

208397



PATENTE
DE
INVENCION

208397

por "PROCEDIMIENTO CON SU CORRESPONDIENTE DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE UREA", a favor de la firma italiana, MONTAGATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de MILAN (Italia).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a la síntesis de urea, partiendo de anhídrido carbónico y de amoníaco.

- Es sabido que la reacción entre anhídrido carbónico y amoníaco, no es cuantitativa, y si la concentración de urea ha alcanzado un determinado valor que depende de presión y temperatura, se detiene la reacción.
- 5.

- La operación se efectúa, comprimiendo separadamente el amoníaco y el anhídrido carbónico en un autoclave mantenido a una temperatura superior a 150°C. y a una presión de alrededor de 160 atmósferas o más; sin embargo, sólo el 40 por ciento de los dos reactivos se convierte en urea y el resto queda bajo forma de carbamato.
- 10.

- De ordinario se recuperan los compuestos de partida que no han entrado en reacción destilándoles del líquido descargado del autoclave de síntesis de la urea y absorbiendo el amoníaco gaseoso en ácido sulfúrico formando sulfato amónico/
- 15.



208397

que el anhídrido carbónico gaseoso es recomprimido en el autoclave de la urea. Este procedimiento no ofrece dificultades de realización, pero limita mucho la posibilidad de producción de urea para una instalación determinada. En efecto, la recuperación de los gases residuales correspondientes a la producción de 10 toneladas de urea, exige la producción contemporánea de aproximadamente 35 toneladas de sulfato amónico.

5.

Ya han sido propuestos numerosos procedimientos para transformar en urea, asimismo, los gases que no han reaccionado en el autoclave.

10.

La recompresión del carbamato en estado gaseoso ($2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) ofrece considerables dificultades técnicas, ya que se debe mantener los cilindros del compresor y los conductos relativos a una temperatura suficientemente elevada para impedir la condensación de la sal.

15.

La mezcla de amoníaco y anhídrido carbónico es extremadamente corrosiva a temperaturas elevadas y, por lo tanto, el mantenimiento de los compresores destinados para recomprimir el carbamato en el autoclave, resulta excesivamente costoso; además, este método exige un importante consumo de energía.

20.

Se ha procurado eliminar los inconvenientes arriba indicados, llevando a cabo la condensación del carbamato bajo la forma de una suspensión de partículas sólidas en un líquido inerte o en amoníaco líquido, e introduciendo la suspensión así obtenida en el autoclave, mediante una bomba conveniente. No obstante, la realización de estos procedimientos también ofrece dificultades más que ordinarias desde el punto de vista del funcionamiento de las instalaciones, debido a la formación de incrustaciones de la sal en las paredes de los refrigerantes, o porque no es fácil asegurar un funcionamiento regular de las bombas que deben compr

25.

30.



208397

mir a 200 atmósferas un líquido conteniendo partículas sólidas en suspensión, etc.

El presente invento elimina las dificultades técnicas arriba reseñadas, proponiéndose efectuar la condensación del

5. carbamato a una temperatura bastante alta, para obtener las sales $\text{NH}_3\text{-CO}_2$, solamente en fase líquida, la cual puede hacerse retornar fácilmente, mediante bomba, al autoclave, para la síntesis de la urea. La temperatura de fusión del carbamato puro es de 153°C ., pero en presencia de un exceso de amoníaco se reduce la
10. temperatura de fusión a 110°C ., ligada a una presión de alrededor de 70 atmósferas.

En la práctica la presión resulta incluso más baja, debido a la presencia de una cantidad limitada de agua que destila, juntamente con el carbamato, del líquido que proviene del autoclave de síntesis de urea. Se ha encontrado, en efecto, que si

15. la mezcla antes mencionada contiene 3% de agua, la temperatura de cristalización de la sal es reducida a 90°C ., con una presión correspondiente de aproximadamente 45 atmósferas. Aumentando el porcentaje de agua a un 10 por ciento, la temperatura es reducida a 80°C . y la presión correspondiente a 30 atmósferas. Mientras

20. que la formación del carbamato en estado sólido es muy lenta y exige grandes superficies de intercambio de calor para eliminar el calor latente, la condensación del carbamato en estado líquido, en cambio, es facilitada mucho por el aumento de la presión,

25. pudiendo efectuarse con aparatos de dimensiones considerablemente reducidas.

