

225937

P.- 14.049.-

Fall 1

- 4 ENE. 1956

- 4 ENE



225937

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF- WERKE AKTIENGE-
SELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Fabrikstrasse
7, Trostberg, Baviera, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CIANAMIDA
CALCICA BLANCA".

La cianamida cálcica blanca puede ser obteni-
da en la forma acostumbrada haciendo actuar amoniaco sólo
o mezclado con óxido de carbono sobre cal calcinada o car-
bonato de cal. Sabido es, por lo demás, que el mismo pro-
5 ducto se obtiene haciendo actuar ácido cianhídrido en for-
ma de vapor, concentrado o diluido sobre la cal. De este
modo es factible obtener cianamida blanca con un contenido
de nitrógeno de hasta el 35% y prácticamente libre de pre-

225 937



precipitaciones de carbono.

Para fabricar esta cianamida de cal blanca se solían utilizar hasta ahora hornos de cuba o, también hornos móviles en forma de hornos de pisos. Asimismo fueron sugeridos hornos que vienen a ser una combinación de hornos de calcinación de cal y de acetificación.

De todos modos, el procedimiento no dió un resultado satisfactorio, sea en lo que respecta a la gran descomposición de amoniaco, o porque durante la acetificación, se aglomera la cal formando una masa bastante dura. El enriquecimiento de la cianamida con el uso de semejantes hornos es también irregular con la consecuencia de no llegar a obtener en absoluto, o sólo difícilmente, un producto uniforme y homogéneo.

Por tal motivo ha sido ya sugerido insuflar en un recinto de reacción óxido alcalinotérreo por medio de un vehículo gaseoso, por ejemplo anhídrido carbónico u óxido de carbono, a través del cual circulan, por consiguiente, las sustancias de reacción en corriente de igual sentido. Con el fin de mantener en suspensión los óxidos sólidos, tiene que ser extraordinariamente elevada la velocidad del vehículo gaseoso dentro del recinto de reacción, en donde permanecerá un corto tiempo, siempre que el recinto no posea una considerable extensión longitudinal. Pero aun cuando esta extensión sea la debida, habría de tener el recinto de reacción una sección sumamente pequeña para descartar la precipitación de la sustancia sólida. En vista del

225 937



breve tiempo de Permanencia de la mezcla en el mencionado recinto de reacción, todos los agentes reaccionantes, en particular, también el óxido o/y la cal, habrían de ser calentados hasta una temperatura relativamente elevada ya antes de su entrada en el recinto en cuestión. Todo esto va unido a ciertas dificultades, cuya eliminación es el propósito del presente invento.

Consiste éste en aportar a un recinto de reacción cal por arriba y una mezcla gaseosa por abajo, en mantener la cal en dicho recinto en suspensión bajo la presión de la mezcla gaseosa circulante y en dejar la sustancia sólida en el precitado recinto de reacción derivando continuamente los gases, hasta que tenga lugar el deseado enriquecimiento de la cianamida en nitrógeno.

En la fabricación de cianamida blanca se utiliza, como de costumbre, cloruro cálcico a modo de catalizador. Si ahora agregamos cloruro cálcico como catalizador a la cal y mantenemos ésta, ya mezclada con aquél, en suspensión bajo la presión de la mezcla gaseosa, el cloruro cálcico revela entonces tendencia a separarse de los pesados granos de cal, con lo cual, al menos en parte, viene a ser un tanto ilusoria la acción del mencionado cloruro cálcico. Según el espíritu de este invento, se previene semejante circunstancia tratando la cal con cloruro de hidrógeno seco, al objeto de formar cloruro cálcico, durante el tiempo necesario para conseguir un enriquecimiento del 0,8 a 1,5% de cloruro cálcico. Entonces, este último penetra

225 937



5 en cada uno de los granos de cal y es esta circunstancia precisamente la que evita en gran modo la aglomeración de la cal; así pues, el tratamiento de la cal con cloruro de hidrógeno seco está particularmente indicado para solucionar la tarea planteada.

