

322812

-9



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: 8223 Trostberg/Oberbayern, ALEMANIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE
CIANAMIDA CALCICA"

Prioridad: Patentes alemanas Nos. n. S 95789/12k del 4-3-65
y S 101218 IVa/12k del 28-12-65.

322812



1 La obtención de cianamida cálcica a partir de cal cal-
cinada, por un lado, y de gases que contienen carbono y nitrógeno, -
sustancialmente amoniaco, por otro lado, es ya bien conocida. En es-
te procedimiento deja bastante que desear el balance del amoniaco. -
5 Por una parte, y como consecuencia del tiempo de permanencia relati-
vamente largo a una temperatura elevada de azoado, existe para el amo-
niaco un peligro agudo de descomposición, mientras que, por otra par-
te, hay que montar detrás del reactor una compleja instalación de tra-
tamiento, puesto que la transformación es incompleta y es necesario
10 recuperar el amoniaco contenido todavía en los gases de escape. Una
fabricación continua que resulte económica, es difícil de conseguir
por los procedimientos conocidos.

15 El presente invento se ha propuesto crear un procedi-
miento que, en primer lugar, mejore el balance del amoniaco, permitien-
do con ello también un método de fabricación continua, que resulte -
económico.

20 El problema propuesto queda resuelto conforme al inven-
to, por el hecho de interrumpirse el proceso de azoado para descompo-
ner el carbonato cálcico producido mediante elevación de la tempera-
tura en atmósfera de gas inerte, después de lo cual se enfría a la -
temperatura de azoado y se sigue azoando. Para ello se puede proceder
llevando a cabo un segundo y siguientes procesos de azoado a una tem-
peratura más elevada que la del proceso de azoado precedente.

25 El procedimiento puede ser puesto en práctica, tratán-
dose de una fabricación periódica, fundamentalmente en el mismo hor-
no, si bien ello no es aconsejable por consideraciones de termotec-
nia. Para el método de fabricación continua, la instalación está cons-
tituida por al menos un horno de azoado, y por al menos un horno de
30 descarburación, comunicados entre sí de tal modo a través de conduc

322812



1 ciones de entrada y de salida para la sustancia sólida y el gas reac
tivo, que éste último recorra los hornos de azoado, mientras que la
sustancia sólida recorre alternativamente los hornos de azoado y de
5 descarbonación. A este respecto, el horno de azoado puede ser un hor
no de tubo giratorio, mientras que el destinado a la descarbonación
puede ser un reactor de turbulencia. Es posible subordinar a varios
hornos de azoado, un sólo horno de descarbonación.

10 El procedimiento puede ser puesto en marcha de manera con
tinua, empleando exclusivamente hornos de turbulencia u hornos de tu
bo giratorio. Ahora bien, ha demostrado ser especialmente recomenda
ble trabajar de modo que el proceso de azoado tenga lugar en cualquier
caso en un horno de tubo giratorio, mientras que la descarbonación se
15 lleva a cabo en una capa turbulenta. Resulta ventajoso hacer circular
la sustancia sólida entre los hornos de azoado y de descarbonación,
mientras que los gases reactivos, amoníaco y óxido de carbono, única
mente recorren los hornos de azoado. Si se emplean varios hornos de
azoado, se conducen la materia sólida y los gases reactivos convenien
20 temente a contracorriente entre sí, haciéndose entrar especialmente
la materia sólida en la fase de temperatura más baja, mientras que la
mezcla fresca de la reacción se hace entrar en la fase de temperatura
máxima.

25 El gas inerte empleado para la descarbonación, que se man
tiene separado del gas de azoado, tiene que ser absolutamente inerte
frente al producto de la reacción (cianamida cálcica con contenido de
carbonato), es decir estar sobre todo exento de oxígeno e hidrógeno,
sobre todo si el caldeo es exterior; un caldeo interior se consigue
de la mejor manera por medio de quemadores de gas de óxido de carbono,
con exceso de combustible. Prácticamente sin pérdida de N de la ciana
30 mida cálcica, se opera en atmósfera de gas inerte en presencia de óxi

322812



1 do de carbono.