Procediendo conforme al presente invento, la condensación de los componentes gaseosos del carbamato en un exceso de amoníaco líquido y una limitada cantidad de agua, por un enfriamiento indirecto moderado, prácticamente sin aumentar o disminuir la presión,

30.

208397



se logran los siguientes resultados favorables:

- 1ª) Mientras que la temperatura de condensación es mantenida entre 60 a 90°C., la presión autógena es reducida a una cifra razonable (de 20 a 45 atm.)
5. 2ª) Condensación fácil mediante un condensador pequeño, puesto que a la temperatura operatoria el calor latente de condensación es pequeño.
10. 3ª). La temperatura operatoria es elevada lo bastante para evitar la formación de incrustaciones en las paredes o la formación de un carbamato sólido suspendido en la fase líquida, o la obstrucción de las válvulas, o de las bombas, o de los tubos, causando paradas, erosiones y otras perturbaciones.
15. 4ª) El campo de operación entre las temperaturas más altas y las presiones más bajas admisibles (donde comienzan las perturbaciones de evaporación), y las temperaturas más bajas admisibles y las presiones más altas correspondientes (donde existe la probabilidad de una condensación, asimismo, de un carbamato sólido), de este modo ha quedado extendido, garantizando la condición necesaria para una marcha fácil y eficiente de todo el reciclado en la síntesis de la urea.
20. 5ª) Ninguna necesidad de instalar un compresor de los gases y economía general de consumo de energía.
25. 6ª) Economía de calorías al calentar de nuevo el carbamato líquido condensado a una temperatura más bien elevada antes de recomprimirlo en el autoclave.

El obstáculo principal para la condensación del carbamato a una presión de 45 atms. consiste en el hecho de que la descomposición del carbamato para separarlo del líquido procedente del autoclave de síntesis de urea, debe tener lugar a una temperatura

208397



elevada y, por lo tanto, con una descomposición parcial de la urea y una consiguiente disminución del rendimiento de la operación.

5. Se ha encontrado, no obstante, que la descomposición o degradación de la urea, puede ser reducida a valores despreciables, si la destilación bajo presión se efectúa en un tiempo muy breve, y esto puede lograrse de manera muy sencilla, sometiendo el líquido procedente del autoclave de síntesis de urea, a un calentamiento rápido y eficiente. El descenso de presión entre el autoclave y el condensador, permite dar al líquido una velocidad muy elevada en el aparato de intercambio térmico, aumentando la rapidez de transmisión del calor y, por consiguiente, llevando a cabo la destilación mediante un aparato de dimensiones modestas. Conforme al invento, el líquido procedente del autoclave (de síntesis de la urea), al cual son alimentados los reactivos CO_2 y NH_3 con un exceso de NH_3 y con una cantidad de agua que, en la práctica, podrá limitarse a menos de un 12 por ciento (de modo que haya menos de un 20 por ciento de agua en el autoclave) y en el cual se efectúa la reacción, es sometido a una rápida destilación a presión suficiente para permitir la condensación del carbamato destilado, en estado líquido (no hace falta compresión), para que sea posible hacer retornar, mediante bomba, el carbamato al autoclave, sin riesgo de una formación de compuestos de $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ sólidos. Dicha destilación debería efectuarse a una presión comprendida entre 20 - 45 atm. y a aproximadamente $130\text{-}140^\circ\text{C}$. Seguidamente el carbamato es condensado en estado líquido, poniéndolo en contacto con amoníaco líquido y agua, actuando como agentes condensadores, y con ayuda de un moderado enfriamiento indirecto.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El amoníaco líquido que puede, convenientemente, ser in-

208397



5. producido en esta fase del procedimiento, en exceso sobre el amoníaco libre que viene (juntamente con el amoníaco del carbamato) del líquido procedente del autoclave de síntesis de urea, debe ser alimentado seguidamente al autoclave de síntesis, juntamente con el líquido condensado. Esta cantidad de amoníaco, por lo tanto, representa todo o una parte del amoníaco líquido de integración ("make up") para la síntesis de la urea.

