mediante una mezcla de solventes.
- 5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 2 (b) y 2 (c) que consiste en efectuar el calentamiento en presencia de compuestos que favorecen la polimerización, por ejemplo el amoníaco.
- 30 -



co o las aminas.

6a.- Procedimiento, caracterizado por -
la aplicación a una solución acuosa de cianamida -
procedente del ataque ácido de una suspensión de
5 - cianamida de calcio en el agua.

7a.- Procedimiento, según las reivin-
dicaciones 1 a 6, caracterizado porque diversas -
variantes de ejecución, que presentan las carac-
terísticas siguientes, aplicadas aisladamente o
10 - en combinación:

a) se efectúa el ataque ácido mediante
una mezcla de dos o de varios ácidos.

b) el ataque ácido se realiza mediante
ácidos que dan sales solubles de calcio.

15 - c) habiendo realizado el ataque ácido
mediante ácidos que dan sales de calcio solubles,
se separa como sub-producto el grafito presente -
en el estado sólido en la solución.

d) el ataque ácido se efectúa median-
20 - te ácidos fuertes, en particular los ácidos mine-
rales concentrados del comercio, haciéndoles re-
sistir en proporciones estequiométricas sobre la
cianamida de calcio, de forma que conservan un pH
comprendido entre 4 y 8, y preferentemente de aproxi-
25 - madamente 6.

e) el ataque ácido según (d) se efectúa
mediante el ácido nítrico, con sub-producción de ní-
trato de cal utilizable como abono.

f), el ataque ácido, la extracción y el
30 - tratamiento térmico de la solución extraída se rea-

178039

- 16 -



lizan de una manera continua.

8a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por modo de ejecución en que el ataque ácido y la extracción de la 5 - cianamida mediante el solvente se realizan simultáneamente.

9a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CIANAMIDA, DE DICIANDIAMIDA, Y DE MELAMINA".

Según se describe en la presente memoria 10 - que consta de dieciseis hojas escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid, 14 de mayo de 1947

P.F. *J. Clays*