10 Para la práctica del proceso, lo mejor es utilizar un recipiente que esté aislado y sea de un material que a las temperaturas existentes, se descomponga lo menos posible en amoníaco. Según que se parta de carbonato o de óxido, el proceso será con -23 kcal. o $+ 20.7$ kcal endotérmico o exotérmico respectivamente; en el primer caso es todavía necesaria la correspondiente aportación de calor.

Ejemplos

15 Para la práctica del procedimiento se usa un horno provisto de un emparrillado. Antes de introducir la cal se le deja libre de aire y se le calienta. Al llegar a una temperatura que oscile entre 600 y 900° aunque, de preferencia a 720 hasta 850° , se recubre el emparrillado del horno con cal triturada hasta un determinado grado de
20 finura. Simultáneamente se aplica desde abajo al emparrillado una corriente de gas reaccionante que, al circular a través del mismo, imprime a la cal un movimiento turbulento que impide la aglutinación de la misma y permite obtener un producto absolutamente uniforme. Los agentes reaccionantes están en mutuo contacto el tiempo suficiente para
25 garantizar una transformación recíproca lo más completa posible. De paso se puede establecer una determinada relación

225 937



entre el óxido de carbono y el amoniaco, de forma que se disponga del gas suficiente para conseguir la turbulencia. La cal permanece en la capa de turbulencia hasta haber alcanzado el deseado enriquecimiento de 21 a 35% de nitrógeno.

5 no.

El gas que procede de la caja reaccionante conteniendo todavía amoniaco y algo de ácido cianhídrico, es conducido a una 2ª. y 8ª. capa de turbulencia. Se ha podido comprobar que a medida que progresa el enriquecimiento de la cianamida cálcica y el tener el gas aportado un elevado contenido de amoniaco, se produce fácilmente una gran desintegración en amoniaco, lo cual no sucede si se trata de gases diluidos y la transformación de amoniaco aumenta con la relación de dilución CO/NH_3 . Por tal razón se re-

10 surre entonces al procedimiento de alternas continuamente las respectivas capas de turbulencia más o menos enriquecidas, de manera que la capa de menor contenido de cianamida cálcica venga a estar en contacto con el gas de elevada concentración amoniacal y, las de mayor contenido de

15 cianamina, con el gas amoniaco de baja concentración, en cuyo caso, por una parte, tiene todavía lugar una sensible transformación del amoniaco existente o del ácido cianhídrico constituido y, por otra, cabe dar a la cianamida el enriquecimiento teóricamente posible del 35%.

20

Una vez alcanzada la concentración deseada se retira la cianamida cálcica y se introduce cal nueva, después de lo cual se irá alternando el recorrido del gas

25



225937

en la forma que dejamos apuntada más arriba. Para evitar más pérdidas de amoniaco también es factible aplicar distintas temperaturas en las diferentes capas de turbulencia, o sea, en sentido creciente en oposición al descenso de la concentración, merced a cuyo aumento de la temperatura, y tratándose de una pequeña relación CO/NH_3 , se acelera la velocidad de la reacción y por temperatura aumentada, la transformación.

De esta manera se obtiene un producto que va desde el blanco al gris, según sea el calor de la cal utilizada. La tonalidad oscura procedente de la descomposición del óxido de carbono puede ser eliminada evitando que el óxido de carbono tenga contacto alguno con la cal. Este detalle tiene particular importancia para la iniciación del proceso. Según sea el tamaño de grano de la cal empleada, se obtiene un producto pulverulento o ligeramente arenoso con todas las características de la cianamida negra el cual, de preferencia, puede tener aplicación para abonos completos especiales o para reacciones químicas.