10. Constituye, asimismo, una de las finalidades del invento facilitar un procedimiento, por el cual amoníaco y anhídrido carbónico, conteniendo cantidades substanciales de gases inertes, puedan ser utilizados en un sistema de síntesis de urea. Los gases inertes, después de haber abandonado el condensador del carbamato, son eficazmente eliminados en esta fase particular del procedimiento, después de haber sido lavados con agua para recuperar su contenido de amoníaco y de anhídrido carbónico (libres o combinados).

15. El agua empleada como agente de condensación, según se ha mencionado arriba, es el agua de lavado de dichos gases inertes y debería ser la cantidad mínima requerida para recuperar el carbamato en ella contenido.

20. La condensación del carbamato se efectúa, sin compresión es decir, a una presión de 20 a 45 atm. y a una temperatura de 70° a 85°C; bajo estas condiciones, se obtiene un líquido de condensación completamente exento de partículas sólidas de carbamato, pudiendo tener en la práctica un contenido de agua inferior a un 25 por ciento, de preferencia menor de un 12 por ciento. El líquido condensado es reciclado, bajo presión y nuevo calentamiento en el autoclave de la urea.

25. Una realización del invento está representada a título de ejemplo, sin limitación en el dibujo adjunto. El líquido proce

30.



208397

dentedel autoclave -1- de síntesis de urea, es descargado por la válvula -2- a una presión entre 45 atm. y 20. atm. en el aparato de intercambio térmico o destilador a presión -13-. El calentamiento de este aparato es, convenientemente, regulado de modo que se obtiene una vaporización de la mayoría de anhídrido carbónico y de amoníaco que no han podido combinarse en urea en el autoclave. La solución que contiene la urea es recogida en el separador -3- y descargada por la válvula -4- para ser finalmente sometida a la cristalización que da la urea pura.

5.

10.

Los vapores de anhídrido carbónico y de amoníaco que se ha separado de la solución de urea en el separador -3- son recondensados en la cámara superior -5-. Para facilitar la condensación del carbamato, el amoníaco líquido de integración, o una parte de éste, requerido para la síntesis de la urea, es introducido en dicha cámara mediante la bomba -11-.

15.

El calor desprendido durante la condensación del carbamato es eliminado mediante el refrigerante indirecto -8-. La mezcla compuesta de carbamato, amoníaco y agua (mezcla en estado líquido), es reciclada en el autoclave -1-, mediante una bomba -10-, convenientemente calentada a una temperatura superior a la temperatura de cristalización del carbamato. La cantidad correspondiente de anhídrido carbónico de integración necesaria para la síntesis de la urea es introducida en el autoclave -1-, mediante la bomba -9-. Los gases inertes contenidos en el amoníaco de integración y en el anhídrido carbónico de integración, son descargados a la atmósfera mediante la válvula -7-. Para recuperar el carbamato contenido en dichos gases, son lavados estos últimos en la columna -6-, con una cantidad limitada de agua, introducida mediante la bomba -12-. Esta agua seguidamente es alimentada al condensador -5-, donde se mezcla la misma con el amoníaco y

20.

25.

30.



208397

el carbamato líquido.

El procedimiento del invento es ilustrado por el siguiente ejemplo.

E J E M P L O.

5. El autoclave de síntesis de la urea es puesto en funcionamiento a una presión de 160 atm. y a una temperatura de 170°C; con referencia al dibujo, es alimentado por las bombas -9- y -11-, así como por la bomba -10- (reciclado conteniendo una parte del amoníaco de integración). El líquido procedente del autoclave -1- tiene la composición siguiente (partes por ciento en peso):

15.	Urea	35.5
	NH ₃	30.8
	CO ₂	17.4
	H ₂ O	16.3
		<hr/>
		100.0

representando el agua, la que es formada por la reacción de síntesis, más una cantidad adicional.

