



223160

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 186 114"
por "PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR LOS GASES RESIDUALES DE LA
SINTESIS DE LA UREA", a favor de Montecatini Societá Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italia-
na, domiciliada en Milán, (Italia), via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a mejo-
ras en el objeto de la patente principal n° 186 114 por "Pro-
cedimiento para recuperar los gases residuales de la síntesis
de la urea.

5. La patente principal n° 186 114 reivindica un proce-
dimiento para la separación de los componentes de una mezcla
de amoníaco, anhídrido carbónico, vapor de agua, llevado a
cabo mediante soluciones de sales amónicas de ácidos fuertes,
caracterizado en primer lugar por el hecho de que la absor-
ción selectiva se efectúa bajo una presión superior a la at-
- 10.



26 JUL 6

mosférica, y caracterizado en segundo lugar por el hecho de que la columna de absorción está provista de una sección inferior de rectificación, apta para reducir el contenido en anhídrido carbónico de las soluciones amoniacaes de descarga de dicha columna.

- 5.
- Efectivamente, como es sabido, en la preparación de la urea por síntesis, partiendo de amoníaco y de anhídrido carbónico a alta presión, se transforma solamente una parte de los reactivos en urea y la parte restante es eliminada en estado gaseoso por calentamiento de las soluciones después de expansión a partir de la presión de síntesis; el procedimiento descrito en la patente principal y en el primer certificado de adición N° 209.408, para separar los componentes de la mezcla gaseosa obtenida, esencialmente amoníaco y anhídrido carbónico (además vapor de agua), en un estado de pureza tal que puedan ser comprimidos de nuevo sin inconvenientes en el autoclave de reacción, prevé el lavado de todo el amoníaco y de pequeñas cantidades de anhídrido carbónico con una solución acuosa de una sal amónica de un ácido fuerte,
- 10.
- conduce bajo una presión superior a la atmosférica y a una temperatura no inferior a 100°C, en una columna especial formada por una sección superior de absorción y por una parte inferior, en la cual, mediante un moderado calentamiento, se obtiene la rectificación de la solución absorbente, de manera que sólo el amoníaco queda disuelto en la misma, en tanto
- 15.
- que el anhídrido carbónico es reducido a una cantidad mínima.
- 20.

Como se sabe, la disolución del amoníaco en las soluciones acuosas es acompañada por un desarrollo considerable de calor (aproximadamente 500 Kcal/kg de NH₃) que debe ser eliminado mediante un dispositivo apropiado. En la descrip-

25.

30.

223160



ción de la patente principal y del primer certificado de adición, se había indicado que la temperatura de absorción era mantenida casi uniforme mediante agua que se evaporaba en una camisa termostática. El presente certificado de adición tiene por objeto un perfeccionamiento, por el cual la temperatura de absorción es mantenida constante, en un punto determinado, mediante la circulación de la propia solución, después de expansión a la salida de la columna de absorción, y la destilación del amoníaco de la solución absorbente (consumo de calor aproximadamente 500 Kcal/kg de NH_3 , véase anteriormente), se efectúa en su parte más grande por utilización del calor de absorción.

En otras palabras, según el presente perfeccionamiento, se emplea, como fluido para el control de la temperatura de trabajo en la columna de absorción, la propia solución absorbente, después de expansión a la salida del fondo de la columna.

Tal solución que, cuando está desprovista de amoníaco tiene una temperatura de ebullición, a la presión atmosférica, comprendida entre 105° y 120° (en dependencia de la concentración de la sal amónica), cuando contiene amoníaco, tiene un punto de ebullición más bajo que en las condiciones descritas en la precedente patente, incluso puede descender hasta 70° - 80° .

Utilizando, por lo tanto, este líquido se puede efectuar la absorción a la temperatura más conveniente, y al mismo tiempo se puede recuperar una parte del calor desarrollado en la absorción del amoníaco, haciéndolo evaporarse de la solución absorbente después de expansión de ésta a una presión inferior.



Por consiguiente, el funcionamiento del conjunto de la instalación resulta más económico a consecuencia de la recuperación de calor, y más elástico a consecuencia de la posibilidad de regular la temperatura de absorción a un punto deseado entre límites determinados.

5.

Con referencia al dibujo esquemático anexo, se describe un ejemplo de realización del procedimiento así modificado; tanto el dibujo, como la descripción se entienden sólo a título indicativo y no limitativo, siendo posibles variantes, en la amplitud de las reivindicaciones, de realización del principio enunciado anteriormente.

10.

La solución de urea que proviene del autoclave de reacción es expansionada (válvula 1) hasta una presión de 2-5 atmósferas en el depósito 2, en el cual se provoca mediante calentamiento la evaporación del amoníaco y del anhídrido carbónico que no haya reaccionado. La mezcla gaseosa es conducida a la columna de lavado 3, cuyo funcionamiento ha sido descrito en la patente principal y en el primer certificado de adición, y en ella el amoníaco es absorbido por la solución selectiva.

15.

20.