El método de trabajo conforme al invento permite, tanto el tratamiento de una cal utilizable sin costosas medidas de preparación, como también el empleo de un óxido de carbono procedente del funcionamiento de un horno reductor eléctrico.

Si bien se precisa un cierto lujo apartivo, que al fin y al cabo depende del contenido deseado de nitrógeno en el producto final, se compensan en cambio sobradamente estos gastos, por el hecho de que con relación a los procedimientos conocidos, son hechas circular cantidades de gas considerablemente menores, con lo que los diversos aparatos pueden ser de bastante menor tamaño.

Aparte de esto, con el método de trabajo conforme al invento se las tiene uno que ver con menos de 1,5% de CO₂ en la mezcla de gases reactivos, mientras que en los procesos conocidos hay que contar con aproximadamente 10% de CO₂, con lo que la reacción de equilibrio es influida perjudicialmente en un grado considerable. Este bajo contenido de CO₂ en el gas de escape, así como también la misma pequeña proporción de amoníaco como consecuencia del consumo elevado de NH₃, hacen posible que resulte suficiente una instalación sustancialmente más sencilla para el tratamiento de los gases de escape.

Si se trabaja a la presión atmosférica, es conveniente llevar a cabo el azoado a temperaturas comprendidas entre 600 y 750°C. Ahora bien, esta gama de temperaturas puede ser ampliada también hacia ambos lados al ir subiendo la temperatura en el funcionamiento de varias fases descrito. Un azoado a presión elevada de, por ejemplo, hasta 10 atm manométricas, permite el empleo de grupos menores; así, por ejemplo, al trabajarse con 3 atm de sobrepresión frente a la presión atmosférica, se podrían reducir a la cuarta parte el tamaño de la instalación.



1

El trabajo conforme al procedimiento del invento ofrece además la ventaja de poder reducir la proporción molar entre CO y NH₃, siempre que como gas con contenido de carbono se emplee monóxido de carbono, y como gas con contenido de nitrógeno, amoníaco. Conforme a los procedimientos hasta ahora conocidos para la obtención de cianamida cálcica a partir de CaO, CO y NH₃, se solía trabajar, en atención al consumo de NH₃, en la proporción molar de CO : NH₃ = 3 ó > 3 : 1. Con ello se obtenía un gas de escape de la composición siguiente:

5

10

aprox. 55 % de CO
 12 % de NH₃
 13 % de H₂
 8 % de CO₂
 8 % de N₂
 1,6% de HCN
 2,4% de H₂O.

15

20

25

Debido al elevado contenido de NH₃, CO₂ y CO, al mismo tiempo que es relativamente bajo el contenido de H₂, no puede ser aprovechado un gas de escape de tal composición para la síntesis del NH₃, nada más que después de operaciones muy complicadas de separación, si es que puede siquiera ser aprovechado. Además asciende la cantidad de gas de salida a un múltiplo de la cantidad de gas necesaria para la síntesis del NH₃, de modo que el gas no utilizado para dicha síntesis del NH₃, tiene que ser conducido, por motivos de economía, de todos modos a una recuperación del NH₃. De ello resulta forzosamente, que el gas residual tratado no puede ser aprovechado para la síntesis de la cianamida cálcica, teniendo que ser acoplado para un aprovechamiento del NH₃ en otro lugar.

30

El procedimiento conforme al invento permite rebajar la proporción molar CO : NH₃ hasta 1,5 a 2,5 : 1, sin que por ello se pueda comprobar una disminución notable del consumo de NH₃. Se con-