20. Dicho líquido es descargado mediante una válvula -2-, a la presión de 25 atm. en el aparato de intercambio térmico -13-, donde es sometido a una destilación rápida bajo presión, a la misma presión, limitando el descenso de temperatura, manteniendo la temperatura a 130°C. El tiempo de destilación es de duración muy corta.

25. En el separador -3- se recoge una solución de urea que tiene la siguiente composición (partes en peso):

30.	Urea	35,5
	NH ₃	9,8
	CO ₂	7,7
	H ₂ O	14,3



y los gases que destilan son:

208397

NH ₃	21,0
CO ₂	9,7
H ₂ O	2,0

5. partes en peso. Estos gases son condensados a 70° C. en el condensador 5. Para recuperar el amoníaco y el anhídrico carbónico libres o combinados, contenidos en los gases inertes a eliminar, éstos son lavados en la columna -6- con 3,9 partes de agua; el agua de lavado seguidamente es añadida al líquido condensado en -5-.

10. El amoníaco líquido de integración necesario es de 30 partes en peso, de las cuales 10 partes son introducidas directamente en el autoclave como ya se ha dicho, mientras que 20 partes son inyectadas en el condensador -5- para facilitar la condensación del carbamato. El líquido, así obtenido, tiene la siguiente composición centesimal.

NH ₃	72,5
CO ₂	17,1
H ₂ O	<u>10,4</u>
	100,0

20. El líquido es mantenido a una temperatura por debajo de su temperatura de cristalización (a 70° C. con la presión de 25 atm) y, por lo tanto, puede ser fácilmente recomprimido en el autoclave -1-, mediante válvulas, tuberías y bombas moderadamente calentadas (10 en el dibujo).

25. Con el ciclo descrito, para producir 35,5 partes en peso de urea -que teóricamente exigen 20,2 partes de amoníaco y 26 partes de anhídrido carbónica- hacen falta, en este caso práctico, 30 partes de NH₃ y 33,7 partes de CO₂. Así es que el rendimiento de conversión es de 20,2 : 30 = 0,675 para el amoníaco, y

30.

208397



de 26 : $33,7 = 0.772$ para el anhídrido carbónico.

5. De este modo, la recuperación de los gases residuales correspondientes a la producción de 10 toneladas de urea, requiere, en este caso, la producción contemporánea solamente de 11 toneladas de sulfato amónico, en lugar de las 35 toneladas que tendrían que producirse, si se trabajase sin reciclado.

10. Desde luego, resulta posible aumentar ulteriormente el rendimiento de conversión del amoníaco en urea, introduciendo más agua en la columna de lavado y aumentando la presión de funcionamiento del autoclave, etc.

Como se ve, los pasos y la combinación de pasos del procedimiento del invento, ofrece las ventajas siguientes sobre los procedimientos conocidos:

15. Se economizan calorías, porque la expansión y la subsiguiente condensación de las substancias que no han reaccionado, se efectúa a una temperatura y a una presión elevadas, aunque éstas sean inferiores a aquellos de los procedimientos de reciclado de los gases solamente; se economiza energía y materiales para los aparatos, porque no hace falta comprimir gases para el reciclado sino solo los líquidos; se impide la formación de un carbonato sódico, evitándose, así, las corrosiones, las interrupciones de funcionamiento, las incrustaciones, la obstrucción de las válvulas, etc; en lo concerniente a la erosión se mejoran, asimismo, las condiciones, por el hecho de que se hace retornar al autoclave solamente soluciones o mezclas líquidas que no contienen sólidos; no hace falta alcanzar temperaturas altas que favorecerían la corrosión; el equipo de aparatos es relativamente sencillo y poco embarazoso, puesto que para el autoclave puede utilizarse un aparato de intercambio térmico y un condensador de volúmenes limitados; no hacen falta compresores; las substancias

20.

25.

30.

208397



que no hayan entrado en reacción o que hayan reaccionado de modo incompleto, pueden ser íntegramente recicladas, si se desea; los gases inertes son eliminados de una manera racional, prácticamente sin pérdida de reactivos; el carbamato líquido diluido en el amoníaco y en el agua resulta menos corrosivo.

5.

