

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

MONOGRAFIA DE PROCESOS DE FABRICACION
DE CIANAMIDA DE CALCIO

T E S I S

PARA OPTAR POR EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

MANUEL APARICIO BELVER

MEXICO, D. F.

1970



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO QUE REVISÓ Y APROBÓ LA PRESENTE TESIS:

PRESIDENTE:

Prof. Ing. Enrique Rangel Treviño

VOCAL:

Prof. Ing. Luis E. Miramontes Cárdenas

SECRETARIO:

Prof. Ing. Raúl Baz Ridauro *Armas*

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Iberoamericana.

SUSTENTANTE:

Manuel Aparicio Belver

ASESOR DEL TEMA:

Prof. Ing. Luis E. Miramontes Cárdenas

CONTENIDO :

| | PAG. |
|--|------|
| INTRODUCCION. | 2 |
| I - FIJACION DE NITROGENO POR MEDIO DE CARBURO DE CALCIO COMO PROCESO PARA LA FABRICACION DE CIANAMIDA DE CALCIO. | |
| 1) GENERALIDADES | 5 |
| II - OTROS METODOS PARA LA FABRICACION DE CIANAMIDA DE CALCIO | |
| 1) A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO, OXIDO DE CALCIO Y AMONIACO | 30 |
| 2) A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO Y ACIDO CIANHIDRICO | 38 |
| 3) A PARTIR DE OXIDO DE CALCIO Y UREA. | 40 |
| 4) OTROS PROCESOS. | 41 |
| III- EQUIPO DE NITROGENACION | |
| 1) GENERALIDADES | 46 |
| 2) DESCRIPCION DE ALGUNOS EQUIPOS. DIAGRAMAS. | 48 |
| 3) REACTOR CLASICO. | 54 |

IV -- ASPECTOS COMERCIALES DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

| | |
|---|----|
| 1) PROPIEDADES | 61 |
| 2) ESPECIFICACIONES Y ANALISIS. | 63 |
| 3) SEGURIDAD INDUSTRIAL | 65 |
| 4) USOS | 66 |
| a) EN LA AGRICULTURA | 66 |
| b) EN LA INDUSTRIA. | 68 |
| c) FUTURO | 70 |

V -- CONSIDERACIONES ECONOMICAS GENERALES

| | |
|---|----|
| 1) PRODUCCION MUNDIAL DE CIANAMIDA DE CALCIO. | 73 |
| 2) PRODUCCION NACIONAL DE FERTILI- ZANTES NITROGENADOS | 77 |
| 3) CONSUMOS APARENTES DE MELAMINA EN MEXICO | 79 |
| 4) IMPORTACIONES | 81 |
| 5) CIANAMIDA DE CALCIO NECESARIA PARA PRODUCIR LA MELAMINA DE IMPORTACION | 84 |
| 6) PROYECCION AL FUTURO | 87 |
| 7) REQUERIMIENTO DE MANO DE OBRA, MATERIALES Y ENERGIA | 92 |
| CONCLUSION. | 94 |
| BIBLIOGRAFIA | 96 |

A mis padres y
a mi hermano

A Rocio

A mis maestros, amigos
y compañeros

INTRODUCCION

La cianamida de calcio es uno de los muchos productos que no se fabrican en México, sino que se importan, tiene un gran número de usos, el principal de ellos es en la preparación de melamina.

En la presente tesis se ha reunido información acerca de los principales procesos para fabricar cianamida de calcio y se ha investigado la bibliografía en relación con la mayoría de los procesos que se han desarrollado en diversas partes del mundo con el fin de aportar datos que puedan ser utilizados cuando se llegue a producir en nuestro país.

Se estudia a fondo el proceso principal de fabricación que consiste en la nitrogenación de carburo de calcio, dando sus principales características y condiciones de operación.

También se citan referencias que corresponden a otros procesos de fabricación, las cuales se resumen y ordenan de acuerdo con su importancia.

En el capítulo referente a equipo se describen los diferentes tipos de reactores, se citan los varios artículos referentes a ellos y se escoge un reactor básico, del cual se tienen datos experimentales obtenidos por sus inventores.

Se completa esta monografía con propiedades y uso de la cianamida de calcio que se consideran interesantes por su utilidad al futuro.

Se ha incluido un capítulo de consideraciones económicas generales, en el que se encuentran tablas y gráficas mostrando datos sobre las producciones nacionales, mundiales y de importaciones en México.

Se proyecta el consumo de melamina y por consiguiente el de su precursor, la cianamida de calcio hasta 1980 para indicar la expansión probable del mercado nacional con la esperanza de que el presente trabajo bibliográfico sea el primer eslabón en una serie concatenada de estudios de Ingeniería que conduzcan a la implantación de la manufactura de tal producto en nuestro país.

El avance tan rápido en las tecnologías y sus ramificaciones al encontrar nuevos usos hace renacer las posibilidades de procesos que antes se consideraban obsoletos para nuestro país por requerir energía a bajo precio. Los grandes proyectos hidroeléctricos, el aumento de la producción petrolera, el advenimiento de la energía nuclear, y la derivación de nuevos campos industriales nos obligan a revisar procesos e ideas que antes parecieran como poco interesantes para nuestra realidad económica. La producción de cianamida de calcio es una de ellas.

CAPITULO I

FIJACION DE NITROGENO POR MEDIO
DE CARBURO DE CALCIO COMO PROCE
SO PARA LA FABRICACION DE CIANA
MIDA DE CALCIO

1) GENERALIDADES

1) GENERALIDADES

La industria de la cianamida de calcio tuvo su origen en la producción de fertilizantes nitrogenados. En 1895 había sido descubierto por Adolph Frank y N. Caro que los carburos alcalinos podían producir los cianuros correspondientes calentándolos con nitrógeno; el carburo de calcio fue una excepción. Un estudio más amplio sobre el calentamiento del carburo de calcio con nitrógeno mostró que se producía cianamida de calcio y éste proceso fue patentado por Adolph Frank y N. Caro en 1898.

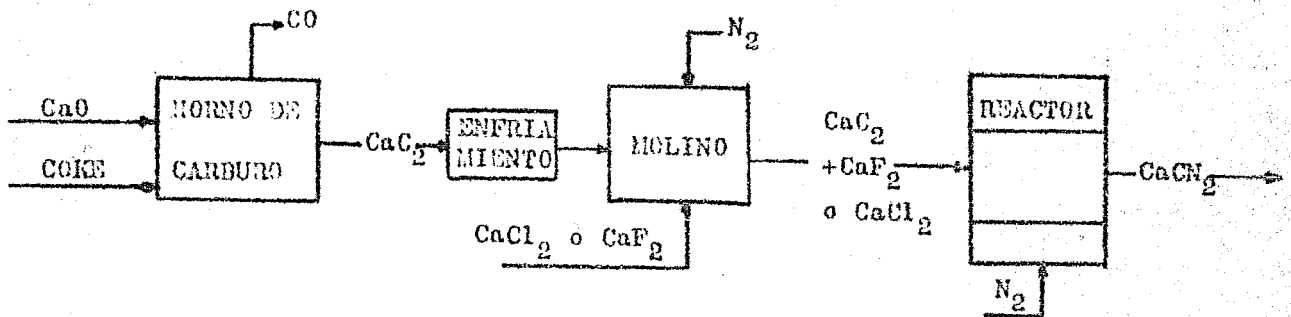
A. R. Frank (hijo de Adolph Frank) descubrió en 1900 que se podía producir amoníaco por reacción de la cianamida de calcio con vapor sobrecalentado, como consecuencia de esto, se dió cuenta que la cianamida de calcio puede ser también usada como un fertilizante nitrogenado.

La primera planta comercial para producir cianamida de calcio se construyó en Italia en 1904, pero no tuvo buen éxito porque las cámaras exteriores de calentamiento se rompieron. El proceso fue práctico comercialmente cuando en 1906 A. R. Frank desarrolló un horno de nitrógenación con un calentador interno, este horno ha sido el modelo para todos los hornos intermitentes posteriores que se mencionan en el capítulo III.

El nitrógeno gaseoso se pasa a través de un lecho de carburo de calcio finamente dividido, el cual se calienta localmente a 1000 - 1100°C. Una vez que la reacción ha comenzado, el suministro de calor

se suspende y continúa por sí misma debido a su fuerte carácter exotérmico. El carburo de calcio usado generalmente presenta una pureza alrededor de 75-85%.

En la siguiente figura se describe el proceso.



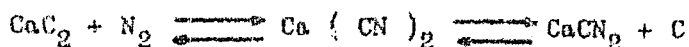
La nitración del carburo comienza a una temperatura cercana a los 800°C, pero la reacción es lenta para ser comercialmente factible abajo de 1000 - 1200°C.

Esto se ilustra con los resultados de Foerster y Jacoby dados en la tabla I, la reacción es reversible; arriba de los 1500°C se obtienen cianamida de calcio y carbono.

TABLA I
NITROGENACION DE CARBURO DE CALCIO

| TEMPERATURA °C | % NITROGENO EN EL PRODUCTO | | | |
|----------------|----------------------------|---------|---------|---------|
| | 1 HORA | 2 HORAS | 4 HORAS | 8 HORAS |
| 800 | 0.8 | 1.2 | 1.2 | 1.5 |
| 1000 | 8.0 | 14.2 | 19.5 | 21.2 |
| 1100 | 22.1 | 23.6 | 24.0 | |

Durante la reacción hay resquebrajamiento de la masa y el producto se remueve como un bloque resquebrajado. Si éste se enfría rápidamente se obtiene cianuro de calcio; esto confirma que el cianuro de calcio es un producto intermedio.



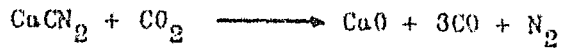
Es práctica general añadir pequeñas cantidades de fluoruro de calcio o cloruro de calcio a la mezcla reaccionante, se cree que estas sustancias bajan el punto de fusión de la misma. Ciertamente la velocidad de la reacción se incrementa considerablemente mediante tal adición.

La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, generalmente se reportan rendimientos de 80-90%, cuya variación depende de la pureza del carburo, contenido de agua en la carga y de otros factores desconocidos. Aproximadamente el 92-94% del nitrógeno total en la carga está en forma de cianuro, el resto se encuentra como nitruros de silicio y aluminio y otras formas. Usando nitrógeno a presión se sube la velocidad de reacción. Se han desarrollado procesos intermitentes a alta presión los cuales proporcionan rendimientos de 96-100% si la presión usada es del orden de 100 atm.

Los óxidos no reductores de silicio y aluminio presentes en el carburo causan que el rendimiento baje por combinación química con el producto. La presencia de agua también causa disminución en el rendimiento y a altas temperaturas, el hidróxido de calcio reacciona con el carburo de calcio:



La presencia de dióxido de carbono u oxígeno también causa una reducción en el rendimiento como se indica en las siguientes ecuaciones:



Por lo tanto usando el nitrógeno seco y puro disponible de las plantas comerciales de aire líquido las pérdidas por rendimientos bajos son despreciables.

Generalmente todas las operaciones comerciales para producir cianamida de calcio también producen el carburo de calcio necesario en el mismo lugar. El carburo se forma por la fusión de óxido de calcio y carbón en un horno eléctrico:



Pueden usarse antracita o coque y es conveniente procurar una baja cantidad de ceniza en el carbón, en la práctica se usa un 10-20% de exceso de óxido de calcio para bajar el punto de fusión del carburo, el cual se funde en las paredes y tiene una pureza de 75%.

Después de enfriar, el carburo de calcio se muele en un molino de bolas a un polvo de 200 mallas de tamaño de partícula. La molienda se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno y el fluoruro o el cloruro de calcio se añade en la etapa de molienda.

Durante o después de la molienda del carburo, se recircula el sedimento de cianamida de calcio que se añade para reducir el contenido de carburo de calcio de la carga hasta 60-72%, esto evita sobrecalentamientos en la reacción exotérmica de nitrogenación por dilución del reactivo.

El nitrógeno se obtiene generalmente por fraccionación del -
aire líquido a pesar de que se puede usar nitrógeno de cualquier fuente.
Se prefiere el nitrógeno de las plantas comerciales de aire líquido que
lo producen con 99.8% de pureza para tener una mejor reproducibilidad -
del proceso y mayor rendimiento.

Después de haber visto en forma general el fenómeno de nitro-
genación del carburo de calcio veremos los diferentes estudios que se
ha realizado en varios países en relación con este proceso.

En 1953 Shoichiro Nagai (68) estudió la influencia de los mi-
nerales de potasio en la nitrogenación de carburo de calcio, nitrogenan-
do una mezcla de carburo de calcio y feldespato de potasio y encontró
que a bajas temperaturas el feldespato de potasio acelera la nitrogena-
ción de carburo, y que la velocidad de nitrogenación es máxima cuando
la relación de carburo de calcio y feldespato en peso es 4:1 calentando
a 950°C durante 3 horas.

En ese mismo año, Anton Dieringer (16) diseñó un aparato que
separa el carburo en fracciones, las cuales pasan a zonas donde reciben
el calentamiento apropiado, de ésta manera obtuvo cianamida de calcio de
propiedades superiores y más uniformes.

En 1953 Heinrich Koppers (45) usó boquillas de inyección para
mantener el carburo de calcio en suspensión ya sea con nitrógeno o con
oxígeno. La combustión se controla y la temperatura se mantiene a 1200°C
por combustión de gases hidrocarburos.

Henry Dupuy (17) producía cianamida de calcio en un proceso - de dos etapas a partir de carbono y óxido de calcio o carbonato de calcio. En este proceso la reacción endotérmica de carbono con óxido de calcio o carbonato de calcio se lleva a cabo simultáneamente con la reacción exotérmica de nitrógeno con el carburo de calcio que se produce en la primera reacción; de este modo el calor liberado por la primera reacción ayuda en la segunda. Es preferible usar un horno de alta temperatura.

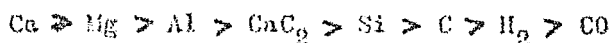
Shoichiro Nagai(18) en 1953 estudió la descomposición del carburo de calcio por feldespato de potasio como estimación del aumento de carbono libre. Dice que la descomposición procede notablemente a 900 - 1000°C cuando el carburo de calcio con feldespato se nitrogena.

Takeo Aono (19) en 1954 trata sobre algunos problemas en la manufactura de cianamida de calcio. Dice que la eficiencia de la fijación del nitrógeno por medio de carburo de calcio mejora según el dispositivo de descarga, granulación y empaque de cianamida de calcio, proceso y control de calidad. El problema de las impurezas y la determinación de la dicianamida se discute.

Patente Brit. 688,188 (9). Se pasa nitrógeno a través de varias series de lechos fluidizados de carburo de calcio triturado, a una velocidad tal que los lechos se mantienen en condiciones de fluidización. La reacción se efectúa en recipientes de fierro cuyo electrodo está hacia el fondo. En la parte baja de los recipientes se localizan rejillas de varillas de grafito cubiertas con ladrillos de cuarzo o platos refractarios porosos o perforados. Las varillas se ponen al rojo por calentamiento

con una resistencia eléctrica. Tan pronto como la absorción de nitrógeno no comience, la corriente eléctrica se quita debido a que la reacción $(\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C})$ es altamente exotérmica. La temperatura se mantiene a $750 - 800^\circ\text{C}$ por retiro del calor en forma de vapor de baja presión. El carburo nitrogenado pasa a través de tres recipientes similares en serie antes de que la reacción se complete.

En 1954 Yoshiki Inoue (30) estudia el poder de reducción del carburo de calcio sobre óxidos metálicos y dice que el poder reductor del carburo de calcio a 1800°K es en la serie:



El mismo Yoshiki Inoue (31) estudia la preparación de carburo de calcio y el mecanismo de descomposición térmica de la cianamida de calcio. Preparó en el laboratorio cianamida de calcio (I) y la probó calentando mezclas de 1.5-3 partes de dicianamida y una parte de carburo de calcio en un crisol de porcelana a $750 - 850^\circ\text{C}$ ó $850 - 1000^\circ\text{C}$ por 7-30 minutos. La pureza de la cianamida de calcio producida fue de 84 - 99%. Calentando (I) en un horno eléctrico a 1000°C dió carburo de calcio de 95.8% de pureza. El mecanismo de descomposición de (I) se discute y el fuerte poder reductor de (I) bajo presión reducida se establece.

Shoichiro Nagni (70) en 1954 realizó experimentos sobre la influencia de los minerales de potasio en la nitrogenación de carburo de calcio con liparita de calcio. Los resultados obtenidos revelaron que la habilidad para fijar nitrógeno y promover la reacción de fijación de nitrógeno es superior a la del feldospatato de potasio. Estudió también

los efectos del fluoruro y el fosfato y encontró que la adición del fluoruro de calcio no muestra efecto en la reacción a 950°C , considerando el efecto del fluoruro de sodio, fluoruro de sodio y aluminio o fluoruro de aluminio abajo de 900°C . La reacción de 100 partes de carburo con 30 partes de fosfato anquear a 1050°C produjo un material explosivo el cual pareció contener fosfuro de calcio.

Hizo experimentos sobre la nitrogenación de una mezcla de carburo mineral de potasio y cloruro de calcio; encontró que la adición de cloruro de calcio disminuyó la volatilidad del potasio y que la velocidad de descomposición del carburo de calcio fue aproximadamente la misma que sin cloruro de calcio.

Yuji Minemura (49) en 1956 usó una torre vertical de reacción calentada a 300°C y conteniendo 100 partes de una suspensión sólida fluyendo libremente. Es alimentada con 7 partes por hora de carburo de calcio (El carburo de calcio contiene 5% de cloruro de calcio con un tamaño de partícula de 170-250 mallas) y tratada con 99.8% de nitrógeno a una velocidad de 15 cm/seg para obtener 8.9 partes por hora de cianamida de calcio en polvo conteniendo 21.2% de nitrógeno.

En 1957 Yuji Minemura (50) estudió que el carburo de calcio en polvo se fluidiza en una corriente gaseosa y simultáneamente se clasifica y se convierte a cianamida de calcio por una corriente de nitrógeno en un sistema de reacción simple. El carburo de calcio se introduce en el convertidor de clasificación por una corriente de nitrógeno y se separa en dos fracciones, al mismo tiempo se calienta a más de 1000°C y se obtiene cianamida de calcio de diferentes grados, los cuales se convier

ten completamente a cianamida de calcio en otro convertidor adecuando al tamaño de partícula. Por este método las pérdidas de carburo de calcio en la corriente gaseosa se reducen y se obtiene cianamida de calcio clasificada por un método de reacción simple.

El mismo Yuji Minemura (51) en 1957 estudió la reacción de la suspensión sólida, con carburo de calcio de tamaño de partícula de 60-80 mallas tratado con 0.5% de fluoruro de calcio y suspendido en un horno a 1200°C con 99.9% de nitrógeno para dar 290 litros de suspensión por kilogramo de carburo de calcio. La cianamida de calcio producida contiene 24% de nitrógeno.

Jean Gall (33) en 1957 también estudió la reacción de carburo de calcio con nitrógeno a 1600°C para dar cianamida de calcio. Usa carburo de calcio libre de silicio. Este carburo de calcio lo obtiene añadiendo un metal, por ejemplo, manganeso o fierro para combinar todo el silicio en forma de aleaciones de silicio las cuales se separan de la mezcla de reacción.

Guustavo Soetaert (38) en 1957 encontró que si se usa nitrógeno a 20-100 kg/cm² y una temperatura de 700-1300°C se obtiene cianamida de calcio incrementando el rendimiento y utiliza casi todo el carburo - puesto inicialmente, el tiempo de reacción se disminuye notablemente.

Yuji Minemura (52) en 1957 realizó estudios para la obtención de cianamida de calcio cruda. Produjo cianamida de calcio finamente granulada en una serie de dos lechos fluidizados como mínimo, en los cuales trató carburo de calcio con nitrógeno. La temperatura se mantuvo cerca del punto de fusión de cianuro de calcio, y abajo del punto de --

fusión de la cianamida de calcio. El nitrógeno usado para fluidizar el carburo de calcio granulado contenía 0.3% en volumen de cloro como catalizador. La velocidad de alimentación se ajustó para tener 30% de carburo de calcio en el lecho. El producto fluyó 24.6% de nitrógeno. Se puede añadir cloruro de calcio o fluoruro de calcio sólido a la alimentación en lugar de la adición de cloro a la corriente gaseosa, pero el proceso es menos eficiente.

Yuji Minemura (53) obtuvo ciertos datos para la producción de cianamida de calcio en 1957, y son los siguientes: una mezcla de carburo de calcio (280 litros/kilogramo, tamaño 60 mallas - 5%) conteniendo 0.5% de fluoruro de calcio se alimenta a un reactor separado en dos compartimientos de suspensión sólida a una velocidad de 70 partes por hora. El primero y segundo compartimiento se mantiene como sigue: concentración de carburo de calcio 20 y 1% respectivamente, temperatura 1050°C y 1120°C, cantidad de suspensión sólida 100 y 200 partes; temperatura del gas introducido 140°C y 1030°C; tiempo de reacción 1.5 y 3 horas y velocidad del nitrógeno introducido 30 cm³/seg. en ambos compartimientos.

N.A. Goldberg (24) en 1958 estudió la cinética de la nitrógenación y la composición granulométrica del carburo de calcio. La cinética de la reacción $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ se estudió por medio del cambio de peso en el carburo de calcio, como una función del tiempo y de la velocidad de difusión del gas. Los resultados del experimento indican claramente que el proceso de la nitrógenación toma lugar en el rango de difusión. La adición de fluoruro de calcio en polvo (2% en peso) y de cianamida de calcio (8% en peso) a la muestra de carburo de

calcio conduce el proceso a la región dinámica.