322812

1 sigue de este modo, por ejemplo, un gas de escape de la composición siguiente:

para $\text{Co} : \text{NH}_3 = 2,5 : 1$

para $\text{CO} : \text{NH}_3 = 1,8 : 1$

aprox. 44 % de CO

aprox. 24 % de CO

5 1,5 % de NH_3

5,5 % de NH_3

46 % de H_2

61 % de H_2

1 % de CO_2

0,5 % de CO_2

6 % de N_2

7 % de N_2

1,5 % de HCN

1,5 % de HCN

10 0,1 % de H_2O

0,1 % de H_2O

Un gas de escape de esta composición es muy apropiado - especialmente en lo que respecta a su alto contenido de hidrógeno - para el aprovechamiento en una instalación de síntesis del NH_3 , sobre todo si su tratamiento da comienzo con una conversión. Tal como se ha comprobado, se descompone en la conversión el ácido cianhídrico que dificulta todos los procesos de separación de gases por polimerización. El NH_3 contenido en el gas de escape pasa por todos los procesos ulteriores prácticamente sin ser influido, por lo que es recuperado en su mayor parte.

20 Un tratamiento especialmente uniforme de los gases de escape con ello obtenidos, estriba en convertir primeramente el gas de salida de las fases de azoado, conduciéndolo seguidamente, después del tratamiento ulterior usual, a una síntesis del amoníaco.

25 Las ventajas de esta variante del tratamiento radican - en el aprovechamiento de casi todo el gas de escape, sin grandes gastos especiales, para una síntesis del NH_3 , en el consumo marcadamente elevado del CO_2 , y en la destrucción del ácido cianhídrico que tiene lugar durante la conversión; todo ello es de importancia decisiva para la economía del proceso de la cianamida cálcica.

30 Ejemplo 1º (Se dispone de 3 hornos de tubo giratorio)

322812



1 10 kg de cal se azoan en dos hornos de tubo giratorio -
montados uno tras otro, pero separados por un horno de descarburación, a una temperatura de 640/710°C en el primero, y de 690/760°C en el segundo, empleándose una mezcla de gases CO/NH₃ en una proporción de 4 : 1 y con una pureza del CO de 95%. La cantidad de paso de gases asciende a 30 m³ de CO y 9,8 m³ de NH₃. El tiempo de permanencia en cada horno, es de 5 horas. El azoado en el primer horno es seguido por una descarburación en el horno giratorio intercalado, a 800°C y mediante una corriente de gases de humo con exceso de N₂ y de CO.

5
10 El producto final, de 16,3 kg, posee un contenido de N de 31,2 %. El contenido de amoníaco no transformado, así como de ácido cianhídrico y de N₂-H₂ procedente de la descomposición del amoníaco, en el gas final, fué de 18 %, calculado con relación al amoníaco empleado, es decir que la transformación del amoníaco en cianamida se realizó en un 82 %.

15 El rendimiento y el grado de pureza son del mismo orden, si en la primera fase de azoado se comienza a alrededor de 550°.

Ejemplo 2°: (Se dispone para el azoado de hornos de tubo giratorio, y para la descarburación de reactores de turbulencia).

20 Se alcanza el mismo resultado que en el ejemplo 1°, si los hornos de descarburación intercalados reciben forma de hornos de turbulencia fijos.

Ejemplo 3°: (Se dispone tan sólo de reactores de turbulencia).

25 400 g de cal calcinada fueron azoadas en cinco fases de azoado, a 630°, 660°, 690°, 720° y 750°C - durante dos horas en cada fase - con ayuda de una mezcla de gas compuesta por NH₃ y gas de escape de un horno de carburo (99% de CO), aproximadamente en una relación volumétrica de 1 : 3. La descarburación que siguió en cada caso después de la primera a la cuarta fase de azoado, tuvo lugar bajo atmósfera de nitrógeno, a 810°, 800°, 790° y 780°C.

30 El rendimiento ascendió a 635 g de cianamida cálcica con

3228 12 +9



1 30,3 % de N.

La transformación del amoniaco tuvo lugar en 76,5 %, teniendo en cuenta la pérdida por descomposición, el contenido en el gas de escape y la formación de ácido cianhídrico.