Hay que señalar que, aunque el agua ejerce una acción favorable sobre el rendimiento de conversión del carbamato en urea en el autoclave, la combinación de los pasos y de las condiciones operatorias del invento, da lugar también, además de otras ventajas, a una producción global, más alta que los otros procedimientos conocidos.

10.

Hay que hacerse cargo, asimismo, de que el invento permite -recuperando eficazmente los reactivos antes de purgar los gases inertes- emplear un anhídrido carbónico de un grado de pureza inferior y, por consiguiente, de coste inferior a lo que resulta necesario con los procedimientos conocidos.

15.

El procedimiento descrito permite reducir a aproximadamente la mitad el consumo de energía requerida para la compresión del amoníaco y del anhídrido carbónico, en comparación con el método, utilizado ordinariamente, de recuperar lo que no es urea, produciendo sulfato, o nitrato de amonio.

20.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realizaciones que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, empleando los tiempos, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso, con los aparatos y medios más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



- 12 -

208397

N O T A

Y Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente italiana Núm. Prov. 236, depositada el 11 de marzo de 1952, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de urea, por síntesis en autoclave, partiendo de amoníaco y de anhídrido carbónico, caracterizado porque la síntesis es efectuada en presencia de un exceso de amoníaco y de una cantidad limitada de agua adicional, y que el líquido procedente del autoclave es expansionado a aproximadamente 20-45 atm., limitando el descenso de temperatura por una destilación rápida bajo presión del amoníaco libre y del carbamato, para separarlos de la urea y del agua, después de lo cual los gases NH_3 y CO_2 , son condensados a más o menos la misma presión, poniéndoles en contacto con amoníaco líquido y con una cantidad limitada de agua, actuando como agentes de condensación, los gases inertes contenidos en el NH_3 y CO_2 de integración, siendo purgados después de dicha fase de condensación y después de lavado con agua, siendo empleada dicha agua, seguidamente, como agente de condensación en dicha fase de condensación, para obtener, de este modo, una mezcla líquida de carbamato, amoníaco y agua, sin partículas sólidas, la cual es reciclada bajo una presión aumentada al autoclave de síntesis de urea, de preferencia, bajo adición de todo o una parte del NH_3 de integración, en dicha fase de condensación.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



208397

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha agua adicional en el autoclave de síntesis de urea, equivalente a, por lo menos, un 20 por ciento.
5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha destilación rápida bajo presión, se efectúa a una temperatura de alrededor de 130°-140°C.
10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha condensación se efectúa a una temperatura de aproximadamente 60-90°C., de preferencia, de más o menos 70-85°C. eventualmente con ayuda de un moderado calentamiento indirecto.
15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la cantidad de agua adicionada en dicha fase de condensación, constituye el mínimo requerido para lavar eficazmente los gases inertes con miras a recuperar el NH₃ y el CO₂ libres o combinados en élla contenidos, de modo que el contenido de agua del líquido en dicha fase de condensación no es más elevado del 25 por ciento, siendo, de preferencia, menos del 12 por ciento.
20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha mezcla líquida de carbamato, amoníaco y agua, es reciclada en el autoclave de la urea bajo compresión, mediante válvulas, tuberías y bombas moderadamente calentadas.
25. 7^a.- Procedimiento para la síntesis del carbamato por condensación de una mezcla gaseosa de amoníaco y anhídrido carbónico de modo que se forma un líquido sin partículas sólidas, caracterizado porque la condensación se lleva a cabo a una presión de alrededor de 20-45 atmósferas y a una temperatura de 60°-90°C., de preferencia, de aproximadamente 70°-85°C., poniendo los gases NH₃ y CO₂ en contacto con amoníaco líquido y con una limitada
30. cantidad de agua, utilizados como agentes de condensación, de pre



208397

ferencia, con ayuda de un moderado enfriamiento indirecto.

5. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque los gases inertes contenidos en el NH_3 y en el CO_2 , son purgados después de lavado con agua, para recuperar el NH_3 y el CO_2 , libres o combinados, contenidos en ellos y que, el agua de dicho lavado, es seguidamente empleada como uno de dichos agentes de condensación.