Franz Lückcrath (47) en 1933 produjo cianamida de calcio en forma continua en un horno de túnel. El carburo de calcio se carga en celdas de reacción estacionarias separadas por paredes. Un horno de túnel se mueve constantemente sobre las celdas. La velocidad de reacción es gobernada por medio del movimiento del horno para así mantener la mampostería del reactor a temperatura constante, no se necesita calentamiento. El nitrógeno fluye en dirección opuesta a través del carburo de calcio.

Franz Kaess (32) en 1938 produjo cianamida de calcio en forma continua a partir de carburo de calcio y nitrógeno en un tambor rotatorio. El cargamento del tambor se alimenta por medio de un cilindro oblicuo o cono conteniendo mucha cianamida de calcio que rápidamente se diluye con la carga de carburo de calcio. Por estos medios la temperatura de la zona de reacción se mantiene bastante baja para prevenir el resquebrajamiento del carburo de calcio.

N.A. Gold'berg (25) en 1959 realiza estudios acerca de la cinética de la nitrogenación del carburo de calcio obteniendo los siguientes resultados: los efectos de la presión parcial del nitrógeno en la nitrogenación del carburo de calcio se estudiaron usando mezclas de nitrógeno y argón a 1050°C sin otras sustancias presentes, o a 1000°C con cloruro de calcio, fluoruro de bario, fluoruro de calcio, fluoruro de sodio, fluoruro de sodio y silicio o cianamida de calcio y carbono.

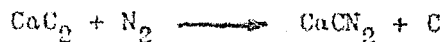
El progreso de la nitrogenación $Rt = kt$, donde k fue la constante de Arrhenius $k = k_0 e^{-E/RT}$ permite la evaluación de la energía de activación en la reacción y la constante k_0 . La nitrogenación del carburo de calcio a varias presiones parciales del nitrógeno se expresa por $k_p = k_{p0}/P_0 - P$, donde k_p y k_{p0} fueron las constantes de velocidad de reacción a una presión parcial P y una presión normal P_0 .

Günther Hasprecht (27) en 1959 preparó cianamida de calcio en un proceso de lecho fluidizado. En tres recipientes de reacción sucesivos, se fluidiza carburo de calcio finamente dividido por una corriente de nitrógeno a temperaturas arriba de 800°C . El cloruro de calcio actúa como un catalizador en la manufactura de cianamida de calcio a partir de carburo de calcio y nitrógeno, este cloruro se forma por la acción de una pequeña cantidad de cloro en el carburo de calcio, antes o durante la reacción de nitrogenación el cloro se mezcla con nitrógeno.

Thomas Fischer (21) en 1959 usó un horno rotatorio para la producción de cianamida de calcio a partir de carburo de calcio y nitrógeno. El nitrógeno se introduce en el horno tangencialmente a través de tubos anulares abajo del lecho de material. Por ejemplo, un horno teniendo un diámetro interno de 2.5 metros y una longitud de 11 metros se alimentó con 3 toneladas métricas por hora de la siguiente carga: carburo de calcio 75%, cianamida de calcio 23% y fluoruro de calcio 2%. El análisis de cribado de la carga fue: 85% pasó a través de una criba de 70 mallas/cm. Se introdujo un total de 800 metros cúbicos por hora de nitrógeno. Al principio de la reacción a la temperatura fue $1000-20^{\circ}\text{C}$,

al final cerca de 900°C. El tiempo total fue de 4 horas. El producto estuvo libre de carburo residual y contuvo 24-25% en peso de nitrógeno para un rendimiento de 94%.

Yasuhiko Abe (1) en 1961 estudió la reacción entre nitrógeno gaseoso y carburo de calcio en polvo a una atmósfera de presión, y 1030, 1030, 1100 y 1120°C observándola por análisis gasométrico. No se usó agente para mejorar la reacción. La cianamida de calcio se forma por:



Tomando en cuenta o suponiendo que las partículas pulverizadas son todas esferas de un radio inicial a (0.1mm) y de radio r al tiempo t los resultados experimentales se fijaron para dar la relación $a^2 - r^2 = 2kt$, donde " a " es el radio inicial de la partícula de carburo, $l = a - r/a = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; $\alpha = (a^3 - r^3)/a^3$ y $2k = 2.7 \times 10^{-4}$ exponente $(-117 \text{ kcal} / RT) \text{ cm}^2/\text{min}$. Esta ley de velocidad parabólica formal para las esferas, está considerada en la base de teorías postuladas anteriormente de Jander, Seris y Ellickson.

Thomas Fischer (22) en 1961 produjo continuamente cianamida de calcio a partir de carburo de calcio en polvo y nitrógeno. El carburo de calcio en polvo se trata con nitrógeno en un lecho fluidizado y el producto de la reacción se pasa a un horno rotatorio para completar la conversión a cianamida de calcio. El horno tiene un diámetro mayor que el lecho fluidizado para efectuar el asentamiento de las partículas de polvo.

Harold V. Atwell (8) en 1962 estudió el proceso oxo-térmico -

para la manufactura de cianamida de calcio y carburo de calcio. En este proceso, partículas conteniendo sólido carbonaceo y sólido calcareo se ponen en contacto con oxígeno de 95% de pureza en un lecho fluidizado, en una zona no empacada mantenida a 3000-5000^oF. El carburo de calcio producido en la zona de conversión puede ser separado o tratado con nitrógeno para enfriarlo y formar cianamida de calcio. Puede depositarse carbono en forma de coke sobre la cal por "craking" de un hidrocarburo en presencia de partículas de cal. El conglomerado coke-cal de una zona de craking de lecho fluidizado se prefiere como material de alimentación ya que es producido a alta temperatura y puede usarse directamente en este proceso. Los productos de reacción son carburo de calcio líquido y productos gaseosos como monóxido y bióxido de carbono. El carburo de calcio fundido se saca y se coloca en moldes. Se pueden generar grandes cantidades de vapor en hornos de desperdicio en el enfriamiento de los gases producidos.

Yasuhiko Abe (2) en 1962 realizó diversos estudios sobre la reacción de nitrógenación del carburo de calcio granulado. Investigó el sistema reaccionante por difracción de rayos X, con un difractómetro de diseño especial, en el cual el rayo incidente y el rayo difractado descansan en un plano vertical, y el soporte de la muestra es un plato delgado de carborundum puesto horizontalmente y que puede calentarse directamente. La muestra se puede calentar con seguridad arriba de 1200^oC ya sea en vacío o en una atmósfera gaseosa apropiada; en este difractómetro el carburo de calcio puro o mezclado con fluoruro de calcio se expuso a una corriente de nitrógeno a presión atmosférica y altas tempera

turas. El producto de la reacción es cianamida de calcio y es un sólido insoluble a 1010°C , pero forma una fase líquida a 1010°C cuando se le añade fluoruro de calcio.

Estudió también la reacción a diferentes temperaturas, a presión atmosférica y con varias cantidades de cloruro o fluoruro de calcio. La reacción fue generalmente acelerada; suponiendo que las partículas fueran esferas del mismo radio "a", los resultados del experimento se arreglaron en la forma de curvas l-t, donde $l = (a-r)/a$, r es el radio del centro de carburo remanente al tiempo t. Las curvas tuvieron un período inicial irregular, mostrado con una parte recta con una pendiente s/a, cuyo sentido significativo se examinó. Se obtuvieron expresiones matemáticas simples para s como funciones de a, x y t. La velocidad de paso del nitrógeno a través del cloruro de calcio fundido fue muy grande en comparación con el paso a través de la capa de sólido del producto de reacción. Este paso rápido también se supuso en las mezclas líquidas de los productos de reacción y cloruro o fluoruro de calcio. La relación entre X y el volúmen de nitrógeno absorbido al final de la parte recta se conectó con el sistema líquido de $\text{CaCN}_2 + \text{C}-\text{CaF}_2$ y la acción acelerante del cloruro o fluoruro de calcio fue ascrita a su acción disolvente en la capa sólida del producto de reacción.

Propuse también una consideración teórica de la nitrogenación acelerada por mezclas. La cubierta sólida se disuelve hacia afuera a la velocidad S, por la fundición consistente en la adición de substancia y el producto de reacción, tal que la relación $\frac{dc}{dt} = \frac{dr}{dt} - S$ se tiene para el espesor c.

Para estas ecuaciones, la ley del tiempo de reacción, o la re

lación entre t y r se obtiene y compara con los resultados del experimento. La discrepancia al estado inicial de la reacción se explica tentativamente.

Estudió el curso de la reacción a altas velocidades entre nitrógeno a presión atmosférica y granos de carburo de calcio como un acelerador a 1100°C . Se encontró otra fase de la reacción, cuando el radio del grano considerado como una esfera disminuye linealmente con el tiempo. La velocidad constante de disminución S_2 se expresa como una función simple de X y la temperatura. Durante la segunda fase esta reacción se gobierna por las mismas ecuaciones de velocidad que en la primera fase de la reacción.

N.A. Gold'berg (26) en 1963 estudió la cinética y el mecanismo de la reacción de la reacción de nitrogenación del carburo de calcio. El grado de conversión α de carburo de calcio en el nitruro se determinó en presencia de fluoruro de sodio, fluoruro de silicio y sodio, cianuro de calcio más carbono, fluoruro de calcio y fluoruro de bario, por el cambio en peso como una función del tiempo r , de mezclas suspendidas en una corriente de nitrógeno seco. A $850-1100^{\circ}\text{C}$ el espesor de los productos de reacción alrededor de las partículas es $\delta = kr$.

La energía de activación E , obtenida a partir del $\log K$ vs $1/T$ expresado por el valor exponencial de la ecuación de Arrhenius $k = 1.4 e^{\alpha E}$ donde $\alpha = 0.355$.

Ejemplo: Las líneas rectas en coordenadas $\log K - 1/T$ intersectan a la temperatura característica $\Theta = 1167^{\circ}\text{C}$, cercano al punto de fusión de la reacción $\text{CaCN}_2 + \text{C}$, esto indica que cerca del punto de fusión de la línea

mida de calcio, la velocidad de nitrogenación del carburo de calcio fue independiente de las mezclas adicionales.

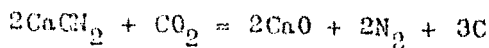
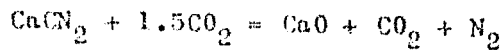
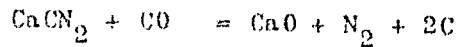
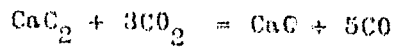
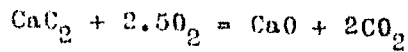
P. B. Kozaryan (14) en 1963 estudió que en la obtención de cianamida de calcio, el fluorosilicato de calcio se usa como catalizador para incrementar el nitrógeno combinado en el producto.

Klaus Feldmann (19) en 1963 fabricó gránulos de cianamida de calcio usando carburo de calcio (Tamaño de grano 2mm. o mayor conteniendo 1-3% de cloruro de calcio), se le añade nitrógeno libre de impurezas. El carburo de calcio preferentemente en polvo se añade por un tubo en donde la masa reaccionante consigue el límite de espesor en la zona de reacción. Se usan preferentemente carbón de piedra y piedra caliza como materias primas.

M. N. Nabiev (67) en 1965 realizó estudios teóricos sobre la nitrogenación del carburo de calcio con una mezcla de gases de agotamiento de la producción de ácido nítrico conteniendo 93-97% de nitrógeno, 3-7% de oxígeno y 0.1-0.3% de óxido nítrico. Incluyendo los cálculos de los potenciales termodinámicos y las constantes de equilibrio de la reacción principal y las reacciones secundarias.

A 1173, 1223, 1273, 1323 y 1373^oC los valores de log k_p de la reacción principal $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ son 3.96, 3.49, 2.67 y 2.33 respectivamente. Al mismo rango de temperaturas el log k_p de las

reacciones secundarias:



cambian de 54.1, 14.0, 6.7, 31.84 y 15.5 a 45.3, 14.27, 5.28, 26.93 y - 13.9 respectivamente.

Yuji Mineura (34) en 1965 estudió la nitrogenación del carburo de calcio y la temperatura de ablandamiento suave de cianamida de calcio y carburo de calcio. Los puntos de fusión y calores de fusión de la cianamida de calcio (I) conteniendo carbono (equivalente a $\text{CaCN}_2 + 0.8\text{C}$) (1163°C , 60 cal./gramo) (I) conteniendo fluoruro de calcio (aproximadamente 20% en volumen) (955°C , 30 cal/gramo) y (I) conteniendo carbono y fluoruro de calcio se determinaron por análisis térmico diferencial. El punto de fusión de la mezcla cianamida de calcio - carbón - fluoruro de calcio no fue afectado por el contenido de fluoruro de calcio. La temperatura de ablandamiento de la cianamida de calcio negra (II) se determinó por un método de lecho fluidizado y fue 1160°C , e independiente del tamaño de partícula, la temperatura de ablandamiento del carburo de calcio durante la nitrogenación fue de 1150°C . No puede ser llevada a cabo ninguna síntesis en lecho fluidizado a temperaturas menores de 1110°C y en presencia de una mínima cantidad de fluoruro de calcio, etileno y carburo de calcio en polvo.

Yuji Minemura (55) en 1965 estudió el fenómeno de nitrogenación de partículas de carburo de calcio causado por vibración mecánica. La nitrogenación de partículas de carburo de calcio ($\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$) es una reacción de primer orden y la constante de velocidad de reacción - tiende a bajar con el tiempo. Cuando las partículas de carburo se vibran mecánicamente durante la nitrogenación, dichas partículas se pulverizan y la reacción se transforma en casi de orden cero. Esto puede deberse a - la eliminación de la película de cianamida de calcio de la superficie de las partículas de carburo de calcio por vibración mecánica. La formación de la película podría retardar la nitrogenación del carburo de calcio. La velocidad de nitrogenación con vibración mecánica, varía con las condiciones de vibración (frecuencia y amplitud) pero no muestra cambio signifi- cante con el tamaño de las partículas de carburo de calcio.

Este método de nitrogenación con vibración mecánica de regular- mente reacción rápida a bajas temperaturas de nitrogenación (850°C) y tiene pequeña energía de activación con velocidad constante de 3 a 5 veces que el método de nitrogenación estática.

Yuji Minemura (56) en 1965 también estudió la nitrogenación de partículas de carburo de calcio en hornos fluidizados. Usó un horno flui- dizado de 5cm. de diámetro, nitrogenó partículas de carburo de calcio de 48-60 mallas de tamaño, en presencia de catalizador (cloruro de calcio 1% y fluoruro de calcio 0.5%) a 1040 , 1060 y 1080°C . Las velocidades de re- acción son pequeñas y demandan 10.6 horas a 1080°C , 18 horas a 1060°C y 27 horas a 1040°C para completar la reacción.

La energía de activación es 95 kcal/mol. Bajo las mismas condiciones pero con la adición de 45% de cianamida de calcio, las reacciones son de primer orden y la velocidad se controla por reacción química a 1080°C, por difusión y por reacción química a 1060°C y 1040°C, la reacción completa necesita 17 horas a 1030°C, 11.5 horas a 1060°C y 7.4 horas a 1080°C y la energía de activación es de 63 kcal/mol.

Una nitrogenación fluidizada continua de carburo de calcio de 30-100 mallas de tamaño y una concentración residual de acetileno de 57-15 lt/kg y 70 - 85% de cianamida de calcio, en un lecho fluidizado, en presencia de los mismos catalizadores a 1000, 1030, 1060 y 1080°C reacciona completamente después de 8 horas a 1000°C, 5.7 horas a 1030°C, 4.2 hrs a 1050°C, 3.7 horas a 1060°C y 3.1 horas a 1080°C, la energía de activación es de 41 kcal/mol. Una nitrogenación fluidizada continua de carburo de calcio teniendo una distribución de tamaño de partícula no uniforme usando un horno fluidizado de 30 cm. de diámetro en gran escala necesita 13 horas a 1000°C, 9.8 horas a 1020°C, 6.8 horas a 1040°C y 3.6 horas a 1060°C para completar la reacción, la energía de activación es de 58 kcal por mol. La presencia de cianamida de calcio en la capa de lecho fluidizado tuvo un efecto catalítico significativo.

Yuji Minemura (57) en 1965 hizo un estudio de la nitrogenación del carburo de calcio por medio de un termobalance. Este estudio se hizo en ausencia de catalizador. La nitrogenación de partículas de carburo de 60 - 250 mallas de tamaño a 1000- 1150°C en ausencia de catalizador es una reacción de primer orden. En el comienzo de la reacción la velocidad se controla por difusión, pero después, la velocidad se controla por la reacción y la energía de activación es de 50 - 60 kcal /mol. La constante

de velocidad de la reacción disminuye conforme procede la reacción.

Yuji Minoura (58) en 1965 también estudió la nitrogenación de partículas de carburo de calcio por medio de micrografía, examinó tanto nitrogenación estática como nitrogenación fluidizada. Las partículas de carburo de calcio molidas o trituradas tienen filos o ángulos punteagudos de gran irregularidad. La nitrogenación empieza en la superficie de las partículas y procede hacia el centro de ellas y también en la interfase de los cristales y en las grietas. Para una nitrogenación completa se usan catalizadores como cloruro o fluoruro de calcio. Estos catalizadores actúan principalmente como agentes reductores del punto de fusión y de las fases parcialmente fundidas donde toma lugar una nitrogenación rápida.

Yuji Minoura (59) en 1965 estudió que la nitrogenación de carburo de calcio es una reacción de primer orden a temperaturas menores de 1150°C , haciendo caso omiso del tamaño de partícula y de la presencia de catalizador. Pero es una reacción de orden cero cuando se usa el método de nitrogenación vibracional. Inicialmente la reacción es rápida a causa de la alta superficie de reacción, sin embargo, se hace más lenta conforme procede la reacción de producir material nitrogenado el cual protege las partículas de carburo de calcio. Bajo condiciones donde las partículas de carburo de calcio no se funden durante la reacción, ésta se controla por difusión al principio, y luego por difusión y reacción química, sin que influya el tamaño de partícula, la presencia de catalizador y la temperatura. Bajo condiciones donde las partículas de carburo de calcio se

de velocidad de la reacción disminuye conforme procede la reacción.

Yuji Minomura (58) en 1965 también estudió la nitrogenación de partículas de carburo de calcio por medio de micrografía, examinó tanto nitrogenación estática como nitrogenación fluidizada. Las partículas de carburo de calcio molidas o trituradas tienen filos o ángulos puntagudos de gran irregularidad. La nitrogenación empieza en la superficie de las partículas y procede hacia el centro de ellas y también en la interfase de los cristales y en las grietas. Para una nitrogenación completa se usan catalizadores como cloruro o fluoruro de calcio. Estos catalizadores actúan principalmente como agentes reductores del punto de fusión y de las fases parcialmente fundidas donde toma lugar una nitrogenación rápida.

Yuji Minomura (59) en 1965 estudió que la nitrogenación de carburo de calcio es una reacción de primer orden a temperaturas menores de 1150°C , haciendo caso omiso del tamaño de partícula y de la presencia de catalizador. Pero es una reacción de orden cero cuando se usa el método de nitrogenación vibracional. Inicialmente la reacción es rápida a causa de la alta superficie de reacción, sin embargo, se hace más lenta conforme procede la reacción de producir material nitrogenado el cual protege las partículas de carburo de calcio. Bajo condiciones donde las partículas de carburo de calcio no se funden durante la reacción, ésta se controla por difusión al principio, y luego por difusión y reacción química, sin que influya el tamaño de partícula, la presencia de catalizador y la temperatura. Bajo condiciones donde las partículas de carburo de calcio se

funden, la reacción se controla por difusión desde el principio hasta el fin. Cuando se usa el método de fluidización, la velocidad varía grandemente por la concentración de cianamida de calcio en el lecho fluidizado. La energía de activación de la nitrogenación estática es 50 kcal/mol, pero para el método vibracional o el método fluidizado es de $1/2 - 1/3$ de la del método estático. La energía de activación del método fluidizado depende de la concentración de cianamida de calcio.

Eugeniuz Blasiak (12) en 1965 estudió el efecto de la fase líquida en un lecho fluidizado, en la nitrogenación de carburo de calcio. Una mezcla de carburo de calcio, cianamida de calcio y cloruro de calcio se nitrogenó en lecho fluidizado en un proceso continuo y el producto se sometió a un análisis químico y de cribado. El cloruro de calcio líquido provoca el proceso de nitrogenación y dirige la aglomeración del lecho. Los aglomerados de granos contienen más nitrógeno que las partículas pequeñas y la materia prima.

Yuji Minemura (60) en 1965 también realizó diversos estudios sobre la nitrogenación de carburo de calcio, como lo son las condiciones para la fluidización de partículas de carburo de calcio en nitrogenación fluidizada, en la cual la velocidad lineal óptima de nitrógeno a 1000°C para la fluidización de carburo de calcio (85% de 30-120 mallas) fue de 30-35 cm./seg. La viscosidad de la mezcla nitrogenada en fase fluida a 1050°C fue similar a la arena de óxido de silicio conteniendo 0.3% de aceite silicón, indicando incrustación parcial de la mezcla.

También realizó estudios sobre la terminación de la nitrogena-

ción de carburo de calcio antes de ser sometido a nitrogenación fluidizada para incrementar la capacidad del reactor de nitrogenación fluidizada, la terminación de la nitrogenación de 80% de carburo de calcio nitrogenado se estudió en los sistemas: estático, lecho fluidizado y horno rotatorio. Porque el 80% de carburo de calcio nitrogenado no sufrió ablandamiento uniforme a las temperaturas de reacción de 1030-1070°C, el horno rotatorio de nitrogenación fue señalado como el más adecuado para la maduración.