La parte superior de dicha columna está provista de un intercambiador de calor conveniente en el interior.

La solución amoniacal recogida en el fondo de la columna 3, es expansionada a través de la válvula 11, hasta una presión inferior a la de absorción, por ejemplo a la presión atmosférica, a una presión superior a la presión atmosférica pero inferior a la de absorción o a una presión inferior a la presión atmosférica, y enviada a un aparato 12.

25.

Por el efecto de la expansión, una parte del amoníaco absorbido destila y de este modo es enfriada la solución.

30.



En el recipiente 12, el amoníaco gaseoso destilado es separado de la solución y apartado. La solución en cambio, es llevada entera, o parcialmente, mediante maniobra de la válvula 15, al dispositivo intercambiador de calor 4.

5. El calor de absorción que se desarrolla en el interior del aparato 3, provoca la evaporación del gas de la solución que pasa a través del intercambiador 4.

10. La solución así destilada y el amoníaco evaporado pasan al separador 13. De éste, toda la solución puede ser enviada a la columna 8, donde es liberada de la parte restante del amoníaco, por calentamiento mediante vapor; o puede ser recirculada por el intercambiador 4, mediante la válvula 14.

15. Si se supone absorber, por ejemplo, 110 gramos de amoníaco por cada litro de solución absorbente, con un desarrollo de calor de aproximadamente 500 Kcal por Kg de amoníaco absorbido, y si se supone que la temperatura de la solución recogida en el fondo de la columna 3 esté comprendida entre 115° y 125° C, después de la expansión a través de la

20. válvula 11, la solución es llevada a una temperatura que oscila entre 80° y 90°C por efecto de la evaporación del 45-55% del amoníaco absorbido. El restante 45-55% del gas absorbido debería ser apartado calentando con vapor, si se trabajase según los procedimientos conocidos de la tecnología

25. química.

Si se opera, en cambio, según lo que se ha descrito anteriormente, enviando la solución expansionada a la temperatura de 80°-90°C, al intercambiador de calor 4, y en éste se provoca, mediante el calor que ha quedado liberado

30. en la absorción, la evaporación de una porción subsiguiente de gas evaluable en alrededor del 25-45% (del total del ab-



sorbido).

Por consiguiente, en la columna subsiguiente 8, se debe hacer evaporar con consumo de vapor, no más que un 10-20% del gas, solamente.

5. Por lo tanto, se puede afirmar que si se opera según los métodos conocidos, hay que eliminar con gasto de vapor 50-60 g de amoníaco por cada litro de solución absorbente; operando como antes se ha descrito, se debe eliminar con gasto de vapor solamente 10-20 g.

10. Simultáneamente se elimina el calor de absorción y se mantiene la temperatura en la columna 3 a un punto comprendido entre 90° y 140°C, por ejemplo a 120°C, que es el óptimo desde el punto de vista de la selectividad y de la conveniencia. Más particularmente, con un cálculo que, si bien no es perfectamente riguroso, no obstante es bastante aproximado a la realidad para aclarar la presente invención, se puede especificar lo que sigue a propósito del balance térmico, con referencia al caso tomado como ejemplo.

20. En el momento de la expansión de la solución recogida en el fondo de la columna 3, a partir de la presión de absorción hasta la presión atmosférica, una parte del amoníaco evapora hasta un punto bien determinado que puede ser calculado también a través del diagrama de estado NH_3 - solución de NH_4NO_3 . Para cada cantidad de 10 g de NH_3 evaporada, la solución se enfría de unos grados, dando las 5 Kcal necesarias para la evaporación. Se puede calcular mediante el calor específico, que este enfriamiento referido a un litro de solución, es de 6° C. Se forma la siguiente tabla:

25.

223160

26 JUL



	<u>NH₃ evaporado</u>	<u>Temperatura alcanzada</u>	<u>NH₃ remanente en solución</u>
	0 g	120° C	110 g/l
	10 g	114° C	100 g/l
	20 g	108° C	90 g/l
5.	30 g	102° C	80 g/l
	40 g	96° C	70 g/l
	50 g	90° C	60 g/l
	60 g	84° C	50 g/l
	70 g	78° C	40 g/l
10.	80 g	72° C	30 g/l

Del diagrama de estado, antes especificado, se obtiene: la solución empleada, que contiene 50 g/l de NH₃ a la temperatura de aproximadamente 84° C, está en las condiciones de equilibrio.

15. Tomamos estos valores como condiciones de la solución contenida en el recipiente 12; 60 g de NH₃ para cada litro de solución son evaporados espontáneamente.

