

AÑO 1958

Expediente núm. _____



241918

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

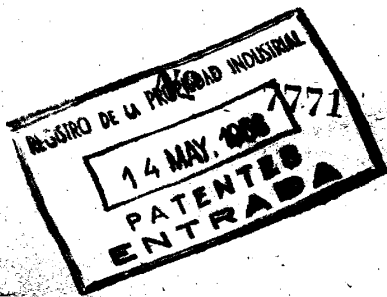
STAMICARBON N.V., de nacionalidad

holandesa domiciliado en **2 van der Maesstraat,**

Heerlen, Holanda.

por:

PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UREA"



Agente s.

241918

P.- 17.001

17. 1958

1000 S

241918



1958

241.918

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STALICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

“ PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UREA ”

El presente invento se refiere a un procedimiento de
preparación de urea a partir de dióxido de carbono y amoníaco.

5 En esta preparación, que se efectúa generalmente haciendo
pasar dióxido de carbono y amoníaco líquido en un autoclave
en el que estas sustancias se calientan a una temperatura
por encima de 150° C. a una presión por lo menos de 160 atm.,
casi todo el dióxido de carbono se combina primeramente con
el amoníaco formando carbamato. Posteriormente tiene lugar
10 la conversión del carbamato en urea y agua. Sin embargo, esta

241918



última conversión es incompleta. Su eficacia, esto es, el porcentaje de dióxido de carbono convertido en urea - que se designa en lo que sigue como eficacia de la síntesis - puede aumentar empleando un exceso de amoníaco, es decir, empleando una
5 realización NH_3/CO_2 mayor que 2. Aún así, no se produce una conversión completa del carbonato de urea, de forma que la masa fundida que deja el autoclave de síntesis contiene, además de agua, los tres siguientes componentes: urea, carbonato y exceso de amoníaco.

10 Si esta fusión se expande a la presión atmosférica, se forma además de una solución de urea en agua una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono. La mayor parte de las veces, esta mezcla se hace pasar a través de un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, para convertirla en un fertilizante. En
15 este caso, sin embargo, suponiendo que la relación de NH_3/CO_2 sea 2, por cada 100 toneladas de urea producida se obtienen también alrededor de 270 toneladas de otro fertilizante nitrogenado, sulfato amónico.

20 La mezcla gaseosa, obtenida en la expansión hasta una presión de una a unas pocas atmósferas, puede separarse también en amoníaco y dióxido de carbono, por ejemplo poniéndola en contacto con una solución de nitrato amónico en la que se absorbe el amoníaco, eliminándose después el amoníaco de la solución y haciéndolo volver al autoclave de síntesis. Sin
25 embargo, la expulsión del amoníaco es muy costosa y la presión a la que se dispone del amoníaco gaseoso es tan baja que hay que comprimir el gas antes de que pueda ser licuado, lo cual supone también un coste elevado.

30 Se han propuesto ya muchos procedimientos encaminados a evitar las desventajas anteriores. En las Patentes Inglesas

241918



Nos 758.070 y 755.386 se han descrito procesos que suponen la introducción de la fusión que abandona el autoclave en una columna de rectificación en la que se expande hasta una presión de por ejemplo, 20 atm. En la cabeza de la columna de rectificación refluyen amoníaco líquido en un caso y en otro caso amoníaco al que se ha añadido agua; esto sirve para liberar los gases ascendentes de CO_2 , de forma que de la cabeza de la columna de rectificación sale amoníaco prácticamente libre de CO_2 , pudiendo dicho amoníaco licuarse por enfriamiento sin compresión. En la parte inferior de la columna de rectificación se recoge una solución de urea, agua, carbamato y solamente una pequeña proporción de amoníaco. De esta solución que se recupera a presión atmosférica una mezcla gaseosa que contiene, además de la pequeña proporción de amoníaco, la cantidad total de dióxido de carbono no convertida en urea, dejando libre la solución de urea.

En estos procedimientos conocidos, la solución de urea que se recoge en la parte inferior de la columna de rectificación, ha de calentarse bastante intensamente, ya que el calor necesario para la evaporación del amoníaco líquido introducido en la cabeza de la columna de rectificación ha de ser suministrado a la columna por calefacción de la solución de urea y esta calefacción supone la formación de biuret que disminuye el valor comercial de la urea obtenida.

Con objeto de reducir la formación de biuret, en el procedimiento de acuerdo con este invento, la fusión procedente del autoclave se introduce en la cabeza de la primera de las columnas de rectificación y se expande hasta una presión de 12-30 atm., calentándose el líquido de la parte inferior de esta primera columna de rectificación a la temperatura de

241918



Y. 1951

110-150° C. y haciendolo salir continuamente, y los gases salientes de esta columna se lavan con amoníaco líquido en una segunda columna de rectificación, en la cual sale el amoníaco gaseoso purificado por la cabeza, mientras que el líquido de la parte inferior de esta segunda columna se calienta a una temperatura de 75°-105° C. y se hace salir continuamente en forma de solución de carbamato sin cristales, tal como se define aqui.