También hizo estudios de la nitrogenación fluidizada de particulas de carburo de calcio en aparatos a gran escala. Con un reactor de 30 cm. de diámetro se convirtió carburo de calcio (30-120 mallas de tamaño y con 270 litros de acetileno por kilo) en cianamida de calcio con un contenido de acetileno de 40-60 lt/kg en tiempo de retención 6.3 horas, - velocidad de alimentación 9 kg/hora y adición de 1% de cloruro de calcio y 5% de fluoruro de calcio como catalizador. La energía de activación - (58.5 kcal/mol) se obtiene en la base de la velocidad de nitrogenación - (de temperatura y tiempo de reacción requerido) 1000°C, 13 horas; 1010°C, 11.3 horas; 1020°C, 9.8 horas; 1040°C, 6.8 horas; 1050°C, 5.2 horas. Se estudió el efecto y el control del hidrógeno formado por la descomposición del hidróxido de calcio durante la nitrogenación.

Yuji Minoura (61) en 1965 estudió la nitrogenación de particulas de carburo en un horno rotatorio. Partículas de carburo de calcio de tamaño de partícula uniforme de 40-120 mallas se nitrogenaron en un rango de temperatura de 750-950°C, en presencia de 1% de cloruro de calcio y 0.5% de fluoruro de calcio que actúan como catalizador. Usando un horno rotatorio (experimento 1) partículas de carburo (concentración de acetileno remanente menor de 50 lt/kg) con tamaño de partícula de 30-100 mallas

se nitrogenaron más ampliamente en el rango de temperaturas de 950-1090°C; usando un horno rotatorio (experimento 2) todas las reacciones son de primer orden. Las energías de activación de las partículas de carburo de calcio en 2 y 1 fueron 32.6 y 16.6 kcal/mol. respectivamente.

Giuseppe Montanari (64) en 1966 obtuvo una gran superficie de contacto entre el carburo de calcio y el nitrógeno, por la colocación de celdas cilíndricas usuales, con una diversidad de tubos de cartón teniendo respiraderos radiales. El nitrógeno entra por el fondo a través de los tubos, los cuales están fijados a la parte cónica por soportes barrenados al fondo de la celda, levantados y tocando el carburo de calcio. Entonces, a causa del buen sello de la tapa en la parte superior de la celda, el nitrógeno debe fluir hacia abajo a lo largo de las paredes de la celda, así también toca las partes exteriores de la masa de carburo de calcio, saliendo a través de los respiraderos en el fondo de la celda; en este paso la eficiencia de cianamida de calcio se mejora de 2 a 5% con respecto a las eficiencias obtenidas cuando se opera en las celdas usuales.

De esta manera, se han visto las condiciones generales para llevar a cabo la reacción de nitrogenación de carburo de calcio, observándose que es el método principal de obtención de cianamida de calcio.

Posteriormente se enumeran las referencias publicadas al respecto de esta reacción.

CAPITULO II

OTROS METODOS PARA LA FABRICACION DE CIANAMIDA DE CALCIO

- 1) A PARTIR DE CARBONATO DE
CALCIO, OXIDO DE CALCIO Y
AMONIACO.
- 2) A PARTIR DE CARBONATO DE
CALCIO Y ACIDO CIANHIDRICO.
- 3) A PARTIR DE OXIDO DE CALCIO
Y UREA.
- 4) OTROS PROCESOS.

1) A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO, OXIDO DE CALCIO Y AMONIACO.

Shoichiro Nagai (71) en 1950 sintetizó cianamida de calcio a partir de carbonato de calcio y amoníaco a 800°C en presencia de sulfato de calcio colocado cerca de la salida del tubo de reacción, se forman simultáneamente cianamida de calcio y urea, éste último en forma de un complejo de sulfato de calcio.

Wolfgang Stoll (89) en 1954 fabricó cianamida de calcio (I) por reacción de carbonato de calcio sintético con amoníaco y monóxido de carbono. El carbonato de calcio puede ser la modificación aragonítica preferentemente a la obtenida en la manufactura de cianamida o dicianamida por tratamiento de (I) con bióxido de carbono.

Heinrich Koppers (46) en 1955 obtuvo cianamidas de óxidos metálicos alcalinos, especialmente cianamida de calcio, a partir de carbonato con amoníaco o un óxido con monóxido o bióxido de carbono y amoníaco a más de 600°C , preferentemente más de 700°C . La descomposición del amoníaco se reduce sosteniéndola a una temperatura abajo de la temperatura de la reacción seleccionada para proveer el calor requerido. Un catalizador conteniendo 30-40% de sulfato de potasio, 45-55% de cloruro de potasio y 5-15% de cloruro de mercurio se añade a la corriente de sólidos conteniendo partículas finamente divididas y aire. El reactor está forrado con cuarzo.

Yuji Minoura (62) en 1956 en un proceso continuo fluidiza carbonato de calcio granulado, en una corriente de nitrógeno conteniendo

arriba de 50% de amoníaco. El carbonato reacciona con el amoníaco para dar cianamida de calcio blanca y agua. El vapor de agua producido por la reacción se dispersa en el medio fluidizante y se descarga de la zona de reacción. El medio fluidizante que se seca por la condensación del agua, se recircula. El incremento de velocidad de reacción disminuye la descomposición del amoníaco por fierro u óxidos de fierro en el carbonato de calcio. El rango de temperaturas de reacción de 400-850°C depende del tamaño de partícula del carbonato de calcio. Una temperatura de 700-750°C corresponde a un diámetro de partícula de 0.08 a 0.10 mm.; velocidades lineales del gas de 2cm/seg. o más dan rendimientos de velocidades de reacción aceptables a un diámetro máximo de partícula de 0.10 mm.

Patente Brit. 701,162 (90) en 1953. Se manufactura cianamida de calcio a partir de carbono, óxido de calcio, amoníaco, benceno, usando como catalizador cloruro de calcio o fluoruro de calcio, a 400-1200°C y 300-1000 atmósferas. Una mezcla de 56 partes de óxido de calcio grado técnico, 24 partes de coke y 15 partes de cloruro de calcio deshidratado, se pone en contacto con una mezcla gaseosa de 98 partes en volumen de amoníaco y 5 partes en volumen de benceno por 1.5 horas a 700°C. El producto contiene 19.85% de nitrógeno en forma de cianamida de calcio.

Franz Kaess (33) en 1959 obtuvo cianamida de calcio blanca a partir de yeso o cal y una mezcla gaseosa conteniendo monóxido de carbono y amoníaco o una mezcla gaseosa conteniendo ácido cianhídrico. La mezcla gaseosa es pasada hacia arriba a través del yeso o la cal, la cual se mantiene en estado fluidizado. El yeso o la cal es tratada con ácido clorhídrico.

drico seco o dióxido de azufre en presencia de aire antes de la reacción con la mezcla gaseosa.

Franz Kaess (34) en 1960 preparó cianamida de calcio blanca pasando una mezcla de amoníaco y monóxido de carbono a $700-730^{\circ}\text{C}$ a través de un lecho fluidizado de óxido de calcio o carbonato de calcio (0.2-1min) pretratado con ácido clorhídrico o dióxido de azufre conteniendo 0.2-15% de cloruro o sulfito de calcio, los cuales actúan como catalizador y previenen la aglomeración de las partículas de cal. La reacción se lleva a cabo en una serie de tres cambiadores, de tal manera que el gas tenga contacto con la carga nueva.

La cianamida de calcio que contiene 29-33% de nitrógeno se separa periódicamente del último cambiador y se coloca primero en las series. Los gases efluentes son pasados a través de un lecho fluidizado de hidróxido de calcio a $120-160^{\circ}$ para remover bióxido de carbono, amoníaco, ácido cianhídrico, y monóxido de carbono que se limpian y recirculan.

Erich H. Becker Boest (10) en 1960 quemó piedra caliza a óxido de calcio en un proceso fluidizado por tratamiento de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos. El óxido de calcio caliente es tratado en un segundo lecho fluidizado separado estrechamente del primero, con gases conteniendo nitrógeno y carbono.

Franz Kaess (35) en 1960 obtuvo cianamida de calcio blanca por reacción de óxido de calcio mezclado con 0-15% de óxido de magnesio, con mezclas de gases conteniendo monóxido de carbono, amoníaco o ácido cianhídrico.

drico, en un lecho fluidizado en 10 minutos.

Erich H. Becker Boost (11) en 1960 obtuvo cianamida de calcio blanca haciendo reaccionar óxido de calcio en un lecho fluidizado con nitrógeno y carbono contenidos en gases tales como amoníaco y monóxido de carbono a altas temperaturas. El exceso de nitrógeno y carbono contenido en los reactivos es separado del gas y recirculado. La formación de cianamida de calcio, así como la recirculación, se llevan a cabo a presiones elevadas, especialmente arriba de 10 atmósferas.

A. J. Owen (74) en 1961 hizo estudios termodinámicos sobre la síntesis de cianamida de calcio, los cálculos se hicieron para los sistemas:

- 1) $\text{CO} + \text{NH}_3$
- 2) $\text{HCN} + \text{CaO}$
- 3) $\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{CaO}$
- 4) $\text{HCN} + \text{CaCO}_3$
- 5) $\text{NH}_3 + \text{CO} + \text{CaCO}_3$

El proceso más atractivo, tomando en consideración los balances térmicos y los problemas de manejo y separación de los gases finales representa la reacción directa de monóxido de carbono, amoníaco y óxido de calcio \longrightarrow (3)

También estudió el equilibrio en el sistema $\text{CO}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CaO}$ (exceso), este sistema se estudió a $900-1100^\circ\text{K}$ a flujos de 200, 400 y 600 $\text{cm}^3/\text{minuto}$ y a relaciones de 1:1 y 4:1 de monóxido de carbono y amoníaco.

El equilibrio teórico de la fase gaseosa se aproximó a 900-1100°K. A 1100°K la alta descomposición térmica del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno impide cualquier síntesis de cianamida de calcio. El producto sólido mostró cianamida de calcio, carbonato de calcio, óxido de calcio y trazas de carbono. El punto que controló la velocidad en las últimas etapas de la conversión de óxido de calcio a cianamida de calcio fue la migración de los iones en la red cristalina. Estudió también la descomposición de amoníaco y el mecanismo de la formación del ión cianamida. La cinética para la descomposición del amoníaco en superficies de óxido de calcio es la siguiente:

$$- \frac{d [\text{NH}_3]}{dt} = k \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]} \right)^{\beta}$$

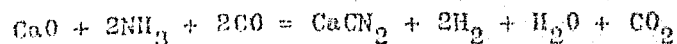
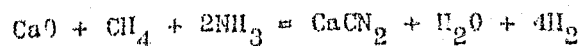
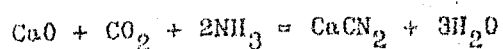
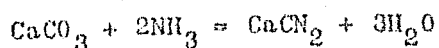
donde β es 0.5 y α 1 ó 2 dependiendo de la superficie de óxido de calcio usada. El óxido de calcio se preparó a partir del caputo de Islandia o de piedra de cal de Buxton. El punto bajo fue la descomposición de los radicales NH_2^+ o NH^{+2} con formación de nitrógeno e hidrógeno y la energía de activación fue de 54 kcal/mol. Monóxido de carbono, compuestos de azufre y cloruro de calcio, inhibieron la descomposición. Los radicales NH_2 fueron las especies activas en la síntesis de amina de calcio.

Orland O. Shaus (83) en 1962 preparó cianamidas metálicas por reacción de carbonato metálico y/o un óxido metálico con amoníaco bajo condiciones de lecho fluidizado a 1400°F. Se usa como gas transportador el bióxido de carbono obtenido quemando monóxido de carbono en oxígeno. Más del 5% en volumen de monóxido de carbono está en el gas transportador y -

disminuye los rendimientos por conversión de monóxido a ácido cianhídrico.

A. J. Dedman (14) en 1963 estudió la reacción $\text{CaO} + \text{CO} = \text{CaCO}_3$ en la síntesis de cianamida de calcio. Se usó un sistema estático entre 100 y 600°C. La reacción es de orden cero con respecto al bióxido de carbono entre 10 y 600 mm. Hg. Entre 100 y 600°C las curvas isotérmicas de velocidad mostraron un rápido aumento debido a la quemisorción y a la reacción del bióxido de carbono en la superficie (interior y exterior) del óxido de calcio, seguida por una reacción lenta representando la difusión de los gases en los poros a las temperaturas bajas y la migración de los iones a las temperaturas altas. Inicialmente el bióxido de carbono cedió de la cal y dejó atrás Ca^{++} y O^{\ominus} a las mismas posiciones tenidas en la calcita romboédrica. Un proceso de recristalización ocurre después para estabilizar la estructura del cloruro de sodio. Es posible relacionar la reactividad del óxido de calcio con respecto al bióxido de calcio, con su reactividad con respecto al monóxido de carbono y amoníaco en la reacción de síntesis de la cianamida de calcio.

S. A. Sigov (85) en 1963 estudió la termodinámica de varios procesos de producción de cianamida de calcio. Se estudiaron las siguientes reacciones alternadas en la producción de cianamida de calcio:



Se hicieron cálculos termodinámicos para la probabilidad de for

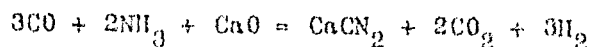
mación de cianamida de calcio por interacción de carbonato de calcio u óxido de calcio con amoníaco y otros reactivos gaseosos en las cuatro reacciones. Se encontró la posibilidad de formación de cianamida de calcio para cualquier concentración de amoníaco en la última reacción. Este proceso es exotérmico de 773 a 1273°K. La velocidad de transformación de amoníaco en cianamida de calcio sobre este rango de temperaturas se incrementa con el exceso de monóxido de carbono usado.

A. J. Dedman (15) en 1964 estudió la cinética de la reacción $\text{CO(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} + \text{CaO(s)}$, en la síntesis de cianamida de calcio.

Mezclas de amoníaco, monóxido de carbono y a veces hidrógeno se ponen a fluir sobre lechos de óxido de calcio a 727°C y a 752°C. El agua, amoníaco, ácido cianhídrico, bióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono efluentes se determinaron químicamente y el nitrógeno por el volumen del gas. Se efectuó el análisis para cianamida de calcio y carbonato de calcio del sólido. Se obtuvo un buen balance de materiales. La descomposición del amoníaco se inhibió fuertemente por el monóxido de carbono y en menor grado por el hidrógeno, pero su velocidad no varió con el cambio en la superficie del óxido de calcio al cubrirse con cianamida de calcio.

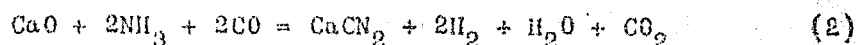
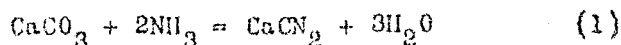
Las velocidades de formación de nitrógeno (descomposición) y cianamida de calcio fueron proporcionales a la presión parcial del amoníaco, pero la velocidad de formación de la cianamida de calcio disminuye con la fracción del óxido de calcio en la superficie convertido a cianamida de calcio. Por esta razón, la descomposición se asume independientemente de la formación de cianamida de calcio. La velocidad de formación de la cianamida de calcio depende del tratamiento del óxido de calcio.

Durante las primeras cinco horas la reacción puede ser representada como la descomposición del amoníaco además de la reacción:



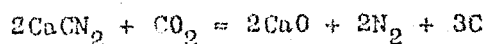
Se da un mecanismo en el cual el cianato es el primer intermedio en la reacción dando cianamida de calcio, y en el cual el agua y el ácido cianhídrico se forman en reacciones laterales.

S. A. Sigov (86) en 1964 produjo cianamida de calcio por un método sin carburo. La posibilidad de producción de cianamida de calcio por las reacciones:



se estudió bajo condiciones de laboratorio.

La reacción (1) fracasó para dar cianamida de calcio a 800-850°C puesto que a estas temperaturas el producto se descompone de acuerdo con la reacción:



Se obtuvieron pequeñas cantidades de cianamida de calcio al añadir sales inorgánicas como cloruro de calcio, nitrato de potasio, fosfato de potasio y carbonato de potasio a la mezcla de reacción.

Se obtuvieron productos conteniendo aproximadamente 83% de cianamida de calcio en la reacción (2) usando 1 parte de amoníaco por 3.75 de monóxido de carbono a aproximadamente 700°C. El tiempo óptimo de reacción fue 90 minutos y el flujo de gas fue 2856 lt/hora.

M. S. Egikyan (18) en 1966 produjo cianamida de calcio en un

lecho fluidizado de caliza. El análisis termodinámico del sistema CaCO_3 (CaO) - NH_3 - CH_4 muestra que por la acción de amoníaco y metano en el carbonato de calcio u óxido de calcio a $700-1000^\circ\text{K}$ y $0.1 - 10$ atmósferas es posible obtener cianamida de calcio. Se puede obtener una alta eficiencia (98-100%) a 1000°K y una relación mol de metano a amoníaco de 1 a 9.

S. A. Sigov (87) en 1968 sintetizó cianamida de calcio a partir de caliza por un método sin carburo. La cianamida de calcio se prepara por la reacción:



a partir de caliza (con 51,07% de calcio, 2,37% de óxido de magnesio, 1,32% de óxido de silicio y 43,80% en pérdidas por calentamiento, una capa de 0,5mm. mezclada con 10% de óxido de calcio, hechos una pasta con agua, secada y luego tratada por 90 minutos a 800°C , velocidad volumétrica 6000h^{-1} y una relación de 2,33 de monóxido de carbono por uno de amoníaco. El producto contiene más de 30% de nitrógeno.

2) A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO Y ACIDO CIANHIDRICO.

V. A. Shushunov (84) en 1955, estudió las síntesis de cianamidas de potasio, sodio y calcio. Diciano diamida y óxido de potasio o sodio se separan en capas en una atmósfera libre de agua y bióxido de carbono mezclados en proporciones estequiométricas y calentados en un largo

cuello de botella a presión reducida; el agua por la reacción se evacúa continuamente y se condensa en trampas de aire líquido. La temperatura de la preparación de cianamida de sodio se eleva a 360°C (1 hora) y se mantiene por dos horas a $360-370^{\circ}\text{C}$, rendimiento 98%.

La temperatura de la preparación de cianamida de potasio se eleva a 190°C (1 hora) y se mantiene por dos horas a $185-195^{\circ}\text{C}$, rendimiento 95%.

La cianamida de calcio se prepara por el peso de ácido cianhídrico gas a través de una columna de carbonato de calcio en un tubo vertical de cuarzo a $840-900^{\circ}\text{C}$ por 3-3.5 horas, la eficiencia es de 98% dando producto ligeramente gris y calentándola a $1000-1100^{\circ}\text{C}$ por 15-30 minutos se vuelve blanca con una pérdida de 1-2% de nitrógeno.

A. M. Pavlov (75) en 1964 fijó ciertas condiciones para la preparación de cianamida de calcio pura. Se estudió el efecto de algunos factores en el grado de pureza de la cianamida de calcio preparada por reacción de vapores de ácido cianhídrico, en columnas verticales de cuarzo, empacadas con carbonato de calcio u óxido de calcio. A $600-1000^{\circ}\text{C}$ el producto era gris o negro uniforme. La proporción de cianamida de calcio blanca X, subió de 40% a 710°C a 60% a 980°C .

A 930°C con un gas conteniendo 0.48 moles de nitrógeno y 2.8 moles de ácido cianhídrico por mol de carbonato de calcio, diluido con más del 10% en volumen de agua, no afectó X (proporción de cianamida de calcio blanca). La adición de 0.28-0.62 moles de amoníaco al gas, conteniendo 0.48-0.25 moles de nitrógeno y 2.9 a 3.3 moles de ácido cianhídrico, no afectó la concentración de cianamida de calcio en el producto $C=85\%$

La dilución con nitrógeno no afectó la concentración, pero X subió a 90%. La presencia de 0.2-2% de sulfato de Hierro en el carbonato redujo X a -- cero; 2% de sulfato de Hierro redujo C a trazas. La presencia de 2% de cloruro de calcio, carbonato de sodio, sulfato de sodio o sulfato de magnesio ó 0.02% de sulfato de Hierro no afectó X o C. Los mejores resultados se obtuvieron a 300-500°C.

B. Ya. Andreev (3) en 1968 preparó cianamida de calcio blanca, a partir de la reacción de carbonato de calcio con ácido cianhídrico a 600-1000°C; esta cianamida de calcio es de color obscuro. El tratamiento con bióxido de carbono húmedo o seco a varias temperaturas da cianamida de calcio blanca. Se sugiere que el bióxido de carbono remueve el carbono residual, el cual causa la coloración obscura en la cianamida de calcio. Si el bióxido de carbono se satura previamente con agua a 20°C, el contenido de nitrógeno de la cianamida es altamente uniforme. Si el tratamiento se lleva a cabo a altas temperaturas, la decoloración se lleva a cabo más rápidamente que cuando se trata con bióxido de carbono seco.

3) A PARTIR DE ÓXIDO DE CALCIO Y UREA.

Henry A. Walter (92) en 1953 preparó cianamida de calcio a partir de una mezcla de 230 partes de óxido de calcio, 450 partes de urea y 68 partes de cloruro de calcio anhidro, la cual se calienta a 1500-1700°F por 50-70 minutos para dar cianamida de calcio. El producto es un sólido relativamente blanco.