20. Para destilar de la solución, asimismo, la parte restante de NH₃, la necesidad de consumo de calor total referido a 1 litro de solución es:

para evaporar 50 g de NH ₃	25 Kcal
para calentar la solución de 84° a 110° C	25 Kcal
globalmente	50 Kcal

25. La presente segunda adición, prevé que la solución contenida en el recipiente 12 sea llevada al dispositivo intercambiador de calor 4, en el cual destilan 30-40 g de NH₃ y la solución se lleva a 100-106° C, como se puede deducir del diagrama de estado. Para esta operación la necesidad de consumo de calor es:

223160

26



para evaporar 30-40 g de NH ₃	15-20 Kcal
para calentar la solución de 84° a 100-106° C	15-20 Kcal
globalmente	<u>30-40 Kcal</u>

5. Por consiguiente, en el aparato subsiguiente 8 hay que suministrar mediante vapor, 10-20 Kcal. Han sido marcados no valores exactos, sino límites, dentro de los cuales se puede operar en dependencia de la eficacia más o menos grande del intercambiador 4. Las 30-40 Kcal recuperadas en el aparato intercambiador 4 son suministradas por el calor de absorción de NH₃. Efectivamente, si se absorben en la solución 110 g de NH₃, quedan disponibles 55 Kcal; 30-40 e incluso más son utilizadas por el intercambiador 4 y las restantes sirven para compensar las pérdidas térmicas de la instalación.
10. En conclusión, si se trabaja según la patente principal, la destilación de NH₃ de la solución en el aparato 8 consume 50 Kcal que deben ser suministradas mediante vapor a presión de a lo menos 2 atmósferas; del intercambiador 4 se recupera vapor a presión atmosférica que es menos apreciable, para las aplicaciones prácticas, del consumido en la columna 8, y en todo caso no es utilizable en el propio ciclo. Si por otra parte se opera según el presente segundo certificado de adición, el calor recuperado en el intercambiador 4 es utilizado directamente en el ciclo y disminuirá el consumo de vapor en la columna 8; el dispositivo representa, por consiguiente, una ventaja no despreciable. Una segunda ventaja es representada por el hecho que la disposición prevista por este segundo certificado de adición, permite una mejor regulación de la temperatura de absorción en la columna 3. Efectivamente, según la patente principal, en el intercambiador
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



4 se hace evaporar agua a 100°C y por lo tanto, la temperatura de absorción está comprendida entre 105 y 130°C en relación con la eficacia del intercambiador, en todo caso en un punto bien determinado en dependencia del diseño del aparato

5. 4. Por otra parte, con el dispositivo del presente segundo certificado de adición, el medio refrigerante puede circular a una temperatura variable a voluntad entre 70 y 80°C , cuando se utilice la solución que contiene aún NH_3 como se describe anteriormente; hasta 115° - 120°C cuando, en cambio, se utilice solución en lo sucesivo desprovista de NH_3 .

El dispositivo permite regular la temperatura de absorción a un punto deseado entre los límites de 90° y 140°C , y permite por lo tanto una elasticidad de maniobra que no puede alcanzarse con el dispositivo precedente, todo ello de manera en extremo simple. En efecto, refiriéndose a la figura anexa a la presente adición, y al ejemplo anterior referido en detalle, en la suposición de que en la columna 3 se quisiera llevar la absorción a la temperatura más baja, entonces las válvulas 15 y 14 son mantenidas cerradas, toda la solución es llevada del aparato 12, a la temperatura de 84°C ,

15. al intercambiador 4, es destilada parcialmente, y recogida en el aparato 13, del cual pasa al aparato 8. Si se desea, en cambio, llevar la absorción a una temperatura más alta, entonces, abriendo la válvula 15, se envía al intercambiador 4 solamente una parte de la solución contenida en el aparato 12 por ejemplo a 84°C , y al mismo tiempo se hace retornar al intercambiador 4 la parte restante de la solución, deduciéndola del aparato 13 a la temperatura de 100° - 115°C según los casos; esta última operación se efectúa abriendo convenientemente la válvula 14.
- 20.
- 25.
- 30.

223160



El dispositivo descrito en el presente segundo certificado de adición, representa un progreso con respecto a la patente principal, ya que disminuye los consumos de vapor y hace más fácil y elástica la maniobra de instalación.

5. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción. Por ejemplo, el procedimiento descrito puede ser apropiado no sólo cuando la absorción es efectuada con una solución de sal amónica de ácido fuerte, por ejemplo de amonio, sino también con otras soluciones, por ejemplo con una solución de una sal de urea, tal como el nitrato de urea; y no sólo cuando la columna de absorción (3) está provista de una sección inferior de rectificación, más también cuando no existe la dicha sección inferior de rectificación. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 10.
- 15.

= . =

N O T A

- Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n° 519 372 del 27 de Julio de 1954.
- 20.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal n° 186 114, por "Procedimiento para recuperar los gases residuales de la síntesis de la urea", caracterizadas porque la temperatura de absorción es mantenida constante, a un punto determinado, mediante circulación de la propia solución, des-
- 25.

223160



pués de la expansión a la salida de la columna de absorción.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la destilación del amoníaco de la solución absorbente es efectuada en su mayor parte utilizando el calor de absorción.

5.

3. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 186 114, por "Procedimiento para recuperar los gases residuales de la síntesis de la urea".

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

Madrid, a 26 de Julio de 1955.

MONTECATINI Soc. Gen. per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.

tr:jpt
o/mp.