El proceso de la obtención de cianamida cálcica a partir de cal calcinada y de los gases mencionados en la región de temperatura de 600 - 900°, de preferencia 700 - 830°, representa un proceso ligeramente exotérmico merced a lo cual para mantener la temperatura de reacción en el recinto sólo se requiere una escasa aportación de calor lo cual, según el espíritu de este invento, se logra mediante el precalentamiento de los gases de reacción por inter-

225 937



cambio térmico en unos recuperadores metálicos o cerámicos
existentes por debajo del recipiente de la reacción, y por
la disposición de superficies de caldeo que penetran en el
recinto de la reacción o colocados en la pared, dentro de
5 la parte inferior del mencionado recipiente. En este caso
es, empero, necesario dar a estas superficies de caldeo
una forma tal, que exista la menor diferencia posible de
temperatura entre el recinto de reacción y la superficie
de calor con el fin de evitar la descomposición de los ga-
ses reaccionantes en las superficies calientes.
10

Unicamente con la eliminación de los gases
que dificultan la reacción, en particular el anhídrido car-
bónico, es factible obtener un amplio rendimiento el des-
arrollar este procedimiento, sobre todo, con varios recin-
15 tos de reacción colocados en serie. La eliminación con una
solución acuosa no es posible, especialmente en el último
caso, precisamente porque al mismo tiempo se formarían cianuros
alcalinos que, de esta manera, agotarían el ácido
cianhídrico de la reacción existente en el gas. Se ha com-
20 probado, empero, la posibilidad de eliminar ampliamente del
proceso a elevada temperatura el anhídrido carbónico por me-
dio de óxido de calcio en suspensión y, así, eliminar también
de gran manera el factor que dificulta la reacción. Sin em-
bargo, no es necesario pretender una eliminación completa,
25 basta con extraer de los gases el anhídrido carbónico hasta
que quede como 1%. Para la ejecución de esta reacción inter-
media, el gas expulsado es enfriado en unos recuperadores



1956

225 937

5 hasta dejarlo a la necesaria temperatura de transformación y, después de salir del recipiente de reacción de loca, se le vuelve a calentar hasta la temperatura de reacción, en cuya operación, el gas que entra y el que sale atraviesa el mismo recuperador.

Al objeto de mantener la cal en suspensión también se puede introducir, al menos, una parte de la mezcla gaseosa tangencialmente en un horno cilíndrico.

---- N O T A ----

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

15 1ª. Procedimiento para la obtención de cianamida cálcica blanca a partir de cal (CaCO_3 , CaO) y mezclas gaseosas circulantes conteniendo óxido de carbono así como amoníaco y ácido cianhídrico respectivamente, caracterizado por que a un recinto de reacción se aporta cal por arriba y la mezcla gaseosa por abajo, porque la cal es mantenida en



225 937

dicho recinto en suspensión bajo la presión de la mezcla gaseosa circulante, y porque se deja la sustancia sólida en el recinto mencionado, con derivación continua de los gases, hasta que la cianamida llegue al deseado grado de enriquecimiento en nitrógeno.

2º. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que antes de su tratamiento con óxido de carbono y amoníaco o ácido cianhídrico respectivamente, la cal es tratada con cloruro de hidrógeno o anhídrido sulfuroso secos en presencia de aire, hasta llegar a un enriquecimiento como del 0,8 a 1,5% de cloruro o sulfato de calcio.

3º. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que, al menos una parte de la mezcla gaseosa es aportada tangencialmente a un recipiente de reacción que, por ejemplo puede ser cilíndrico.

4º. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la temperatura de reacción se mantiene a 600 - 900º, de preferencia entre 720 a 850º.

5º. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los gases reaccionantes se precalientan adecuadamente a través de un sistema de intercambio térmico hasta temperaturas por debajo del límite de desintegración de los gases.

6º. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la mezcla gaseosa que abandona la zona de reacción es conducida, por lo menos, a otra zona de reac-



ción.

225 937

7º. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que para aumentar las oportunas presiones parciales de los gases reaccionantes, se les conduce a éstos en varios lugares aislada o conjuntamente.

8º. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el anhídrido carbónico perjudicial que se forma por la reacción, es eliminado en un proceso intermedio con hidróxido de calcio en polvo y en suspensión, y los gases depuradas por esta separación por absorción vuelven a ser enviados al proceso para la ulterior transformación.

9º. Procedimiento para la obtención de cianamida cálcica blanca.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 4 FIVE 19567
P. 4.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.