Jean P. Picard (76) en 1965 produjo cianamida de calcio libre de grafito sin el uso de energía eléctrica, por reacción de urea y óxido de calcio a aproximadamente 300°C, para formar un sólido con desprendimiento de amoníaco y luego pasar este sólido consistente en cianato de calcio, óxido de calcio o carbonato de calcio sin reaccionar, a un horno y calentar la mezcla a aproximadamente 700°C para formar cianamida de calcio y bióxido de carbono. Cuando se usa una relación de 1:3 de óxido de calcio a urea, se alcanza una pureza óptima de 97,½ de cianamida de calcio. Los reactivos se calientan lentamente de 130 a 300°C en un período de 30 minutos y se mantienen a 300°C por una hora. A 130°C la mezcla es fluida, pero cuando la reacción procede con desprendimiento de amoníaco se forma una masa sólida. La masa se carga en un horno rotatorio y se calienta a 700°C por una hora bajo una corriente de nitrógeno para remover el bióxido de carbono. La cianamida de calcio libre de grafito cuando se convierte a nitroguanidina, produce carbonato de calcio libre de grafito adecuado para volver a usarse. El amoníaco y el bióxido de carbono involucrados en este proceso pueden recircularse para formar urea. La cianamida de calcio es suficientemente pura y puede usarse para la manufactura de nitroguanidina.

4) OTROS PROCESOS.

John N. Pring (78) obtuvo en 1952 cianamida de calcio de gran pureza por calentamiento de óxido de calcio o piedra caliza con nitrógeno y material carbónico. Ejemplo: carbón, carbón de piedra, serrín o hidro-

carburos, preferentemente en presencia de hidrógeno (proporcional con el nitrógeno producido "in situ" de los hidrocarburos), bajo una presión de 40 atmósferas.

La porción central de una carga intermitente se calienta en un horno eléctrico a una temperatura de 1600°C aproximadamente, y se establece un gradiente de temperaturas cuyas caídas son de 600°C a la superficie de la carga; según esto, cada una de las posibles reacciones para hacer cianamida de calcio toman lugar en la zona de temperatura más adecuada.

Franz Kaess (36) en 1958 estudió los hornos para la manufactura de cianamida de calcio blanca. Una instalación de hornos conectados verticalmente por platos de Eddy de cerámica y óxido de aluminio. Se alimentan mezclas de monóxido de carbono y amoníaco o amoníaco y ácido cianhídrico por el reactor bajo, haciendo cal en la zona superior. La cal se difunde por el gas pasando a través del plato. Se alimenta material parcialmente reaccionado, al reactor bajo a través de un puente. El gas agotado se mueve de una posición de diámetro mayor, a la tapa del reactor alto, y el producto se remueve de la parte baja del primero (reactor bajo).

Franz Kaess (37) en 1960 obtuvo cianamida de calcio blanca. Una mezcla de óxido de calcio y óxido de magnesio o sustancia formando una mezcla, especialmente dolomita quemada o sin quemar, se trata en un lecho fluidizado con una mezcla de gases de amoníaco o ácido cianhídrico y monóxido de carbono. La cantidad de la mezcla es menor al 15% en peso, preferentemente 10%. Se obtiene una cianamida de calcio con magnesio, conteniendo más de 30% de nitrógeno. Por ejemplo, una mezcla fina y dividida,

consistente en 87 partes de caliza y 13 partes de dolomita se quema y se trata luego con ácido clorhídrico seco hasta un contenido en cloro de 1.4% de cloruro de calcio. La reacción se llevó a cabo pasando una mezcla de monóxido de carbono y amoníaco a través de un lecho fluidizado de los reactivos sólidos.

Franz Kaess (38) en 1930 produjo cianamida de calcio blanca en forma continua en un horno rotatorio por reacción entre compuestos de calcio, carbono y nitrógeno a 450-1000°C. Los gases son introducidos en el horno por la parte baja de su eje. Los gases atraviesan los sólidos, primero radialmente y luego axialmente en flujo a contracorriente.

Franz Kaess (39) en 1933 usó un horno rotatorio para fabricar cianamida de calcio. Un horno rotatorio sesgado usado para mejorar el contacto entre el óxido de calcio y el ácido cianhídrico o amoníaco y monóxido de carbono.

Yoshio Yamanaka (93) en 1964 obtuvo cianamida de calcio a partir de una mezcla de 56 partes de óxido de calcio pulverizado, (100 mallas de 98% de pureza y 36 partes de carbono pulverizado, esta mezcla se fabrica en conglomerados de 10 mm. de diámetro.

Dichos conglomerados se colocan en un horno eléctrico y se calientan a 1700°C en una corriente de nitrógeno, luego se calientan por dos horas a 1100°C para dar 73 partes de cianamida de calcio.

L. Duseyan (13) en 1964 sintetizó cianamida de calcio a partir de amoníaco, gasolina gaseosa y piedra caliza. La gasolina (b 31-97^o, - d 0.693, P.M. 81.55) conteniendo 54.48% de parafinas, 39.66% de naftenos y 5.86% de hidrocarburos aromáticos.

Incrementando la temperatura de reacción de 600 a 1100^oC, se aumenta el contenido de nitrógeno en el producto de 5.4 a 30.74% (valor - teórico 34.86%). Se encontraron condiciones óptimas por una reacción -- con carbonato de calcio u óxido de calcio de tamaño de partícula de - - - 0.007-0.5mm. el tiempo de reacción es de 90 minutos y la relación gasoli- na a amoníaco es de 0.7 a 1.5 a 1100^oC.

Herwig Hoeger (28) en 1966 fabricó cianamida de calcio blanca - por tratamiento de óxido de calcio en un ciclón con ácido cianhídrico a -- 500-950^o seguido por un calentamiento con gases conteniendo nitrógeno y carbono en un segundo ciclón. El horno de cerámica está sujeto a un des- gaste ligero.

CAPITULO III

EQUIPO DE NITROGENACION

1) GENERALIDADES.

2) DESCRIPCION DE ALGUNOS
EQUIPOS. DIAGRAMAS.

3) REACTOR CLASICO.

1) GENERALIDADES.

Se han usado hornos intermitentes, hornos de túnel y hornos rotatorios horizontales, en la nitrogenación de carburo. Los hornos intermitentes persisten como el método más común, aunque para las nuevas instalaciones, los métodos continuos merecen consideración.

El horno intermitente, consiste en una cubierta cilíndrica de acero forrado con refractario, la tapa también está hecha de acero y forrada con material aislante. Un respiradero en la tapa permite el escape de gas inerte (hidrógeno). En algunas instalaciones, la carga se agrega directamente al horno, en otras, la carga se agrega en una canasta perforada la cual se coloca en el horno. Los hornos se calientan con un electrodo de carbón insertado en el centro; otros usan muchos electrodos situados a medio radio de distancia.

El rango de los hornos intermitentes en tamaño es de 1-8 toneladas de capacidad. Con hornos de cuatro toneladas, se requiere un ciclo de 4-5 días cuando se usa un sólo electrodo; con electrodos múltiples se pueden tener tiempos más cortos.

El calentamiento eléctrico se necesita sólo por un corto tiempo, puesto que el calor de reacción es suficiente para completarla.

La reacción se completa básicamente en los primeros tres días; el tiempo restante se requiere para enfriamiento y para evitar la oxidación de la superficie cuando el molde de lingotes se retira del horno.

Se describe la operación del horno en forma detallada en la referencia 43.

Los hornos continuos se usan en Alemania por Knapsack (80) y más recientemente por Trostberg (40). En el proceso Knapsack el carburo de 0.75 a 2 mm. de tamaño se alimenta a un horno rotatorio; se agrega de 1 a 2% de cloruro de calcio para mejorar la reacción. El horno mide 3 m. de diámetro por 12 metros de longitud, con una pendiente de 1% y produce de 12 a 13 toneladas métricas de nitrógeno fijado por día. El producto está en forma granular y puede ser convertido sin procesamiento adicional.

El proceso Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke por Trostberg, usa carburo en polvo, con producto recirculado y fluoruro de calcio, en un horno rotatorio a 1000-1100°C. La capacidad de una unidad es de 11 a 12 toneladas métricas de nitrógeno fijado por día. El producto pasa a un enfriador rotatorio y se obtiene un producto granulado (40).

El proceso de túnel se usa en Alemania. Las cajas del reactor van montadas en un carril angosto a través de un túnel que se ha llenado con nitrógeno. Cada carro se enciende usando una carga de encendido (nitrato de calcio o de sodio.) La carga de encendido prende en el túnel y calienta el carburo localmente a la temperatura de nitrogenación. El tiempo de residencia en el túnel es de 43 a 100 horas y la producción es de 30 toneladas métricas de cianamida de calcio por día por horno aproximadamente.

Se ha estudiado la nitrogenación en lecho fluidizado (9). Este proceso es factible y aunque el control de temperatura puede mantenerse.

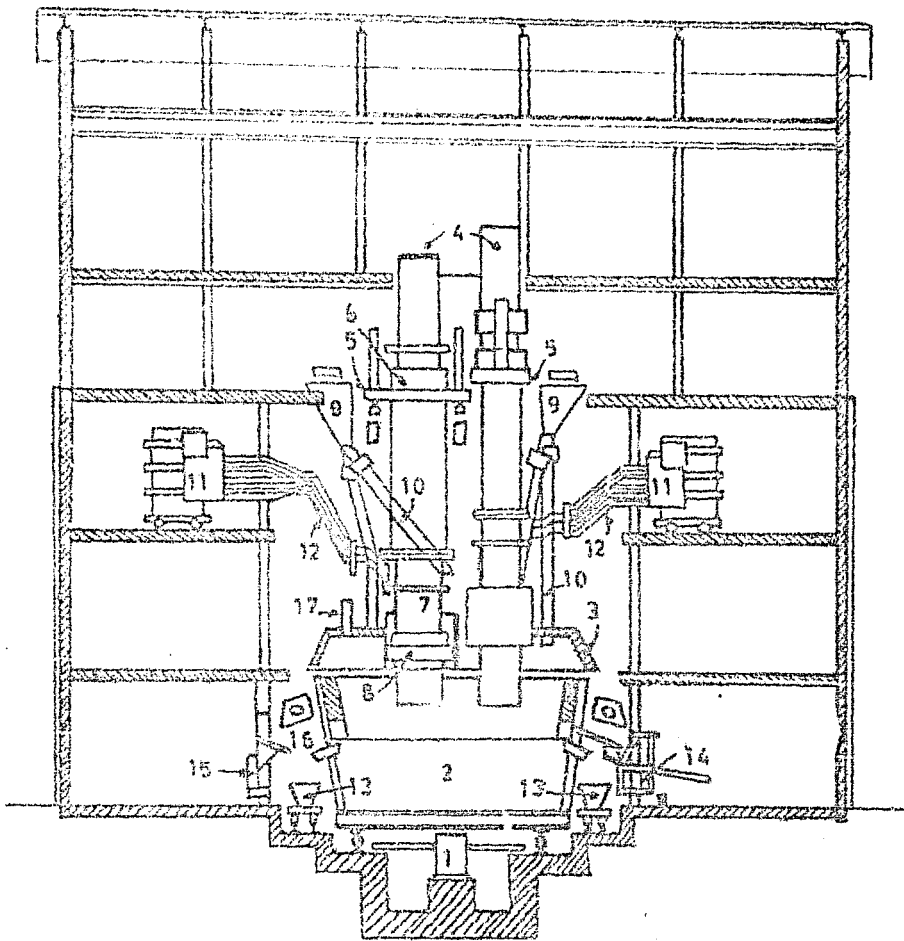
con exactitud, hay conglomeración del lecho. Sin embargo este proceso ha tomado gran impulso en los últimos años.

2) DESCRIPCION DE ALGUNOS EQUIPOS. DIAGRAMAS.

Se describen los principales equipos, los cuales están en las - figuras I, II y III que se colocan a continuación.

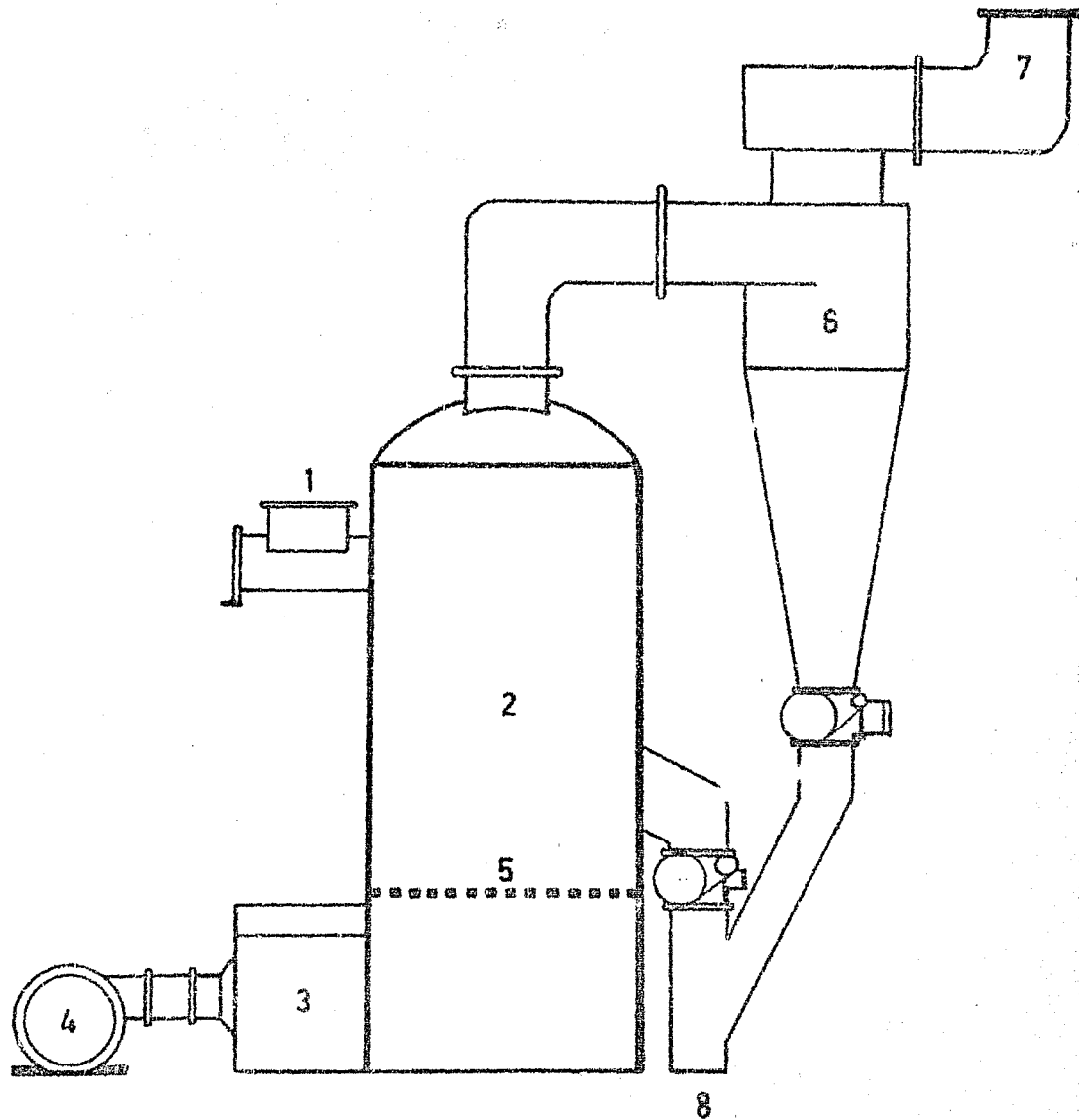
Ragnar Ornhjelm (72) en 1951 da algunas experiencias en la producción doméstica de cianamida de calcio. Se revisa la historia y la teoría de los procesos. Se describe la nueva planta en Voikka (Finlandia) y se dan datos de funcionamiento. Funciona a una capacidad de 4000 kg de nitrógeno fijado por día, con un consumo total de energía de 70,000 kw-h. Hubo dificultades con el bajo rendimiento, debido al alto contenido de óxido de silicio en el óxido de calcio, y a las excesivas pérdidas de calor en los hornos.

H. L. Kastens (43) en 1951 da una explicación detallada de las facilidades de la única planta de cianamida en el hemisferio oeste, incluyendo historia, datos detallados de Ingeniería Química del proceso, capacidades, diagramas de flujo, materias primas y equipo, mercado y usos.



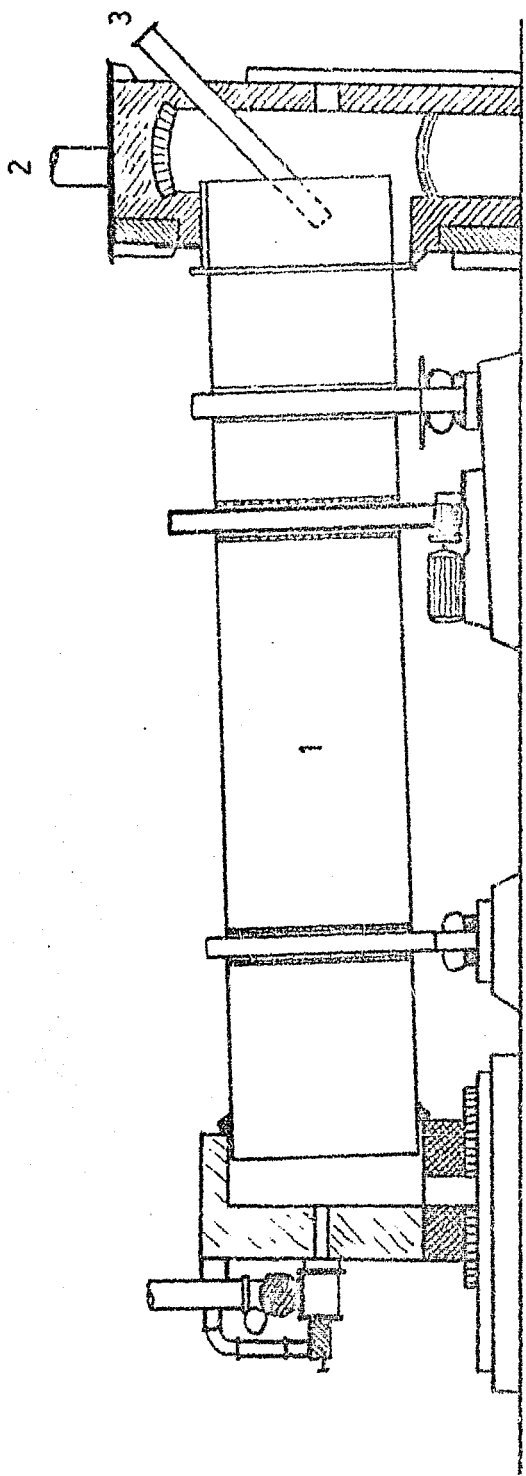
- 1-Mecanismo de Rotación.
- 2-Crisol de Mampostería.
- 3-Tapa.
- 4-Electrodos.
- 5-Dispositivo de Levantamiento.
- 6-Deslizamiento.
- 7-Conexión de Potencia Eléctrica.
- 8-Abrazadera.
- 9-Alimentación.
- 10-Canales de Alimentación.
- 11-Transformadores.
- 12-Secundario del Transformador.
- 13-Recipientes de Descarga.
- 14-Dispositivo de Descarga.
- 15-Mampara de Protección.
- 16-Tapa de escape de Vapores
- 17-Salida de Gases del Horno.

| | |
|----------------------|-------|
| FIGURA I | |
| REACTOR INTERMITENTE | |
| CORTE DEL REACTOR | |
| MANUEL APARICIO | TESIS |



- 1- Alimentación.
- 2- Cámara Fluidizada.
- 3- Fuente de Calor.
- 4- Ventilador.
- 5- Plato de Soporte.
- 6- Colector de Polvos.
- 7- Chimenea.
- 8- Descarga de Producto.

| | |
|------------------|-------|
| FIGURA II | |
| LECHO FLUIDIZADO | |
| DIAGRAMA | |
| MANUEL APARICIO | YESIS |



1-Horno con refractario.
2-Chimenea.
3-Alimentación.

| | |
|-----------------|-------|
| FIGURA III | |
| HORNO ROTATORIO | |
| DIAGRAMA | |
| MANUEL APARICIO | TESIS |

Laurentino Ruesga (31) en 1952 hace una descripción detallada con datos de operación de la nueva fábrica de cianamida de calcio en Mataporquera (España).

Alberto Ibáñez Echeverría (29) en ese mismo año, también describe la planta de la Unión Química del Norte de España en Mataporquera (Santander).

Masaji Kato (42) en 1953 publica un artículo sobre aparatos para la preparación continua y automática de cianamida de calcio.

Yuji Minemura (33) en 1965 publica un artículo sobre aparatos para la manufactura de cianamida de calcio a partir de carburo de calcio y nitrógeno.

Sensuke Murai (56) en 1957 estudia los hornos continuos para la manufactura de cianamida de calcio. La capacidad del horno de calentamiento para la manufactura de cianamida de calcio se duplica por la colocación de un enfriador de aire y un enfriador de agua en serie bajo el horno.

Franz Kaess (40) en 1959 describe los progresos que se han tenido en la manufactura de cianamida de calcio. Se describe una instalación completa, la cual, da mejor rendimiento y eficiencia de operación cuando una capa fina de carburo de calcio se trata con nitrógeno a aproximadamente 1100°C en un sistema de flujo corriente.

Patente Belg. 632,922 (20) en 1904. Describe un horno aplicable para reacciones endotérmicas entre gases y sólidos tales como la producción de cianamida de calcio a partir de óxido de calcio y ácido cianhídrico. La parte central del horno cilíndrico, tiene una sección elíptica transversal en forma de una cavidad en un forro grueso de cerámica la cual se ajusta dentro de la cubierta circular exterior. Otras seis cavidades longitudinales se proveen con el forro de cerámica; dentro de las cavidades existen seis quemadores de combustible localizados alternadamente a partir de cada orilla del horno para proporcionar el calor requerido.