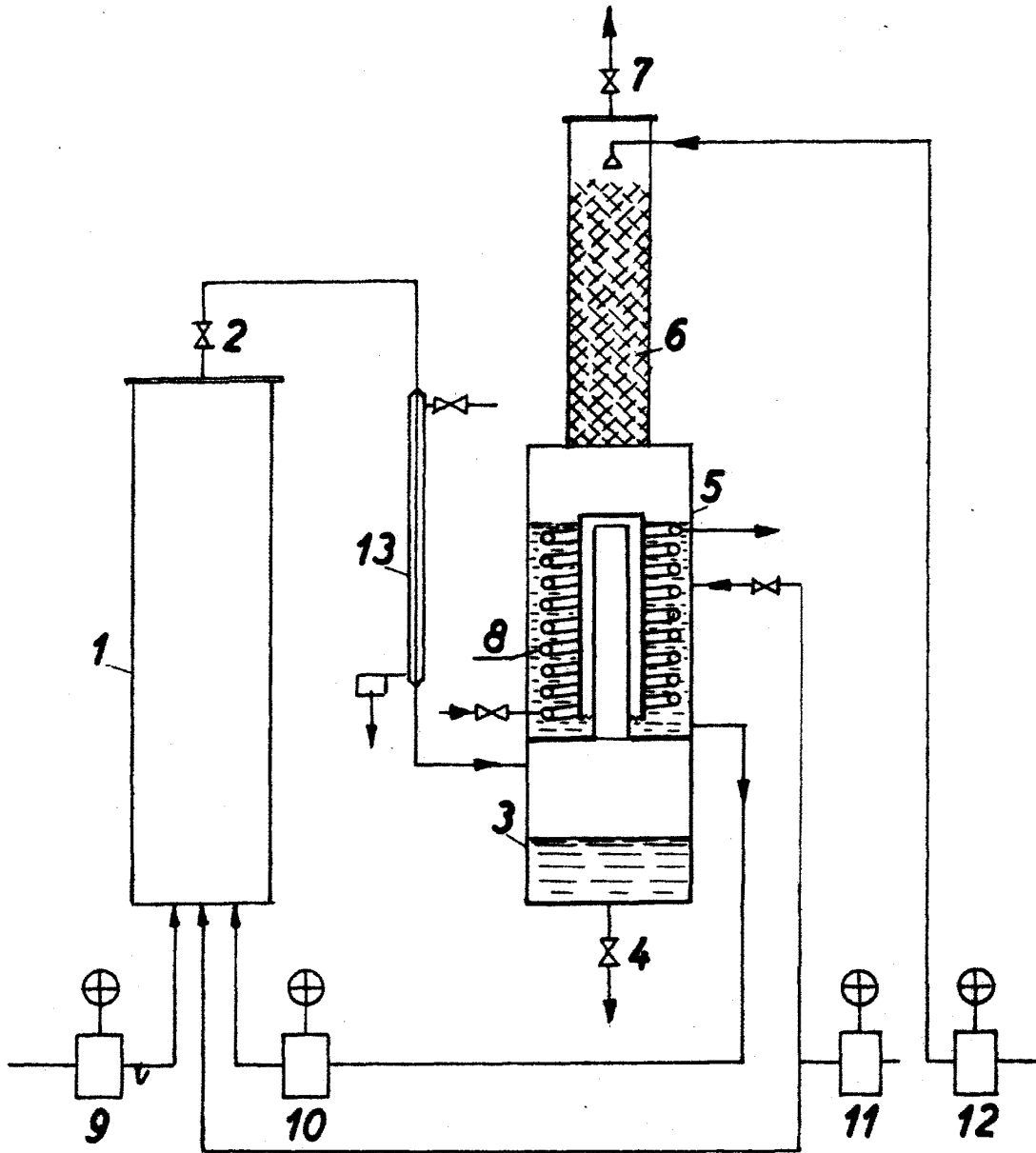
9ª.- Procedimiento con su correspondiente dispositivo para la obtención de urea.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

Barcelona, para Madrid, a 10 de marzo de 1953.-

p. a. JAME IBERN MIRALLER
E. P.

20.8397



Barcelona, para Madrid, 10 marzo 1953
JAIME ISERN,