5 Ejemplo 4º:

Para este azoado se utiliza una instalación conforme al dibujo adjunto. En éste se han designado los tres hornos de azoado con a, b y c. Están comunicados entre sí a través de las conducciones e, f, g para los gases reactivos. Una conducción de reacción h conduce desde el reactor "a" hacia el exterior. Una conducción de alimentación i conduce al reactor "a". Correspondientemente parte de este reactor "a" una conducción k hacia el horno de descarburación l. Desde éste conducen conducciones m y n al reactor b, así como también una conducción "o" al reactor c, que por lo demás está equipado con una conducción de descarga p. Al horno de descarburación l conducen finalmente conducciones q y r. Las diversas conducciones - al menos las conducciones i, k, m, n, o, p, q y r - están provistas de órganos de regulación.

20 En la fase de azoado "a" se mantiene una temperatura de reacción de 600°C, en la fase "b" una de 650°C y en la fase "c", una de 780°C. En el horno de descarburación reina una temperatura de 820°C. En "q" es alimentado nitrógeno de lavado, que abandona nuevamente el horno de descarburación l a través de "r".

25 100kg de cal calcinada, con un tamaño de grano de 0,5 - 1 mm, son alimentados a la hora en "i" a la fase de azoado "a", pasando después de aceptar el nitrógeno a la fase de calcinación l, a través de "k". Entre la fase de calcinación l y la fase de azoado "b", existe una circulación continua de la cal; la cal, parcialmente enriquecida con nitrógeno, pero ampliamente exenta de CO₂, fluye a través de "n" a la fase de azoado "b". Desde aquí, y una vez aceptado más nitrógeno-



1 no y nuevo CO₂, pasa a través de "m" para volver de nuevo a la fase de calcinación 1. Parte del producto desacidificado saliente de 1, es conducido a través de "o" a la fase de azoado "o", donde tiene lugar el azoado final con nuevo gas reactivo a 780°C.

5 En "p" son descargados a la hora 136 kg de cianamida cálcica con un contenido de N igual a 31 %. En "e" se suministran a la instalación 87,5 Nm³ de amoníaco a la hora, con una temperatura de 500°C, y 270 Nm³ de gas de escape de un horno de carburo a la hora, con una temperatura de 800°C. El gas de escape del horno de carburo
10 tiene un contenido de CO de aproximadamente 88 %.

Las fases "a" y "b" deben ser mantenidas a temperaturas de reacción de 600°C y 650°C, respectivamente, por medio de una refrigeración apropiada. El rendimiento de cianamida-N asciende a 76%, con relación al amoníaco empleado.

15 Ejemplo 5º:

Mediante azoado en cinco veces, con descarburación intermedia, y a temperaturas de 600, 630, 660, 720 y 750°C, se obtiene cianamida cálcica a partir de cal, amoníaco y gas de escape de un horno de carburo. El reactor es alimentado con NH₃ en una cantidad de -
20 2.320 Nm³ por tonelada de N a temperatura ambiente, y gas de escape de horno de carburo en una cantidad de 4.920 Nm³ por tonelada de N, a una temperatura de 700°C.

Composición del gas del horno de carburo: 85 % de CO
6% de N₂
7 % de H₂
25 2 % de CO₂.

La proporción molar CO : NH₃ es, por consiguiente, de -
1,8 : 1.

La carga de cal asciende a 2,5 toneladas por tonelada de N. Su contenido de CO₂ es de 1,5 %. La descarburación tiene lugar mediante calcinación con CO puro, aire y N₂, empleándose CO en exceso.
30

322812, 9F



1 En el proceso se obtiene cianamida cálcica con un contenido
de 30,0% de N, en una cantidad de 3,33 toneladas (correspondientes a
1 tonelada de N). La transformación del NH_3 es de 68%. Al mismo tiempo
5 se obtiene un gas residual en una cantidad de 5.540 Nm^3 , a una temperatura
de 600°C . Su composición es la siguiente:

24,5 % de CO
0,5 % de CO_2
61,0 % de H_2
7,0 % de N_2
10 1,5 % de HCN
5,5 % de NH_3 .