Cada quemador puede fijarse dentro de su cavidad a la distancia deseada de la orilla.

El montaje de las cavidades de los quemadores hace que sean rotatorias con el horno, el combustible y los gases de los anillos colectores conectados en el exterior a través de sellos axiales adecuados y ductos.

El sólido alimentado y el producto pasan a través de hélices axiales y así se efectúa la reacción, pasan a contracorriente con la alimentación del sólido.

La presión interna se mantiene más alta que en los alrededores para prevenir la contaminación de los gases de calentamiento.

6) REACTOR CLÁSICO.

Franz Kaess (41) en 1966 utiliza un horno rotatorio para la manufactura de cianamida de calcio. Consiste en proporcionar el calor de reacción a través de un tubo de calentamiento elíptico y estacionario, -- puesto excéntricamente en la mitad superior del horno.

El lado del tubo pegado a la pared del horno se aísla para proveer la máxima concentración de calor hacia la carga, dejando una pequeña abertura para que los gases reaccionantes abandonen el horno por la parte superior del mismo.

Se efectuaron pruebas comparativas por reacción de cal quemada (tamaño grano 0.1-10mm.) por flujo a contra corriente con mezclas de monóxido y monóxido de carbono (1:3) a 760°C en hornos rotatorios (8 cm. de diámetro, 200 cm. de longitud y 10 litros de capacidad) teniendo tubos de calentamiento de diferentes formas (circulares o elípticas) y con diferentes posiciones concéntricamente o excéntricamente colocados en el tubo.

En cada prueba la temperatura del tubo fue aproximadamente 100°C más alta que el de la carga. La reacción de más alta conversión (basada en el monóxido convertido a cianamida de calcio) se obtuvo con el horno -- que tiene los tubos de calentamiento elípticos y colocados excéntricamente.

En las figuras IV y V se muestra el diagrama de un horno rotatorio en acuerdo con lo explicado anteriormente.

La figura IV muestra el corte de un tubo de calentamiento de -- sección elíptica, donde el centro de la elipse está colocado lateralmente y arriba del centro del horno rotatorio.

Y la figura V es una sección longitudinal esquemática de un horno rotatorio incluyendo la distribución de la figura IV.

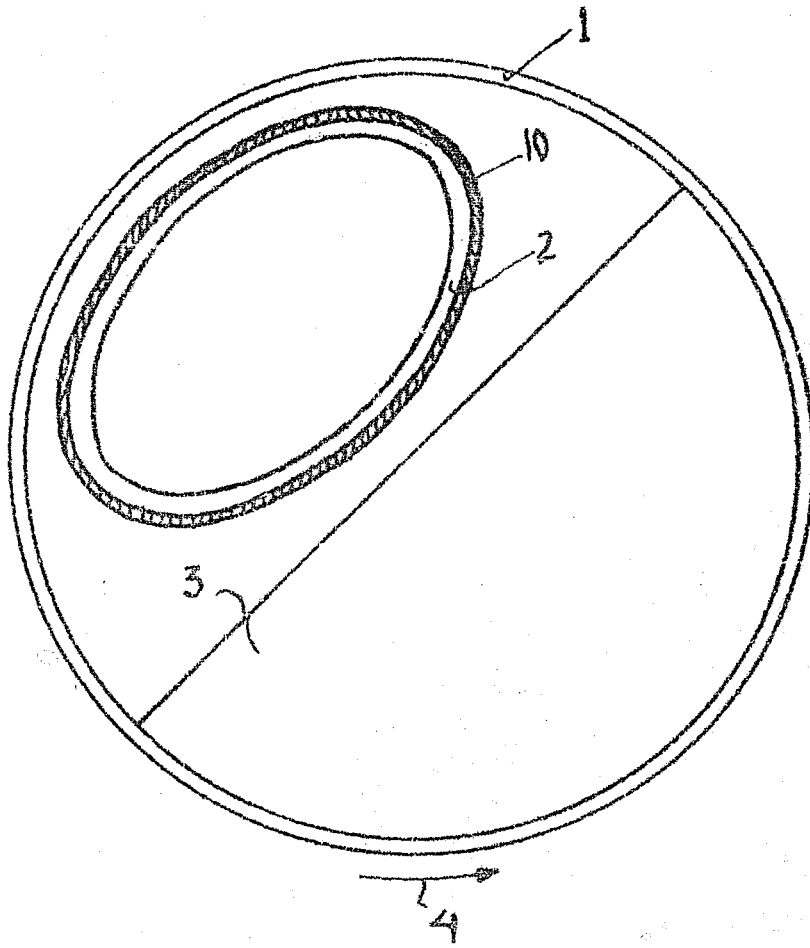
En los diagramas el número (1) indica la vuelta del horno rotatorio alrededor del tubo de calentamiento estacionario (2), en la dirección de la flecha (4).

La carga (3) entra al horno en (5) y sale en (7), considerando que los gases pasan en contracorriente a la carga de (6) a (4).

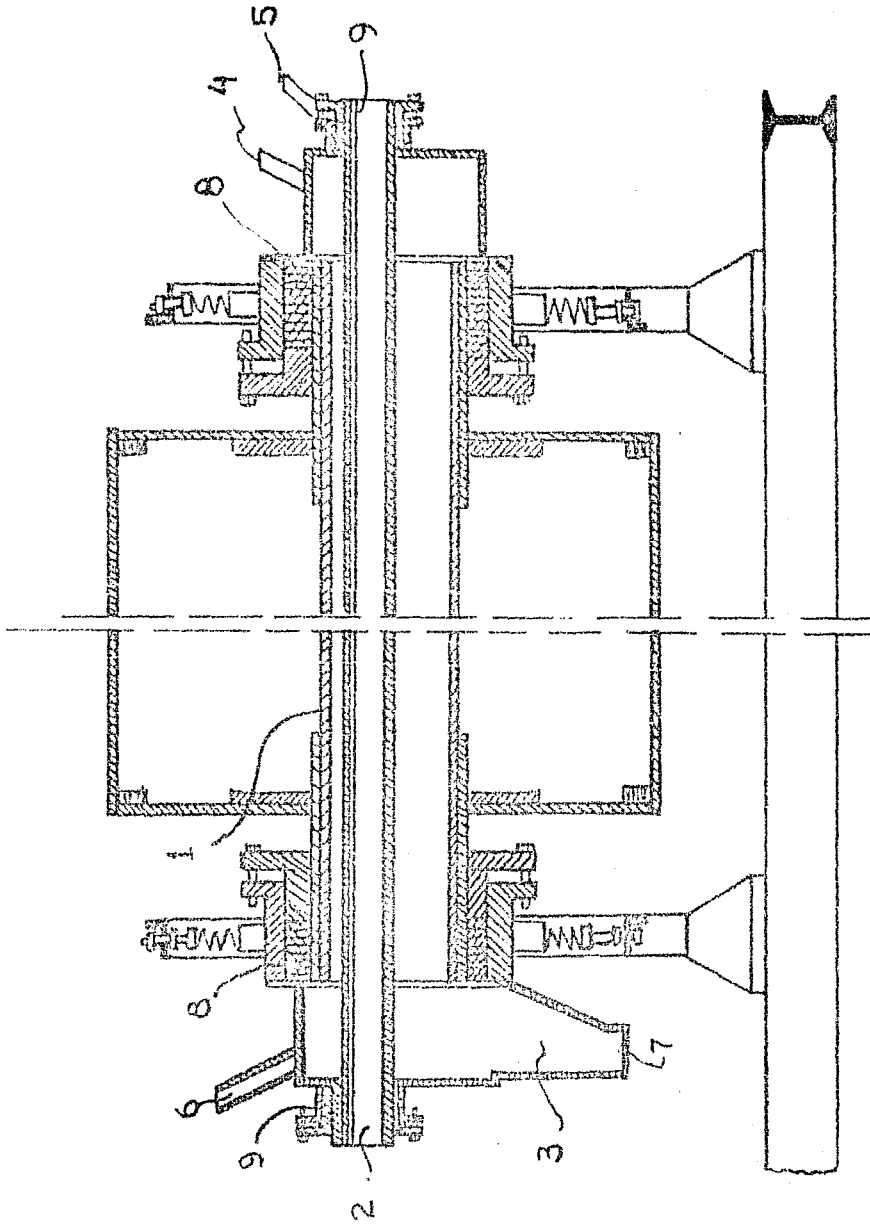
El número (8) muestra el cierre hermético del horno rotatorio -- contra las partes fijas del mismo, y el (9) indica las cajas de empaquetado para el tubo de calentamiento.

En la figura V la parte suavemente curva de la periferia elíptica fuertemente ajustada a la pared del horno y un poco espaciada en -- una relación concéntrica y se provee con un aislamiento térmico (10). En este caso el horno se llena con la carga hasta su centro.

Otras condiciones de reacción, y los resultados obtenidos por Franz Kaess y Hermann Kronacher están dados en la siguiente tabla:



| | |
|------------------|-------|
| FIGURA IV | |
| REACTOR CLASICO | |
| CORTE DE UN TUBO | |
| MANUEL APARICIO | TESIS |



| | |
|-------------------|-------|
| FIGURA V | |
| REACTOR CLASICO | |
| CORTE DEL REACTOR | |
| MANUEL APARICIO | TESIS |

| | TUBO DE CALENT. CIRCULAR CENTRAL | TUBO DE CALENT. CIRCULAR EN LA PARTE SUPERIOR DEL BORDO. | TUBO DE CALENT. COMO EN LA FIG. V |
|---|----------------------------------|--|-----------------------------------|
| DIAMETRO DEL TUBO DE CALENTAMIENTO cm. | 5 | 5 | 5 y 3.3 |
| ESPACIO DE REACCION LITROS | 6.1 | 6.1 | 7.5 |
| ALTURA DE LA CARGA DE CAL cm. | 1 | 2 | 4 |
| VOLUMEN DE LA CARGA LITROS | 0.75 | 2 | 5 |
| ESPACIO LIBRE DEL GAS LITROS | 5.35 | 4.1 | 2.5 |
| SUPERFICIE DE CONTACTO ENTRE EL GAS Y LA CAL m ² | 0.16 | 0.14 | 0.16 |
| ALIMENTACION DE CAL g/h | 70 | 100 | 150 |
| ALIMENTACION DE GAS l/h | 490 | 720 | 1000 |
| TIEMPO DE RESIDENCIA DEL GAS SEGUNDOS | 10 | 5.4 | 2.2 |
| TIEMPO DE RESIDENCIA DE LA CAL HORAS | 10.5 | 20 | 33 |
| % DE ANTONIACO REACCIONADO A DIASENIDA DE CALCIO | 19 | 28 | 41 |
| % DE NITROGENO INCORPORADO DE TERRIA | 40 | 70 | 94 |

Los mejores resultados son los obtenidos con los tubos de la figura V y por lo tanto, son los tubos que se usan en el reactor.

Este tipo de reactores es el que más se usa en la actualidad - por lo que se escogió como reactor clásico, aunque también se le está dando preferencia al reactor de lecho fluidizado pero en menor proporción.

CAPITULO IV

ASPECTOS COMERCIALES
DE LA CIANAMIDA DE CALCIO.

- 1) PROPIEDADES.
- 2) ESPECIFICACIONES Y
ANALISIS.
- 3) SEGURIDAD INDUSTRIAL.
- 4) USOS.

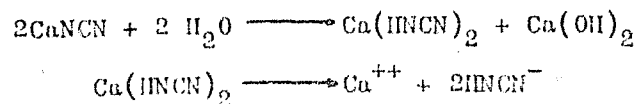
1) PROPIEDADES.

La cianamida de calcio comercial, contiene aproximadamente 65% CaCN_2 , es conocida bajo los nombres comerciales de: Cyanamid, Lime Nitrogen, Calcium Carbide, Nitrolin (Inglaterra) y Kalkstickstoff (Alemania).

Su fórmula $\text{N}\equiv\text{CN} = \text{Ca}$, peso molecular 80.11. Es un material gris que contiene 20-24% de nitrógeno, cerca de 12% de carbono (grafito), óxidos y nitruros de silicio, fierro y aluminio. La cianamida de calcio cruda se produce como un polvo anhidro. Para uso en agricultura, este se hidrata con pequeñas cantidades de agua para descomponer el carburo de calcio contenido en el producto crudo.

Se vende como polvo o en forma granulada, se le puede adicionar aceite para reducir la formación de polvo al aplicarse.

La cianamida de calcio pura no es volátil y no es combustible, se encuentra como cristales hexagonales brillantes, pertenecientes al sistema romboédrico. Es esencialmente insoluble en agua, pero sometido a hidrólisis parcial se forman los iones:



No se conocen solventes que la solubilicen sin descomponerla, en la tabla siguiente se dan algunas de sus propiedades físicas:

TABLA IV - a

| | |
|--|------------------|
| PUNTO DE FUSION °C | 1340 |
| DENSIDAD g/cm ³ | 2.29 |
| CONSTANTES DEL SISTEMA CRISTALOG. Arh A° α | 5.347 40° 26' |
| DISTANCIA INTERATOMICAS A° Ca-N C -N | 2.461 1.224 |
| CALOR DE FUSION DE SUS ELEMENTOS TGS 25°C kcal/mol | -84.0 |
| CALOR DE FUSION DE CaC ₂ +N ₂ , 25°C kcal/mol | -69.0 |
| CALOR DE COMBUSTION AH RT, CONSTANTE kcal/mol | -163 |
| CALOR DE FUSION cal/gramo | 1.29 |

USOS DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

La cianamida de calcio se sublima sin fundirse a 1150-1200°C.

Existe en varias presentaciones comerciales dependiendo del uso al que se le destine. Para la manufactura de cianuro de calcio, el producto crudo tiene un tamaño de partícula de 6-12 mallas, para la manufactura de cianamida de hidrógeno y dicianidamida se usa un producto de 200 mallas de tamaño de partícula. Para usos en la agricultura se usa un polvo completamente hidratado, conteniendo 2% de aceite y se emplea en aspersiones.

Para uso general de fertilizantes se fabrica un producto de tamaño de partícula de 8-48 mallas por granulación del material hidratado con agua en un tanque rotatorio y secando el granulado resultante.

Más recientemente, en Francia, la cianamida de calcio cruda se trata con azufre para su uso como fertilizante.

El contenido de carbón en la cianamida de calcio cruda es aproximadamente 13%; este carbón está en forma de grafito y puede recuperarse a bajo costo, con pureza de 95-99%, aplicando ciertos procesos donde se fabrican los derivados de la cianamida.

El grafito está en forma de plaquetas hexagonales, altamente cristalinas, de 1 μ de tamaño aproximadamente; este material es de interés donde se requieren formas muy finas de grafito.

2) ESPECIFICACIONES Y ANALISIS. (73)

El producto se vende con un contenido base de nitrógeno garantizado, se dispone de varias formas de producto de acuerdo con su uso final. Dos de éstas son "Aero Calcium Cyanamid", grado anhidro (para uso indus-

USO DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

trial), una cianamida de calcio pulverizada, no tratada, tamizada a través de una malla del 12, el contenido mínimo de nitrógeno garantizado es 21%, y 57% mínimo de CaCN_2 . El análisis aproximado de estos productos se da en la tabla siguiente:

TABLA IV - b

Análisis de "Aero Calcium Cyanamid" grado anhidro y grado especial

| COMPONENTE | % | |
|-------------------------------------|---------------|----------------|
| | GRADO ANHIDRO | GRADO ESPECIAL |
| NITROGENO TOTAL ^a | 24.0 | 22.2 |
| CIANAMIDA DE CALCIO ^b | 65.0 | 59.5 |
| OTRAS FORMAS DE NITROGENO | 1.2 | 1.9 |
| CARBON | 13.0 | 12.3 |
| OXIDO DE CALCIO | 11.5 | 12.5 |
| AZUFRE TOTAL COMO SULFURO DE CALCIO | 0.7 | 0.7 |
| FLUORURO DE CALCIO | 0.8 | 0.8 |
| CARBURO DE CALCIO | 0.4 | 0.0 |
| VARIOS OXIDOS Y SALES DE CALCIO | 6.8 | 6.3 |
| AGUA TOTAL | 0.6 | 4.0 |
| ACEITE ^c | 0.0 | 2.0 |

ANÁLISIS DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

- a) el nitrógeno total se determina por el método de Kjeldahl (7)
- b) la cianamida de calcio se determina por precipitación de la cianamida de plata, de un extracto de agua, valorando el contenido de plata del precipitado por el método de Volhard (77)

3) SEGURIDAD INDUSTRIAL (73)

La experiencia en la producción de grandes cantidades de cianamida de calcio, por un período de 6 años, no ha indicado problemas para la salud de los operadores. Se ha observado que la ingestión de bebidas alcohólicas por los trabajadores, algunas horas antes del trabajo, origina en ocasiones, una reacción vascular conocida como "alergia de la cianamida". Las interferencias de la cianamida en la oxidación del alcohol y la acumulación de acetaldehído, explicarían esa alergia.

Este es un efecto temporal y aunque extremadamente desagradable, no se ha conocido que resulten enfermedades graves o que tenga efectos permanentes. Esta propiedad se aprovecha actualmente, en una tableta con teniendo cianamida de calcio grado farmacéutico que se usa en el tratamiento del alcoholismo.

Los grados comerciales de cianamida de calcio también contienen óxido de calcio y estos productos son por lo tanto irritantes a la piel con moderada intensidad, cuando el contacto es repetido o prolongado.

UNIVERSIDAD DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

Ciertas formas no hidratadas de cianamida de calcio contienen pequeñas cantidades de carburo de calcio, el cual forma acetileno si se le agrega agua.

Los procesos de manejo deben diseñarse para una eliminación segura del acetileno formado.

En la carga, descarga y manejo de los materiales deben usarse motores a prueba de explosión y herramientas que no produzcan chispas y así evitar fuentes de ignición.

Todos los grados de cianamida de calcio permanecen estables por varios meses si se almacenan en una atmósfera seca.

4) USOS DE LA CIANAMIDA DE CALCIO. (43)

a) En la agricultura.

El mayor mercado de la cianamida de calcio es todavía la agricultura y en este mercado se utiliza como fertilizante. Aunque su costo por unidad de nitrógeno fijado es mayor que el de otros fertilizantes comunes, ha mantenido sus ventas por ciertas propiedades peculiares.

Una de estas propiedades es su alta alcalinidad (pH aproximadamente 12), que la hace especialmente útil para uso en tierras altamente ácidas o para neutralizar fertilizantes ácidos. Otra ventaja única de

CIANAMIDA DE CALCIO

la cianamida de calcio, es su habilidad para acelerar la estabilización en mezclas de fertilizantes. Normalmente estos productos deben almacenarse por un año para evitar que los componentes reaccionen entre sí, la adición de cianamida de calcio a estas mezclas, puede acortar el período de estabilización a sólo unos días.

En realidad la cianamida de calcio puede ser un herbicida ya que si se aplica directamente en exceso y en concentraciones fuertes, tiene un efecto dañino sobre el follaje y las semillas. Cuando se aplica a los plantíos, se hidroliza para formar urea y cal, después se efectúa una hidrólisis posterior de la urea a amoníaco.

En consecuencia, cuando se usa como fertilizante, la cianamida de calcio debe aplicarse mucho antes de la siembra. Su acción herbicida está considerada como el segundo uso de la cianamida de calcio en la agricultura ya que controla plagas de las plantas.

Ha encontrado una aplicación extensa en la defoliación parcial de otras plantas no deseadas en los cultivos.

Se usa también en la formación de sembreros, para esterilizar el terreno antes de la siembra.

En conclusión, la cianamida de calcio se usa en aplicaciones directas como fertilizante y como un eliminador de hierba o defoliante. Se usa en fertilizantes mixtos aunque la alta alcalinidad reduce el contenido de fosfato soluble.

ESTABILIZACIÓN DE CALCIO

b) En la industria.

El mayor uso químico de la cianamida de calcio está en la preparación del dímero dicianlamida, llamado "DICI". El dímero se produce -- acidificando la sal cálcica para liberar cianamida de hidrógeno y después dimerizarla en condiciones ligeramente alcalinas; la mayoría de la producción de la dicianlamida se polimeriza a temperaturas altas y presión moderada para dar melamina que es el trimero.

La melamina se convierte en resinas plásticas, las cuales son -- notables por su dureza, resistencia a esfuerzos y estabilidad térmica. La mayoría de estas resinas se usan en formulaciones para moldeo.

También se emplean ciertas cantidades de estas resinas para impermeabilizar papel y darle otras propiedades, para dar a la lana y al -- rayón alta resistencia a la formación de arrugas y en el curtido de pieles blancas.

Otro tipo de derivados hechos de "DICI", son las sales de guanidina, hechas por fundición de "DICI" con sales de amonio. El nitrato de guanidina fabricado por este método se usa en la manufactura de "PICRITA", que es una substancia altamente explosiva con gran fuerza propulsora usada en cañones de gran calibre.

El carbonato de guanidina se usa en jabones y detergentes sintéticos para reducir la nigroscopicidad y aumentar la detergencia.

Muchos otros derivados comerciales de la cianamida de calcio se producen a partir de la cianamida de hidrógeno, como se verá en la tabla

CIANURO DE CALCIO

El cianuro de calcio se produce fundiendo la cianamida de calcio con sal y carbón y en el producto resultante crudo hay un 80% de cianuro de calcio.

Este cianuro "negro" se usa directamente para la cianuración de menas, especialmente de metales preciosos. También se acidifica para producir ácido cianhídrico o se purifica para dar un cianuro de calcio o de sodio de alta calidad.

Una pequeña cantidad de ácido cianhídrico se vende como tal, -- pero su mayor valor es para la producción de una gran familia de derivados. El más importante de éstos es el acrilonitrilo, el cual se fabrica por condensación del ácido cianhídrico con óxido de etileno, para producir etilen cianhidrina, la cual se deshidrata catalíticamente para dar el acrilonitrilo que se emplea principalmente en la manufactura de hule sintético por copolimerización con butadieno. Se han venido desarrollando rápidamente muchos otros usos para el acrilonitrilo. El más prometedor de ellos es la producción de fibras de lana sintética obtenidas a partir de los polímeros y copolímeros de acrilonitrilo. El interés general en estas fibras y el número de plantas construídas indican que estas fibras están ganando importancia en el mercado.

El cianuro de calcio crudo obtenido a partir de la cianamida se usa también en la manufactura de prusiato sódico o potásico empleados en la manufactura de pigmentos amarillos.

LIBRO DE LA COMISIÓN DE CANTIDAD

El ácido cianhídrico puede clorarse para producir clorocianógeno, este proceso sólo consume un pequeño porcentaje de la producción de cianamida de calcio. Este producto es un intermediario para un grupo importante de compuestos; la difenil guanidina y la di-*o*-tolil-guanidina, hechas con clorocianógeno, se usan como aceleradores de hules. El cloruro cianúrico, material de tinte e intermediario empleado en la síntesis de colorantes amarillos y en el llamado colorante "blanco" o agente óptico de blanqueo.

La cianamida de calcio se usa por el momento como aditivo durante la producción de acero, para desulfurar y también para añadir pequeñas cantidades de nitrógeno al acero.

c) Futuro:

Aunque la diversidad de las aplicaciones se denomina vitalidad en un producto químico, en la cianamida de calcio se puede decir, - que está obteniendo vitalidad a cada momento. Aunque la mayoría de sus usos están en la agricultura y dependen de sus propiedades sui géneris el consumo mundial ha declinado mucho, ya que sus costos de producción son altos. Las resinas de melamina están bien establecidas y crecen casi sin competencia dentro de ciertos campos. Los otros usos químicos de este compuesto y sus polímeros, van en expansión y su importancia dependerá de que puedan mantener con respecto a los productos en competencia. En la tabla IV-c se tienen los diferentes usos de la cianamida de calcio en la producción química.

USOS DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

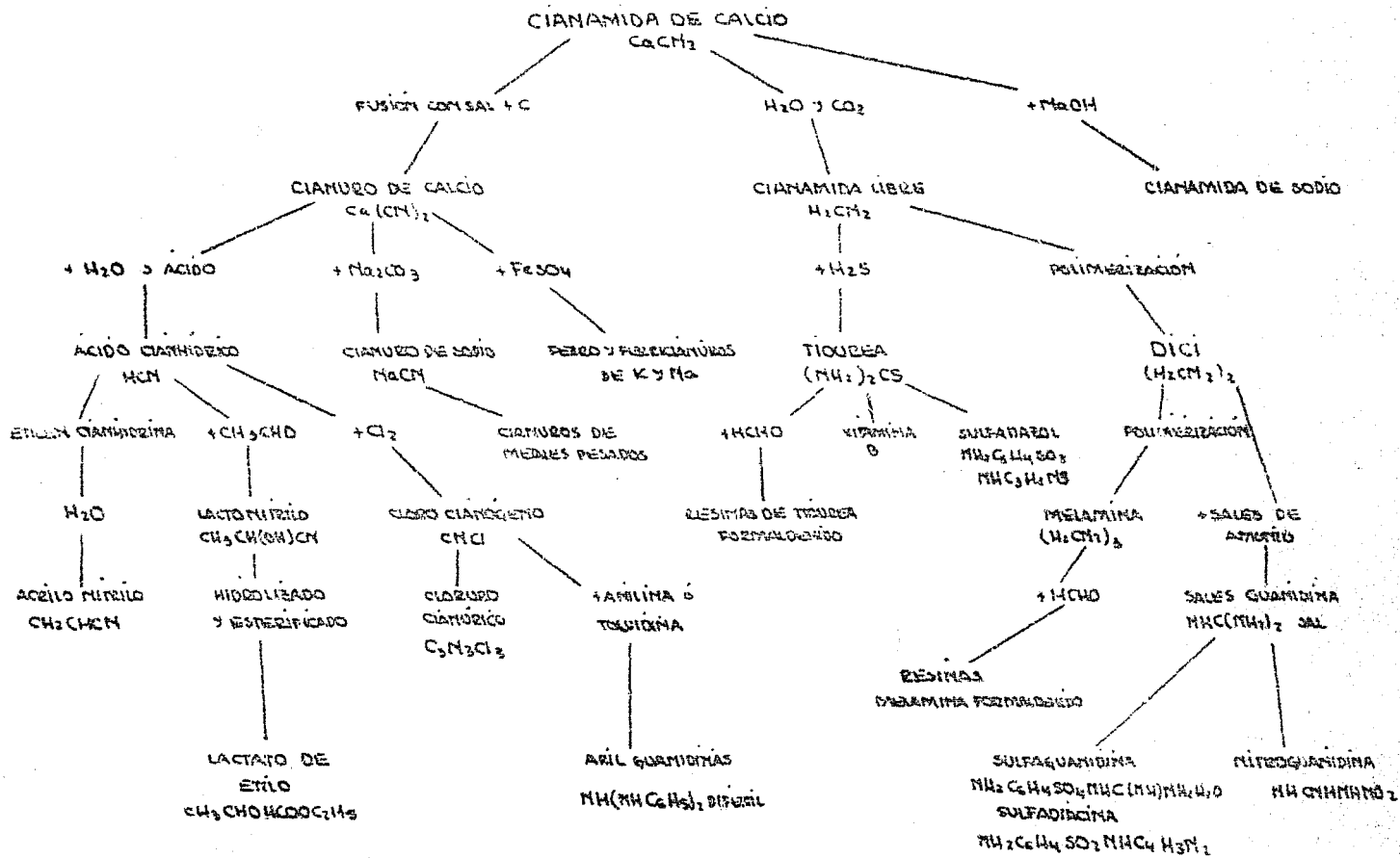


TABLA IV c

USOS DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

1944

INTERNATIONAL COMMERCIAL BANKING CORPORATION

- 1) ...
- 2) ...
- 3) ...
- 4) ...
- 5) ...
- 6) ...
- 7) ...
- 8) ...
- 9) ...
- 10) ...

1) PRODUCCION MUNDIAL DE CIANAMIDA DE CALCIO. (5,82)

Es difícil conocer la producción mundial, ya que sólo se publican directamente los usos en la agricultura, la producción en Rusia y el Este de Europa sólo pueden estimarse.

Los grandes productores son Japón, Alemania Occidental y Canadá.

En todo el mundo hay aproximadamente 40 plantas para su producción. En Norte América el único productor es Cyanamid of Canada, en Niagara Falls, Ontario, la cual sirve a los mercados de Estados Unidos y de Canadá. Esta compañía también produce dicianamida y melamina.

El consumo como fertilizante en Norte América, tiende a disminuir balanceándose con el incremento en la producción para uso industrial con un sobrante de la producción total constante.

Como contraste, en Alemania, el uso como fertilizante continúa como el mayor uso final siendo aproximadamente el 16% del fertilizante nitrogenado suministrado en 1962 en todo el país.

La producción mundial de cianamida de calcio de 1953 a 1957 es aproximadamente del 5% de la producción mundial de fertilizantes nitrogenados. En 1959-1960 es de 3.1%, 1960-1961 es de 2.73% y de 1962 en adelante es de 2.5%, aunque ha disminuido en los últimos años.

| Año / Año | Producción (en toneladas) de azúcar por hectárea de caña | Producción (en toneladas) de azúcar por hectárea de caña | Producción (en toneladas) de azúcar por hectárea de caña |
|-----------|--|--|--|
| 1953 / 54 | 2,300 | 311 | 3.1% |
| 1954 / 55 | 2,300 | 310 | 3.1% |
| 1955 / 56 | 2,300 | 320 | 3.1% |
| 1956 / 57 | 2,310 | 334 | 3.1% |
| 1957 / 58 | 2,300 | 338 | 3.1% |
| 1958 / 59 | 2,300 | 350 | 3.1% |
| 1959 / 60 | 2,300 | 319 | 3.1% |
| 1960 / 61 | 10,000 | 301 | 2.76% |
| 1961 / 62 | 11,000 | 300 | 2.6% |
| 1962 / 63 | 12,000 | 301 | 2.5% |
| 1963 / 64 | 13,000 | 301 | 2.1% |
| 1964 / 65 | 13,000 | 301 | 1.8% |
| 1965 / 66 | 19,000 | 308 | 1.6% |
| 1966 / 67 | 21,000 | 300 | 1.4% |

La producción de la producción mundial ha disminuido debido a las condiciones anteriores, pero, por lo que se ha construido un puente de madera de plantas para la producción mundial. Los datos de esta tabla se muestran en la siguiente forma: $V = a$ y $V = b$.

MILES DE TONS
METRICAS DE
NITROGENO

25,000

20,000

15,000

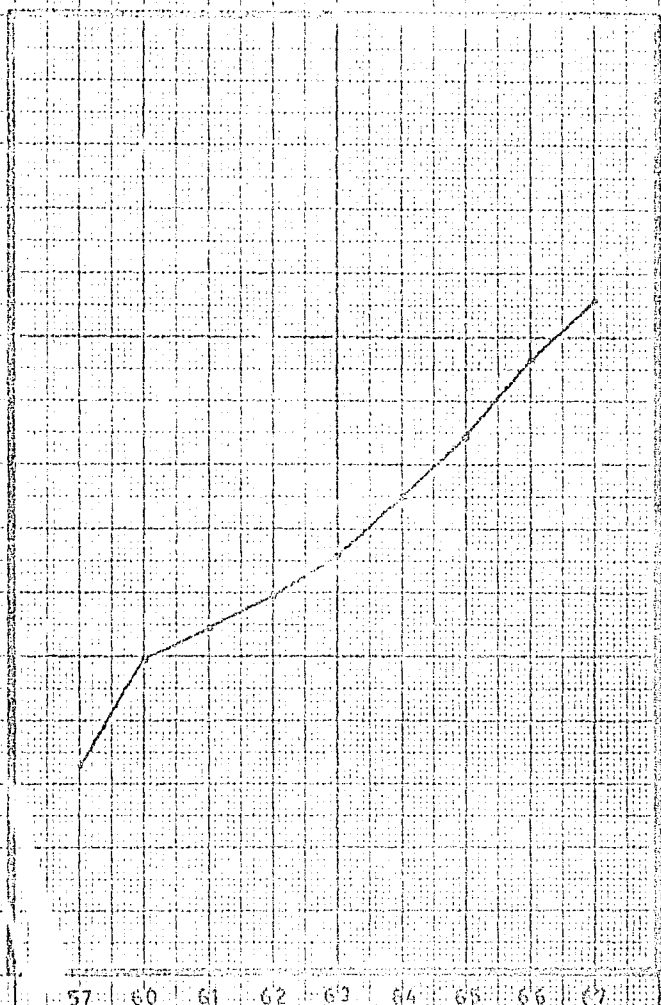
10,000

5,000

57 60 61 62 63 64 65 66 67 AÑOS

GRAFICA No

PRODUCCION MUNDIAL DE FERTILIZANTES
NITROGENADOS



MILES DE
TONELADAS
DE NITROGENO
FIJADO

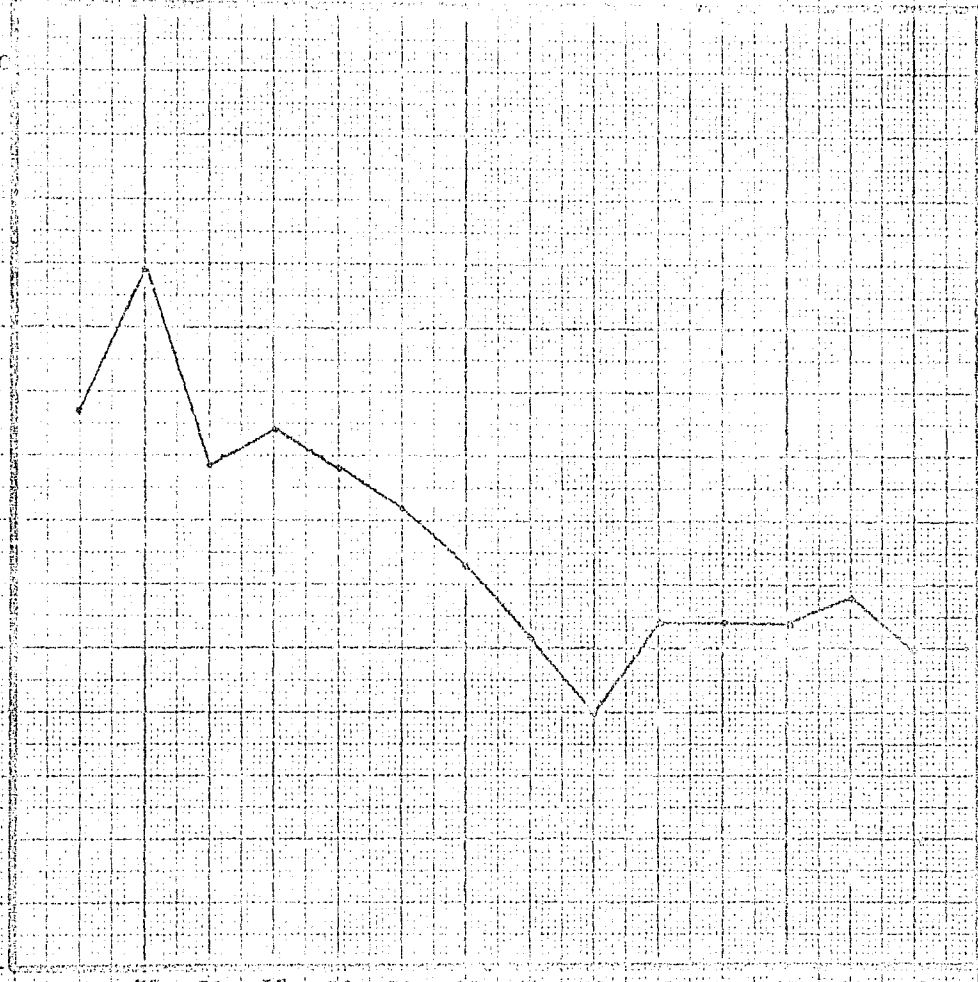
350

300

54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 AÑOS

GRAFICA Y.b

PRODUCCION MUNDIAL DE CIANAMIDA DE CALCIO



2) PRODUCCION NACIONAL DE FERTILIZANTES NITROGENADOS.

Los datos que aparecen en la tabla siguiente se obtuvieron del Anuario Estadístico de la O.N.U. de 1968. (5)

TABLA V - 2

| A Ñ O S | PRODUCCION DE FERTILIZANTES NITROGENADOS EN MEXICO. MILES TON. 1957. N ₂ |
|-----------|---|
| 1956 / 57 | 13.7 |
| 1959 / 60 | 25.0 |
| 1960 / 61 | 32.0 |
| 1961 / 62 | 40.0 |
| 1962 / 63 | 53.0 |
| 1963 / 64 | 121.0 |
| 1964 / 65 | 141.0 |
| 1965 / 66 | 155.0 |
| 1966 / 67 | 171.0 |

Los datos de esta tabla se encuentran en la gráfica V - c.

MILES DE TONS. 200
METRICAS DE
NITROGENO

150

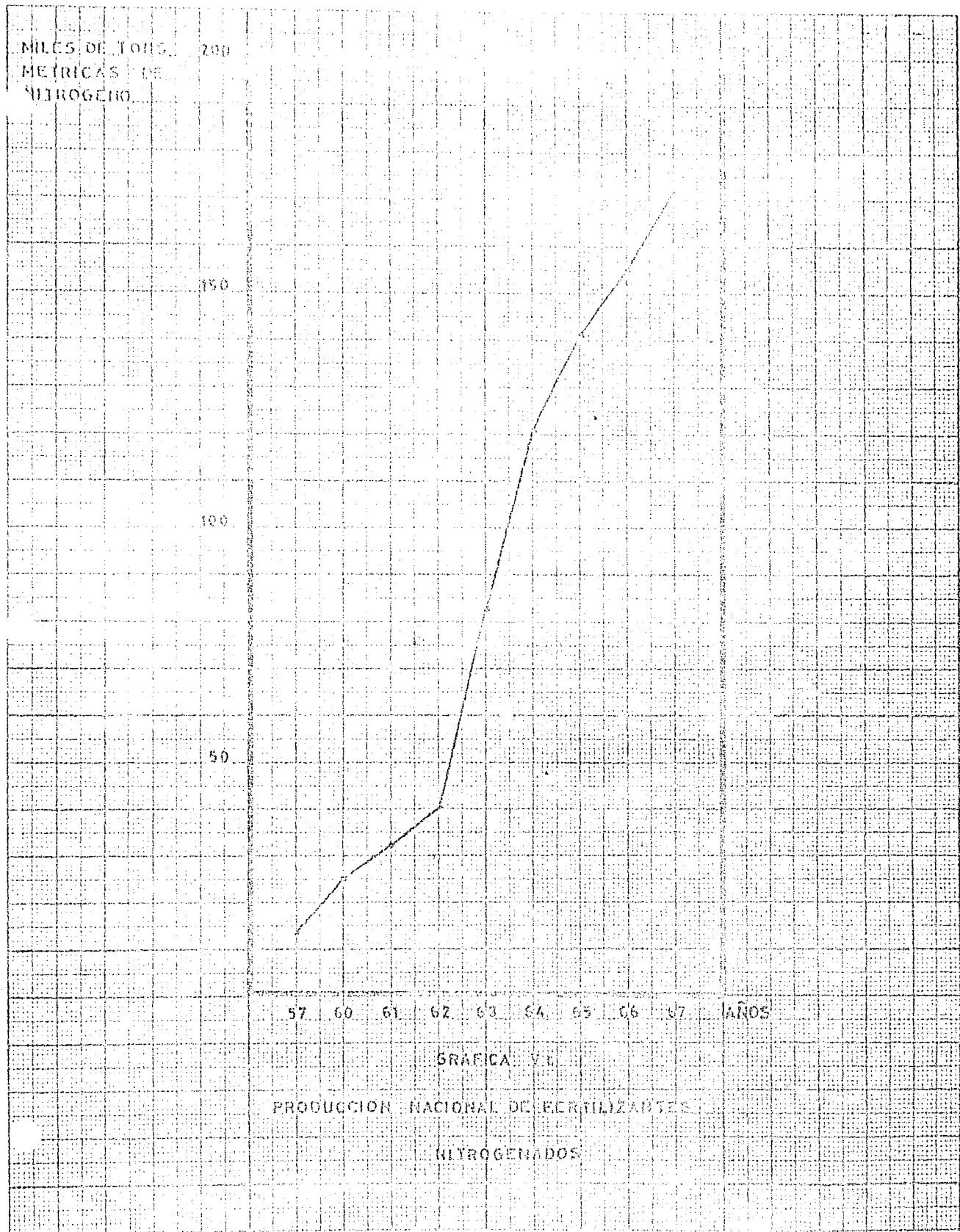
100

50

57 60 61 62 63 64 65 66 67 AÑOS

GRAFICA V.B.

PRODUCCION NACIONAL DE FERTILIZANTES
NITROGENADOS



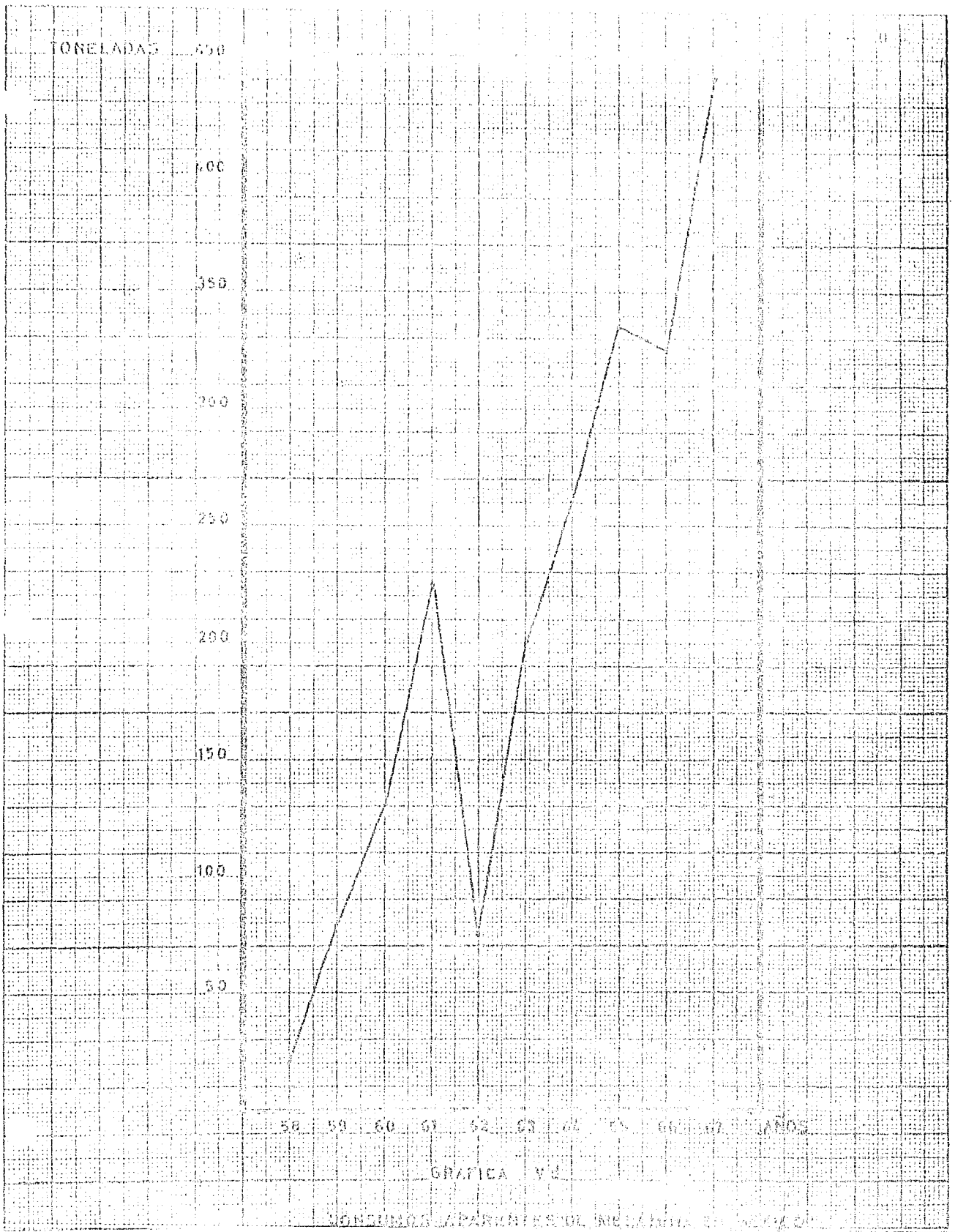
3) CONSUMOS APARENTES DE MELANINA EN MÉXICO. (05)

Se ha visto que la cianamida de calcio es materia prima para la producción de melamina, por lo que hemos colocado estos datos de consumos aparentes en México.