De este gas residual se llevan 4.620 Nm^3 a una síntesis
de NH_3 . El gas es enfriado, comprimido previamente y convertido. El
gas convertido se lava a continuación con una solución caliente de
15 potasa, a efectos de eliminar el CO_2 . Para su purificación ulterior
del CO restante, es hecho pasar, después de comprimido nuevamente,
a través de un baño de lejía de cobre. Después de este tratamiento
pasan a la síntesis de NH_3 4.074 Nm^3 , con la composición de 8,0 % de
20 N_2 y 92,0 de H_2 .

Como nitrógeno de síntesis, se agrega una cantidad de -
825 Nm^3 . La síntesis proporciona la cantidad de NH_3 precisa para la
producción de la cianamida cálcica, es decir, $2.320 \text{ Nm}^3 = 1,47$ tone-
ladas de N.

Los restantes 16,5 % de la cantidad del gas de escape,
25 pueden ser aprovechados, bien sea como gas de calefacción, o bien pa-
ra una síntesis de NH_3 , que es mayor que la que requiere la capacidad
de la cianamida cálcica descrita en el ejemplo.

Todos los ejemplos demuestran claramente que el rendi-
miento de amoníaco en el procedimiento conforme al invento, superior
30 a 68 - 82 %, es considerablemente más elevado que en los métodos de

322812



1 trabajo hasta ahora usuales, que únicamente permitían alcanzar aproximadamente 40 %.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

10

1. Un procedimiento para la obtención de cianamida cálcica a partir de óxido cálcico, por un lado, y de compuestos gaseosos con contenido de carbono y de nitrógeno, por otro lado, a temperatura elevada, caracterizado por interrumpirse el proceso de azoado, descomponerse el carbonato cálcico formado mediante elevación de la temperatura bajo atmósfera de gas inerte (descarburación o calcinación), y seguidamente enfriarse a la temperatura de azoado y seguirse azoando.

15

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por procederse al azoado siguiente en cada caso a una temperatura más alta respecto al azoado precedente.

20

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por hacerse circular la sustancia sólida entre los hornos de azoado y de descarburación.

25

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, al emplearse varios hornos de azoado, la sustancia sólida y los gases reactivos son conducidos a contrarriente entre sí.

5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse gases inertes con contenido de óxido de carbono durante la descarburación.

30

6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse en el azoado sobrepresiones de hasta 10 atm manométricas.

7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

322812

No. 322.812



14 JUN

1

1 a 6, caracterizado porque en calidad de compuestos gaseosos con contenido de carbono y nitrógeno, se emplean monóxido de carbono y amoníaco, que se utilizan en las fases de azoado en la relación molar de 1,5 a 2,5 : 1.

5

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por convertirse primeramente el gas de escape de las fases de azoado, para seguidamente, después -- del tratamiento ulterior usual, aprovecharlo en una síntesis del amoníaco.

10

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el - que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CIANAMIDA CALCICA".

15

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 9 Febrero de 1966

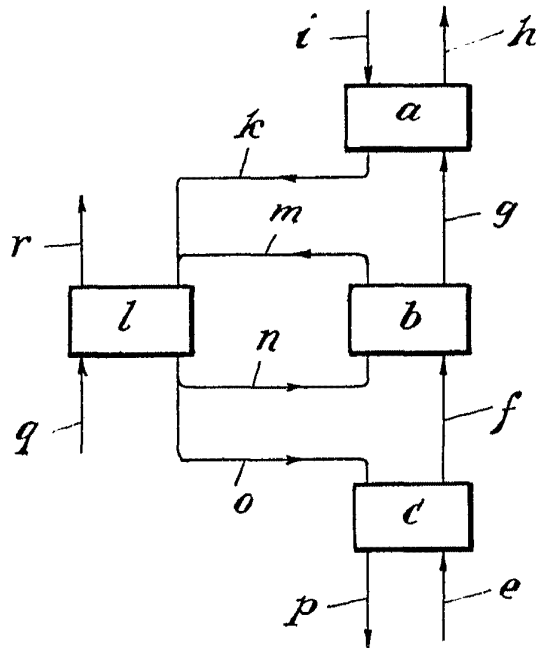
BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30

322812



ESCALA VARIABLE
MADRID, 9^a DE Febrero DE 19 66
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

(Fdo. Juan Pedraza)