TABLA V - 3

| A Ñ O S | TONELADAS DE MELANINA |
|---------|-----------------------|
| 1958 | 20 |
| 1959 | 78 |
| 1960 | 130 |
| 1961 | 225 |
| 1962 | 75 |
| 1963 | 200 |
| 1964 | 260 |
| 1965 | 335 |
| 1966 | 325 |
| 1967 | 441 |

En la gráfica V - d están los datos de la tabla anterior.



4) IMPORTACIONES.

a) de cianamida de calcio:

En 1968 se importaron de Estados Unidos de Norte América 3,674 kilogramos con un valor de \$ 20,489.00 M.N.

Lo que dan un valor de aproximadamente \$ 8.00 M.N. el kilogramo.

b) de la melamina:

(en la siguiente página a continuación)

TABLA V - 4

| PAIS DE ORIGEN Y AÑO | CANTIDAD | VALOR N. N. | PRECIO MEDIO N.M. |
|----------------------|----------|-------------|-------------------|
| 1965 | | | |
| ESTADOS UNIDOS | 181,987 | 1 165,113 | 6.40 |
| REP. FED. ALEMANA | 1,595 | 107,617 | 67.47 |
| REINO UNIDO | 27,778 | 167,573 | 6.03 |
| ITALIA | 30,000 | 146,250 | 4.87 |
| SUECIA | 75,000 | 434,253 | 5.69 |
| JAPON | 21,000 | 120,038 | 5.72 |
| <u>TOTAL</u> | 337,300 | 2 146,844 | 6.34 |
| 1966 | | | |
| ESTADOS UNIDOS | 121,995 | 856,232 | 7.01 |
| REINO UNIDO | 53,128 | 310,396 | 5.84 |
| ITALIA | 10,000 | 47,344 | 4.73 |
| SUECIA | 89,994 | 494,832 | 5.50 |
| JAPON | 50,116 | 280,295 | 5.59 |
| <u>TOTAL</u> | 325,233 | 1 989,089 | |
| 1967 | | | |
| CANADA | 11,976 | 66,059 | 5.52 |
| ESTADOS UNIDOS | 38,082 | 232,661 | 6.10 |
| REINO UNIDO | 155,000 | 872,188 | 5.63 |
| SUECIA | 77,200 | 421,874 | 5.46 |
| JAPON | 111,972 | 636,651 | 5.69 |
| <u>TOTAL</u> | 394,230 | 2 229,033 | 5.66 |
| 1968 | | | |
| CANADA | 107,499 | 597,561 | 5.56 |
| REINO UNIDO | 142,128 | 706,564 | 4.99 |
| ITALIA | 10,220 | 53,625 | 5.25 |
| PAISES BAJOS | 26,098 | 109,938 | 4.21 |
| SUECIA | 91,080 | 483,487 | |
| NOPIA | 6 | 37 | |
| JAPON | 220,820 | 1 076,805 | |
| <u>TOTAL</u> | 597,761 | 3 030,017 | |

TONELADAS 1000

500

450

400

350

300

65

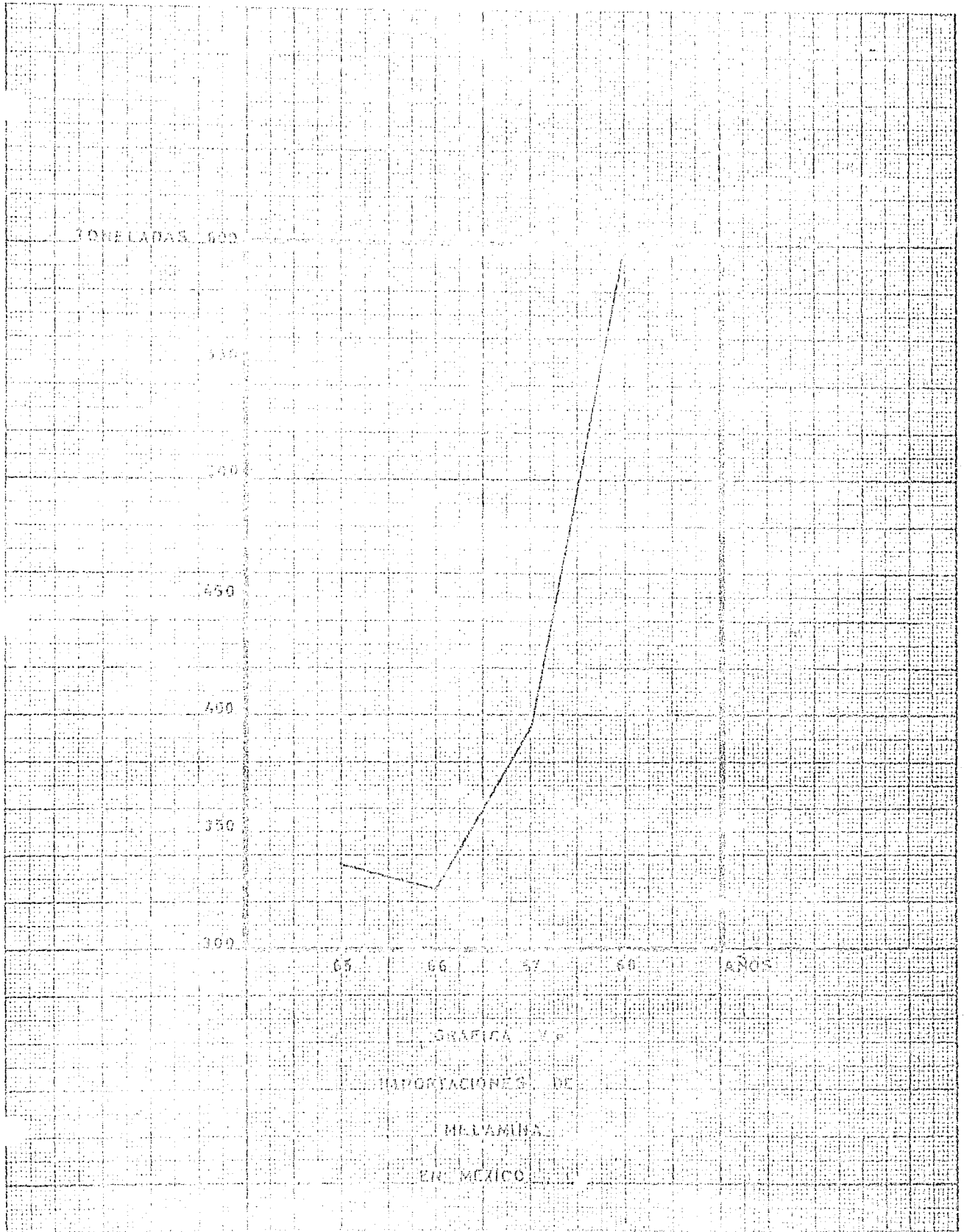
66

67

68

AÑOS

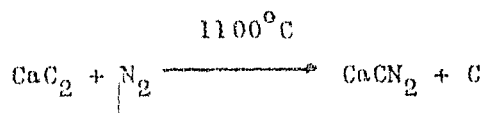
GRÁFICA DE
IMPORTACIONES DE
MELAMINA
EN MÉXICO



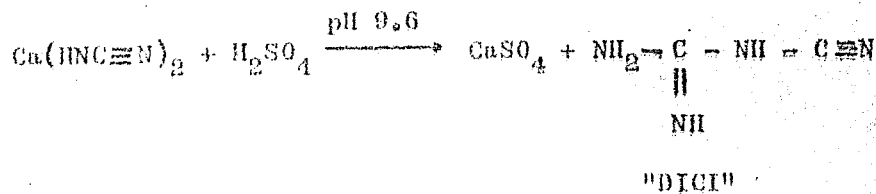
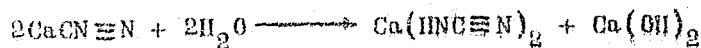
5) CIANAMIDA DE CALCIO NECESSARIA PARA PRODUCIR LA MELAMINA DE IMPORTACION.

a) Reacción (79)

La melamina se obtiene comercialmente a partir de carburo de calcio preparando la cianamida de calcio, como se observa en la reacción siguiente:



La cianamida de calcio se extrae con agua para formar la sal ácido y cal, que se separa por filtración. La disolución de cianamida de calcio se ajusta a un pH de 9.6 con ácido sulfúrico y se calienta a 75°C; a medida que la reacción adelanta, se va añadiendo ácido sulfúrico para mantener el pH a 9.6. Cuando la reacción ha terminado, se separa por filtración el sulfato de calcio precipitado y se enfría el filtrado para precipitar la dicianamida que puede recristalizarse del agua si se desea una gran pureza. Si no se desea la conversión a melamina, es preferible secar la "DICI" al vacío.

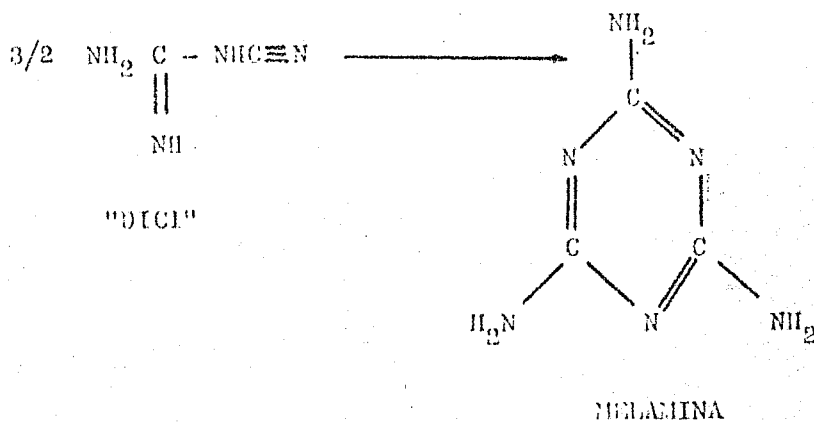


Para convertir la "DICI" en melamina, deben tomarse las medidas necesarias para eliminar el calor de reacción, 206 kcal/kg de melamina. Esto se consigue efectuando la reacción lentamente a temperatura moderada

y en disolución alcohólica, por ejemplo, isopropanol a 175-232°C. El alcohol disuelve la melamina o la mantiene en suspensión agitable, de la cual puede eliminarse el calor directamente o por reflujo.

Se añade un exceso de amoníaco para evitar la desaminación de la melamina a productos irreversibles, comportamiento que tiene lugar rápidamente por encima de 200°C.

Otro método para la eliminación del calor implica la carga de un exceso de amoníaco que se deja escapar a medida que la reacción avanza, eliminan de esta forma el calor de reacción como calor sensible.



b) Rendimiento:

Por cada mol de melamina producida se necesitan 3 moles de cianida de calcio.

PESO MOLECULAR DE LA CIANAMIDA DE CALCIO

Ca = 40

C = 12

2N = 28

P.M. 80

PESO MOLECULAR DE LA MELAMINA

3C = 36

6N = 84

6H = 6

P.M. 126

Kilogramos de cianamida \longrightarrow (3) (80) = 240 kg \longrightarrow 1.9 kg

Kilogramos de melamina \longrightarrow (1) (126) = 126 kg \longrightarrow 1 kg

Para un 100% de rendimiento se necesitarán 1.9 kg de cianamida de calcio para producir 1 kg de melamina.

Para nuestros cálculos consideraremos un rendimiento de 80% por lo que se necesitarán 2.375 kg de cianamida de calcio para producir 1 kg de melamina.

6) PROYECCION AL FUTURO.

Los datos siguientes se tomaron de la tesis profesional "Estudio Técnico Económico para la Fabricación de Melamina en México" de Ricardo -- Montes de Oca Gutiérrez. U. I. A. 1969 (65)

TAHLA V - 5

| A Ñ O S | CONSUMO APARENTE DE RESINAS T O N S | EQUIVALENTE MELAMINA TONS | IMPORTACIONES MELAMINA T O N S | VARIACION CON RESPECTO AL AÑO ANTERIOR |
|---------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|
| 1963 | 410 | 199 | 200 | --- |
| 1964 | 452 | 219 | 191 | 10 % |
| 1965 | 527 | 255 | 226 | 16 % |
| 1966 | 728 | 353 | 318 | 38 % |
| 1967 | 910 | 441 | 404 | 26 % |

El promedio de crecimiento conforme a la variación de resina, -- ocurrida entre 1963 y 1967 es de 23%.

Por lo tanto, proyectando con este valor obtenido hasta 1970 y de ahí en adelante con un 15%, que es una proyección conservadora para este tipo de resinas, se obtienen los siguientes resultados:

TABLA V - 6

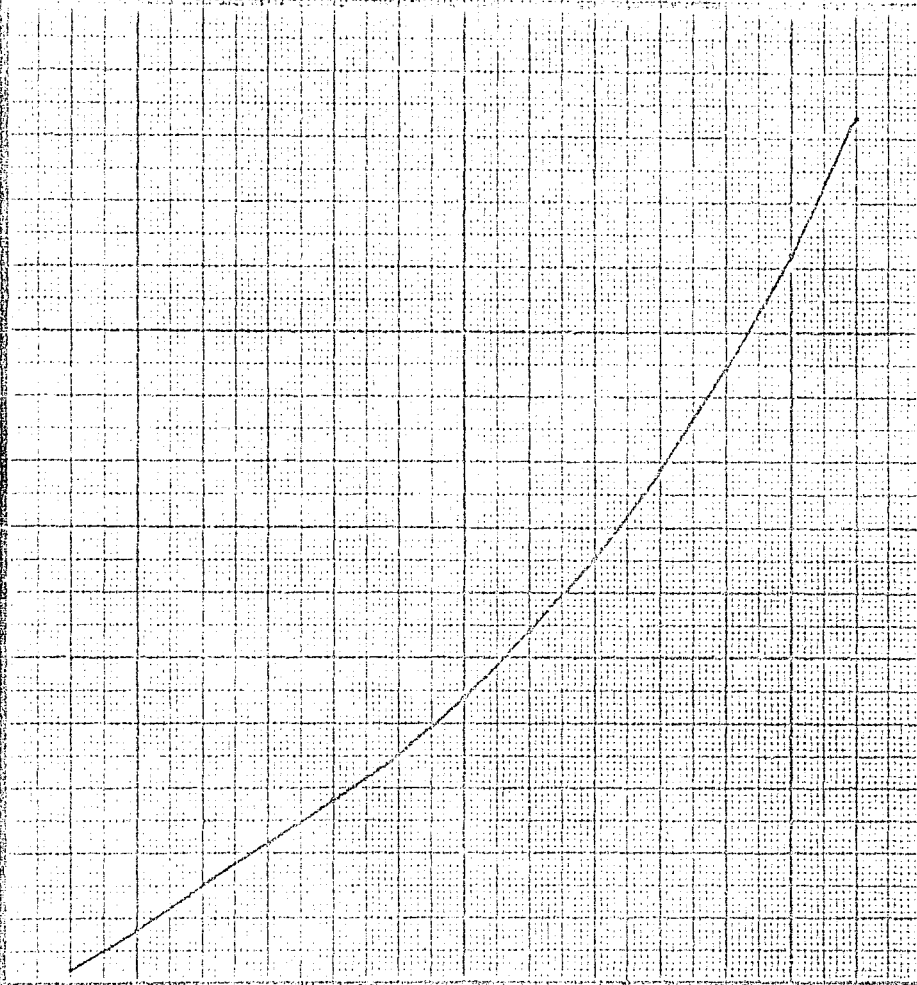
| A Ñ O S | TONS. DE MELAMINA | VALOR H.N. |
|---------|-------------------|---------------|
| 1968 | 538 | 2,600,000.00 |
| 1969 | 660 | 3,300,000.00 |
| 1970 | 800 | 4,000,000.00 |
| 1971 | 930 | 4,650,000.00 |
| 1972 | 1030 | 5,300,000.00 |
| 1973 | 1200 | 6,000,000.00 |
| 1974 | 1330 | 6,900,000.00 |
| 1975 | 1580 | 7,900,000.00 |
| 1976 | 1800 | 9,000,000.00 |
| 1977 | 2070 | 10,350,000.00 |
| 1978 | 2380 | 11,900,000.00 |
| 1979 | 2740 | 13,700,000.00 |
| 1980 | 3160 | 15,800,000.00 |

Estos datos se encuentran en la gráfica V - f por lo que el equi-
valente en cantidad de calcio es el siguiente:

TONELADAS
DE
MELAMINA

3000
2500
2000
1500
1000
500

60 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 AÑOS



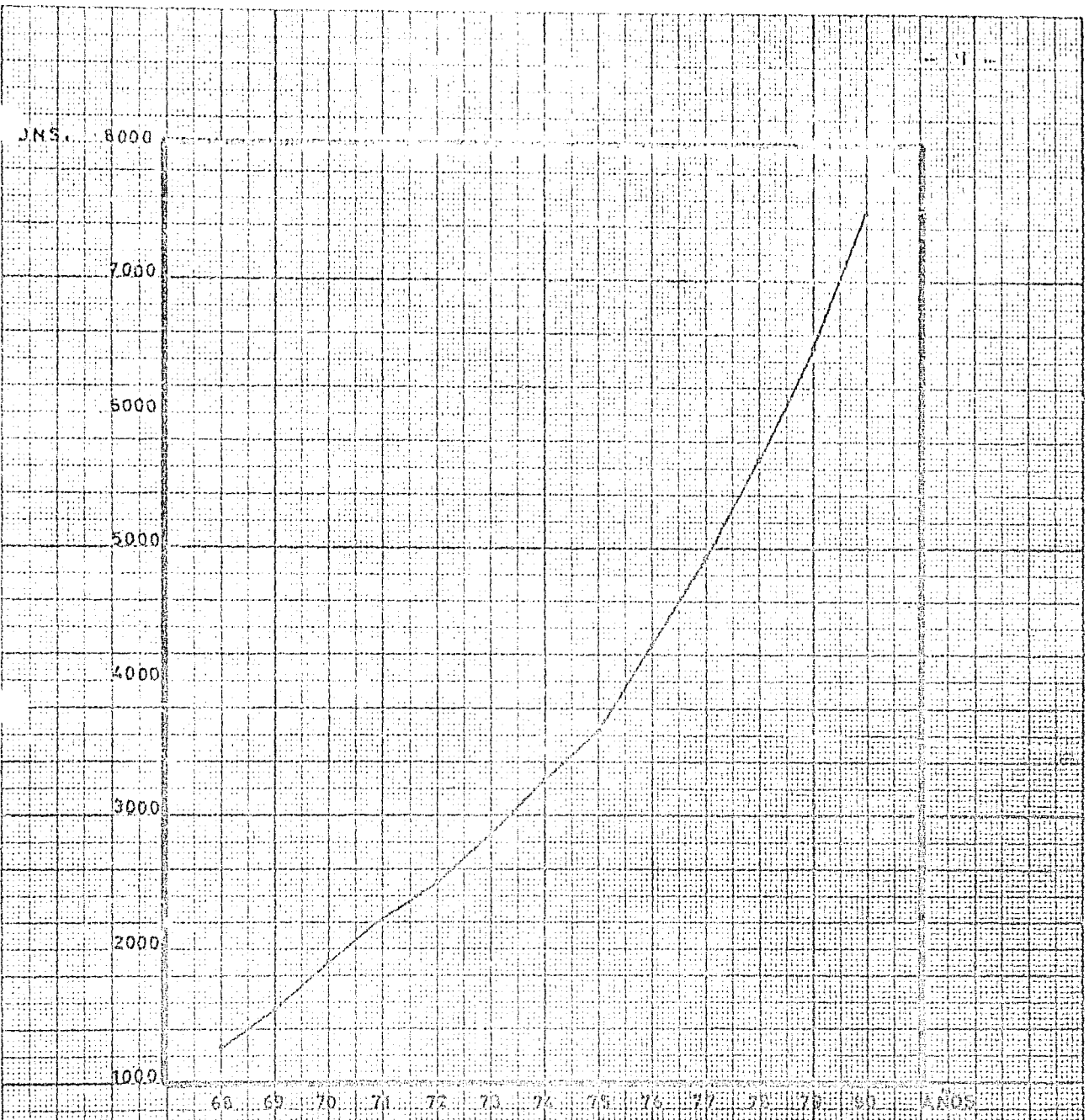
GRAFICA VI

PROYECCION DEL CONSUMO DE MELAMINA EN
MEXICO

GRÁFICA V - 7

| A Ñ O S | EQUIVALENTES DE CIANAMIDA EN CASHEU. T O N S POR HECTÁREO DE TIERRA |
|---------|---|
| 1968 | 1276 |
| 1969 | 1568 |
| 1970 | 1900 |
| 1971 | 2209 |
| 1972 | 2518 |
| 1973 | 2850 |
| 1974 | 3278 |
| 1975 | 3653 |
| 1976 | 4275 |
| 1977 | 4925 |
| 1978 | 5645 |
| 1979 | 6500 |
| 1980 | 7500 |

Estos datos se encuentran en la gráfica V - 8.



GRAFICA N.º 1
CIANAMIDA DE CALCIO NECESARIA PARA LA PRODUCCION
DE MELARINA

7) REQUERIMIENTOS DE MANO DE OBRA, MATERIALES Y ENERGIA. (73)

Las necesidades varían de planta a planta, dependiendo del proceso y del grado de automatización empleados. Cantidades muy aproximadas por tonelada de nitrógeno fijado en cianamida de calcio cruda incluyendo necesidades para la producción de óxido de calcio y de carburo de calcio en la planta son las siguientes:

TABLA V - 8

| | |
|---------------------------|-------------------|
| MANO DE OBRA OPERADORES: | 6-16 HORAS HOMBRE |
| CAL | 5.2 TONELADAS |
| COQUE | 2 TONELADAS |
| CARBON, | |
| (DE LA PRODUCCION DE CaO) | 1 TONELADAS |
| NITROGENO GAS | 1.3-2 TONELADAS |
| ELECTRICIDAD | 9,600 KW - HORA |

CONCLUSION

Se calcula que para 1975-80 el consumo nacional de melamina -
justifica la producción en México de cianamida de calcio y su transfer--
mación posterior a melamina utilizando los excedentes de energía eléctrica
ca que se producirán en el sureste mexicano.

BIBLIOGRAFIA

LISTA COMPLETA DE REFERENCIAS.

- 1 - Abe Yasuhiko.
La reacción entre nitrógeno gaseoso y carburo de calcio en polvo.
Rev. Phys. Chem. Japan 29, 63-72 (1960)
C. A. 55, 25,571h (1961)

- 2 - Abe Yasuhiko.
Reacción de Nitrogenación de CaC_2 granulado.
Rev. Phys. Chem. Japan 30, 45-52 (1960)
C. A. 56, 2922 a, c y d (1962)

- 3 - Andreev B. Ya., Pavlova L.Z., Pavlov A.M. y Fedyakova K.G.
Preparación de CaCN_2 blanca.
Tr. Khim. Teknol. (1967) (1), 185-6.
C. A. 68, 106473 a, (1968)

- 4 - Anónimo.
Control de Producción de CaC_2 , CaCN_2 , cianuro negro, dicianamida,
melamina y ferrocianuro de calcio.
Analit. Kontrol Proizv. Azotu. Prom. No. 13 159 pp (1962)
C. A. 65, 6779c, (1966)

- 5 - Anuario Estadístico.
Nitrogenous Fertilizers.
O. N. U. (1968) Tabla 120, pág 280

- 6 - Aono Takeo.
Problemas recientes en la manufactura de CaCN_2 .
J. Electrochem. Soc. Japan 20, 49-52 (1952)
C. A. 48, 14077a, (1954)

- 7 - Association of Official Agricultural Chemists
Methods of Analysis.
C. A. 65, 8397a y 8398a, (1963)

- 8 - Atwell Harold V.
Proceso Orléano para la manufactura de CaCN_2 y CaC_2 .
U. S. 3,017,244 enero 16, (1962)
C. A. 57, 13411f, (1962)

- 9 - Badische Anilin & Soda Fabrik
Cianamida de calcio
Brit. 633,186 febrero 25, (1963)
C. A. 46, 9643g, (1954)

- 10- Beckert Boost Erich H. y Bartsch Heinrich.
Cianamida de calcio blanca.
GER. 1,024,494 febrero 20, (1953)
C. A. 51, 9229b, (1960)

- 11- Beckert Boost Erich H.
Cianamida de Calcio Blanca.
GER. 1,044,788 noviembre 27, (1958)
C. A. 51, 25632d, (1960)

- 12- Blasziak Eugeniusz y Haba Alfred.
Efecto de la fase líquida en un lecho fluidizado, en la nitrógenación de CaC_2 .
Chem. Silesowana Ser.B 2(2), 231-7 (1965)
C. A. 63, 12709b, (1965)

- 13- Dasoyan L. y Griгорян Kh.
Síntesis de CaCN_2 a partir de amoníaco, gasolina y piedra caliza.
Proc. Armenii Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR. Tekhn. Ekon. Byul. 6 (9), 58-60.
(1963)
C. A. 60, 10243c, (1964)

- 14- Dedman A.J. y Owen A.J.
Síntesis de CaCN_2 .
Trans. Faraday Soc. 58, 2027-35 (1962)
C. A. 58, 8621c, (1963)
- 15- Dedman A.J., Jeacock G.J. y Owen A.J.
Síntesis de CaCN_2 .
Trans. Faraday Soc. 59, (491), 2594-605 (1963)
C. A. 60, 1310b, (1964)
- 16- Dieringer Anton.
Cianamida de Calcio.
GER. 811,346 agosto 20, (1951)
C. A. 47, 10816d, (1953)
- 17- Dupuy Henry.
Cianamida de Calcio.
Fr. 893,461 abril 24, (1945)
C. A. 47, 5646g, (1953)
- 18- Egikyan M.S. y Dasoyan L.A.
Producción de CaCN_2 en lecho fluidizado de caliza.
Armenyansk Khim. Zh. 4 53-8 (1966)
C. A. 65, 19708a, (1966)
- 19- Feldmann Klaus, Rabovsky Hans y Reuter Konrad.
Fabricación de gránulos de Cianamida de Calcio.
GER. 1,146,860 abril 11, (1963)
C. A. 59, 244g, (1963)
- 20- Fellner and Ziegler G.m.b.H. y Sueddeutsche Kalkstickstoff-Werke.
Horno Rotatorio.
Belg. 632,922 octubre 21, (1963)
C. A. 61, 938a, (1964)

- 21- Fisher Thomas, Kronacher Hermann y Kaess Franz.
Cianamida de Calcio.
U. S. 2,833,379 junio 10, (1958)
C. A. 53, 2553c, (1959)
- 22- Fisher Thomas, Kronacher Hermann y Kaess Franz.
Manufactura continua de CaCN_2 a partir de CaC_2 en polvo y nitrógeno.
GER. 972,013 mayo 24, (1959)
C. A. 55, 11779b, (1961)
- 23- Gall Jean y Schwob Ivan.
Cianamida de Calcio.
Fr. 1,005,547 abril 11, (1952)
C. A. 51, 8391a, (1957)
- 24- Gold'berg N.A. y Znamenskiy Yu. D.
Cinética de la nitración y la composición granulométrica del CaC_2 .
Doklady Akad. Nauk. SSSR 110, 1048-51 (1956)
C. A. 52, 4293b, (1958)
- 25- Gold'berg N.A. y Znamenskiy Yu. D.
Cinética de la nitración de carburo de calcio.
Doklady Akad. Nauk. SSSR 120, 148-50 (1958)
C. A. 53, 10922b, (1959)
- 26- Gold'berg N.A. y Znamenskiy Yu. D.
Cinética y Mecanismo de la reacción de Nitrogenación de carburo de calcio.
Zh. Fiz. Khim. 36, 2748-51, (1962)
C. A. 58, 7407c, (1963)
- 27- Hamprucht Günther y Gettert Hans.
Cianamida de Calcio.
GER. 965,992 julio 4, (1957)
C. A. 53, 22783h, (1959)

- 28- Hoeger Herwing y Kronacher Hermann.
Cianamida de Calcio Blanca.
GER. 1,203,410 diciembre 9, (1965)
C. A. 61, 6153a, (1966)
- 29- Ibáñez Kheverrfa Alberto.
Una nueva fábrica española para CaCN_2 .
Rev. Ind. y Fabril (Madrid) 6, 563-74 (1961)
C. A. 46, 2761c, (1952)
- 30- Inoue Yoshiki y Nishimoto Akiyoshi.
Algunas reacciones concernientes con el CaC_2 .
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 55, 698-700 (1952)
C. A. 48, 7407f, (1954)
- 31- Inoue Yoshiki y Kanaji Yukio.
Reacciones de carburo de calcio.
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 56, 524-26 (1953)
C. A. 46, 11392g, (1954)
- 32- Kaess Franz, Fistic Thomas, Gotzinger Franz y Kronacher Hermann.
GER. 917,543 abril 25, (1955)
Cianamida de Calcio.
C. A. 52, 10519h, (1958)
- 33- Kaess Franz, Kronacher Hermann, Hoeger Herwing y Dichtl Walter.
Cianamida de Calcio Blanca.
Brit. 814,534 junio 10, (1959)
C. A. 53, 22733i, (1959)
- 34- Kaess Franz, Kronacher Hermann, Hoeger Herwing y Dichtl Walter.
Cianamida de Calcio Blanca.
U. S. 2,940,827 junio 14, (1960)
C. A. 51, 21676c, (1960)

- 35- Kaess Franz, Hoeger Herwing y Kronacher Hermann.
Cianamida de Calcio Blanca.
GER. 1,018,034 octubre 24, (1957)
C. A. 54, 8005d, (1960)
- 36- Kaess Franz, Kronacher Hermann y Beckert Boost Erich H.
Hornos para la manufactura de CaCN_2 Blanca.
Brit. 791,877 marzo 12, (1958)
- 37- Kaess Franz, y Hoeger Herwing.
Cianamida de Calcio Blanca.
GER. 1,014,535 agosto 29, (1957)
C. A. 54, 8005b, (1960)
- 38- Kaess Franz, Kronacher Hermann y Hoeger Herwing.
Cianamida de Calcio Blanca.
GER. 1,034,160 julio 17, (1958)
C. A. 54, 16762i, (1960)
- 39- Kaess Franz, Kronacher Hermann y Weber Peter.
Horno para fabricar CaCN_2
GER. 1,148,986 mayo 22, (1963)
C. A. 59, 4819c, (1963)
- 40- Kaess Franz.
Progresos en la manufactura de CaCN_2 .
Chem. Ing. Tech. 31, 80 (1959)
C. A. 53, 8553i, (1959)
- 41- Kaess Franz y Kronacher Hermann.
Horno Rotatorio para la manufactura de CaCN_2 .
U. S. 3,235,340 febrero 15, (1966)
C. A. 64, 13304h, (1966)

- 42- Kato Masaji y Kusunoki Masaji.
Aparatos para la preparaci3n continua y autom1tica de CaCN_2 .
Japan 431 (152) febrero 13
C. A. 47, 53161, (1953)
- 43- Rustens N.L. y McBurney W.G.
Cianamida de Calcio.
Ind. Eng. Chem. 43, 1020-1033 (1951)
C. A. 45, 8725g, (1951)
- 44- Kazaryan P.H.
Cianamida de Calcio.
U.S.S.R. 149,764 septiembre 14, (1962)
C. A. 59, 454d, (1963)
- 45- Koppers Heinrich.
Cianamida de Calcio.
Brit. 690,949 abril 29, (1953)
C. A. 47, 10316d, (1953)
- 46- Koppers Heinrich.
Cianamida de Calcio.
Brit. 730,298 mayo 8, (1955)
C. A. 49, 15190d, (1955)
- 47- Luckerath Franz.
Cianamida de Calcio.
GER. 911,607, junio 28, (1954)
C. A. 52, 10510j, (1953)
- 48- Merk Index.
An Encyclopedia of Chemicals and Drugs.
Eighth Edition (1968)

- 49- Mineura Yuji y Kudo Zenzuke.
Cianuro de Calcio.
Japan 123 (1955) enero 27
C. A. 50, 12415d, (1956)
- 50- Mineura Yuji, Nakajima Tsuneco y Matsumoto Yoshihiro.
Cianuro de Calcio.
Japan 3914 (1955) junio 9
C. A. 51, 17119c, (1957)
- 51- Mineura Yuji.
Reacción por Suspensión Sólida.
Japan 3913 (1955) mayo 28
C. A. 51, 14219c, (1957)
- 52- Mineura Yuji, Kudo Zenzuke, Shirakawa Kosho y Sato Isao.
Cianuro de Calcio Crudo.
Brit. 771,316 marzo 27, (1957)
C. A. 51, 116781, (1957)
- 53- Mineura Yuji.
Cianuro de Calcio.
Japan 1577 (1955) marzo 9
C. A. 51, 1557i, (1957)
- 54- Mineura Yuji y Seki Noboru.
Nitrogenación de CaC_2 .
Denki Kagaku 30, (1), 24-30, (1962)
C. A. 62, 14205c, (1965)
- 55- Mineura Yuji, Nakajima Tsuneco y Sannomiya Yoshisuke.
Fenómeno de nitrogenación de partículas de carburo de calcio causado
por vibración mecánica.
Denki Kagaku 29 (7), 486-92 (1961)
C. A. 62, 10100c, (1965)

56- Minoura Yuji.

Nitrogenación de Partículas de Carburo de Calcio en Hornos Fluidizados.

Denki Kagaku 29 (9), 627-31 (1961)

C. A. 62, 1144d y e, (1965)

57- Minoura Yuji, Sato Isao, Nakajima Tsuneo y Sannomiya Yoshisuke.

Estudio de la nitrogenación de Carburo de Calcio por medio de un Termobalanca.

Denki Kagaku 29 (6), 490-9 (1961)

C. A. 62, 4658h y 4659a, (1965)

58- Minoura Yuji, Nakajima Tsuneo y Sannomiya Toshisuke.

Estudio de la Nitrogenación de Partículas de Carburo de Calcio por medio de Micrograffa.

Denki Kagaku 29 (5), 317-29 (1961)

C. A. 62, 4659a, (1965)

59- Minoura Yuji.

Nitrogenación de Partículas de Carburo de Calcio.

Denki Kagaku 29 (12), 862-7 (1961)

C. A. 62, 1420d, (1965)

60- Minoura Yuji y Matsumoto Yoshihiro.

Nitrogenación de CaC_2 .

Denki Kagaku 30 (2), 98-104 (1962)

C. A. 63, 5271 e, f, g. (1965)

61- Minoura Yuji, Shirakawa Kosho y Sakai Masachika.

Nitrogenación de partículas de Carburo en un horno rotatorio.

Denki Kagaku 29 (3), 531-4, (1961)

C. A. 62, 369e, (1965)

62- Minoura Yuji, Seki Noboru y Uchiyama Yuji.

Cianamida de Calcio Blanca.

Brit. 737,520 septiembre 23, (1955)

C. A. 50, 7410h, (1956)

- 63- Hinecura Yuji y Seki Noboru.
Aparatos para la manufactura de CaCN_2 a partir de CaC_2 y N_2 .
Japan 7863 (151) noviembre 29
C. A. 50, 8979g, (1956)
- 64- Montanari Giuseppe.
Producción de CaCN_2 y celdas de nitrogenación.
Ital. 635,445 marzo 11, (1965)
C. A. 65, 8403 h, (1966)
- 65- Montes de Oca Ricardo.
Tesis.- Estudio Técnico Económico para la producción de melamina en México.
U. I. A. (1969)
- 66- Murai Sensuke y Naito Tsuneji.
Hornos continuos para la manufactura de CaCN_2 .
Japan 3915 (155) junio 9
C. A. 51, 17118g, (1957)
- 67- Nabiev M.N. y Ibadullaev R.N.
Nitrogenación de Carburo de Calcio.
Doklady Akad. UZSSR 21, (1) 23-31 (1964)
C. A. 61, 5227c, (1964)
- 68- Nagai Shoichiro, Kanazawa Takafumi y Ishida Hiroshi.
Influencia de los minerales de K en la nitrogenación del carburo de calcio.
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 54, 615-17 (1951)
C. A. 47, 7170g (1953)
- 69- Nagai Shoichiro, Kanazawa Takafumi y Ishida Hiroshi.
Influencia de los minerales de K en la nitrogenación del CaC_2 .
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 55, 431-3 (1952)
C. A. 46, 9025c, (1954)

- 70- Nagai Shoichiro, Kanazawa Takafumi y Ishida Hiroshi.
Influencia de los minerales de K en la nitrógenación del CaC_2 .
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 56, 241-2 (1953)
C. A. 48, 11013d, (1954)
- 71- Nagai Shoichiro y Yamaguchi Goro.
Síntesis de CaCN_2 a partir de carbonato de calcio y amoníaco.
J. Soc. Chem. Ind. Japan 44 Supl. 286-7 (1941)
C. A. 41, 8067c, (1950)
- 72- Ornhjela Runar.
Algunas experiencias en la producción doméstica de CaCN_2 .
Tek. Fören i Finland Förh 71, 73-81 (1951)
C. A. 45, 9398f, (1951)
- 73- Othmer Kirk.
Cianuridos.
Encyclopedia of Chemical Technology 4, 100-110, 6, 553-559 (1965)
C. A. 65, 8397h y 8398a, (1966)
- 74- Owen A. J.
Síntesis de CaCN_2 .
Trans. Faraday Soc. 57, 670-7 (1961)
C. A. 55, 29150b, (1961)
- 75- Pavlov A. M., Sokolov N. A., Fedyakova K. G. y Shushunov V. A.
Condiciones para la preparación de CaCN_2 puro.
Zh. Prikl. Khim. 37 (10), 2140-5 (1964)
C. A. 61, 15695b, (1964)
- 76- Picard Jean P., y Blain Marcel.
Cianamida de Calcio.
U. S. 3,173,755 marzo 16, (1965)
C. A. 62, 14219 a, (1965)

- 77- Finck L. A.
Determinación de CaCN_2 .
Ind. Eng. Chem. 17, 459-460 (1925)
C. A. 65, 8397h y 83f8a, (1960)
- 78- Pring John N.
Cianamida de Calcio.
Brit. 672,572 mayo 21, (1952)
C. A. 46, 11602g, (1952)
- 79- Riegel
Química Industrial.
Ediciones Grijalba S. A.
México D. F. (1964)
- 80- Ritter F. y Krause J.
Hornos continuos para producir CaCN_2 .
Chemische Technologie 2, 269-311 (1959)
C. A. 65, 8397h y 8398a, (1966)
- 81- Ruesga Laurentino.
Nueva Fábrica de CaCN_2 en Matamorquera.
Dyna 26, 243-53 (1951)
C. A. 46, 6338i, (1952)
- 82- Sauchelli Vincent.
Fertilizer Nitrogen its Chemistry and Technology.
American Chemical Society. Monograph 161.
Reinhold Publishing Co.
- 83- Shaus Orland O.
Cianamidas Metálicas.
U. S. 3,039,848 junio 19, (1962)
C. A. 57, 13411e, (1962)

- 84- Shushunov V. A. y Pavlov A. H.
Síntesis de Cianamidas de K, Na y Ca.
Zhur Priklad Khim. 28, 98-100, J. Appl. Chem. (USSR) 28, 87-9 (1955)
C. A. 49, 10779c, (1955)
- 85- Sigov S. A., Leikin Z.M. y Daichi R. I.
Termodinámica de varios procesos de producción de CaCN_2 por métodos -
sin carburo.
Uzbeksk Khim. Zh. 7 (2), 25-34 (1963)
C. A. 59, 3366h, (1963)
- 86- Sigov S. A., Leikin Z. M. y Daichi R. I.
Producción de CaCN_2 por método sin carburo.
Uzbeksk Khim. Zh. 8 (2), 73-8 (1964)
C. A. 61, 7976e, (1964)
- 87- Sigov S. A., Leikin Z. M., Yakurov Sh. A., Daichi R. I. y Terekhin E.L.
Uzb. Khim Zh 11 (4), 10-11 (1967)
Síntesis de CaCN_2 a partir de caliza por un método sin carburo.
C. A. 68, 14555a, (1968)
- 88- Soetaert Gustave.
Cianamida de Calcio.
Brit. 772,518 abril 17, (1957)
C. A. 51, 11673h, (1957)
- 89- Stoll Wolfgang.
Cianamida de Calcio.
Austrian 178,682 mayo 25, (1954)
C. A. 48, 9027d, (1954)
- 90- Sddeutsche Kalkstickstoff-Werke.
Cianamidas de Oxidos Metálicos Alcalinos.
Brit. 701,162 diciembre 16, (1953)
C. A. 48, 7859e, (1954)

91- Vaeser Bruno.

The Atmospheric Nitrogen Industry.

Vol I y II Philadelphia.

P. Blakiston's Son & Co. (1926)

92- Walter A. Henry.

Cianamida de Calcio.

U. S. 2,632,687 marzo 24, (1953)

C. A. 47, 6101d, (1953)

93- Yamanaka Yoshio.

Cianamida de Calcio.

Japan 24,860 ('63) noviembre 22

C. A. 60, 11651h, (1964)