La expresión "solución de carbamato" significa una solución de compuestos, como carbamato y carbonato, que se obtiene si se disuelve en agua amoníaco y dióxido de carbono en una relación molar por lo menos de 2:1.

Para realizar el procedimiento de acuerdo con el invento puede introducirse amoníaco líquido sólo en la cabeza de la segunda columna, o puede introducirse agua alternativamente de forma que el agua desempeñe parte de la misión del amoníaco que refluye - esto es, la liberación de CO₂ de los gases que ascienden - de modo que sea suficiente un reflujo menor de amoníaco. Esto supone que es preciso suministrar menos calor a la parte inferior de la segunda columna de rectificación y apartar menos calor del condensador de amoníaco. También es posible introducir una solución acuosa de amoníaco o de urea en vez de agua. Cuando se introduce urea para lavar los gases de la segunda columna de rectificación, la urea puede contener biuret, de modo que si en alguna parte del proceso de preparación de urea, por ejemplo, en la condensación de vapores desprendidos en la concentración de la solución de urea, se obtienen soluciones de urea que contengan demasiado biuret, es conveniente introducir esta solución en la cabeza de la segunda columna de rectificación, teniendo en cuenta que la solución carbamato-urea que sale de la parte inferior de esta columna



Y. 1958

2412

se devuelve al autoclave de síntesis. Allí se vuelve a convertir el biuret en urea. Esta re-conversión incluso puede tener lugar en la propia segunda columna de rectificación, dependiendo del contenido en biuret de la solución de urea.

5 En primer lugar, este procedimiento tiene la ventaja, ya mencionada anteriormente, de que la cantidad de calor necesaria para la evaporación del amoníaco líquido en la segunda columna de rectificación - cantidad que es bastante grande comparada con la cantidad de calor necesaria en la primera columna de reo-
10 tificaci^on - se introduce en un lugar en el que no se halla presente urea que haya de ser tratada para dar lugar al producto final, con lo cual esta introducci^on de calor no da lugar a la presencia de biuret perjudicial en el producto acabado. Además, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja de que la temperatura del producto de cola de la segunda columna de rectificaci^on es inferior a la temperatura del producto de cola de la columna de rectificaci^on empleada cuando se utiliza una sola columna de rectificaci^on. Por consiguiente, es
15 posible o bien emplear una superficie de calefacci^on considerablemente menor o bien utilizar vapor de calefacci^on de una presi^on menor.
20

 Además, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la gran ventaja de que, además del amoníaco puro que se recupera de la cabeza de la segunda columna de rectificaci^on, puede
25 recuperarse una nueva cantidad de amoníaco y dióxido de carbono a presi^on elevada en estado líquido, esto es, como soluci^on de carbonato. Esta soluci^on puede utilizarse, por ejemplo, para convertir cloruro sódico en carbonato sódico, para convertir yeso en carbonato cálcico y sulfato amónico, o para convertir nitrato cálcico en carbonato cálcico y nitrato amónico. También
30

241913



1958

es posible someterla a la acción de gases nitrosos con objeto de preparar nitrato amónico. En todos estos casos puede evitarse la engorrosa absorción usual de amoníaco y dióxido de carbono en agua. Además, la cantidad de esta solución de carbamato puede variarse mediante una variación de la temperatura del pie de la primera columna de rectificación, lo que hace posible un control independiente dentro de límites bastante amplios de cualquier proceso unido a la preparación de urea.

El procedimiento de acuerdo con el presente invento se lleva a cabo preferentemente de tal forma que la solución de carbamato sin cristales que sale de la segunda columna de rectificación se devuelve al autoclave de síntesis separadamente del producto de cabeza licuado de la segunda columna de rectificación.

Se hace notar que en la Patente Inglesa No. 756.954 se describía ya un procedimiento en el que una solución sin cristales de carbamato en agua se devolvía al autoclave de síntesis. Sin embargo, en este procedimiento, la solución de carbamato contiene también la cantidad total del amoníaco expulsado. En parte debido a este la cantidad de agua necesaria para mantener la solución sin cristales es muy grande. Asimismo, en este procedimiento propuesto anteriormente una parte importante del amoníaco nuevo que ha de suministrarse se introduce en la solución de carbamato. Este procedimiento se hace más difícil de realizar a medida que es mayor la relación NH_3/CO_2 utilizada, puesto que aunque el contenido en carbamato de la fusión que abandona el autoclave de síntesis disminuirá a medida que asciende esta relación, la cantidad de amoníaco contenida en la fusión aumentará asimismo muy considerablemente, de modo que a pesar de la disminución del carbamato, es



necesaria más agua para evitar la cristalización de la solución de carbamato. Este agua, al llevar al autoclave, reduce la eficacia de síntesis, como resultado de lo cual asciende la cantidad de carbamato en la fusión, lo que a su vez da lugar a un nuevo incremento de la cantidad de agua que ha de añadirse a la solución de carbamato, influyendo de nuevo este agua desfavorablemente sobre la eficacia de la síntesis en el autoclave, que está disminuyendo por tanto continuamente.

5 Seré ahora patente, por una parte, que el modo preferido de realizar el procedimiento de acuerdo con el invento permite el empleo de relaciones NH_3/CO_2 considerablemente superiores a las utilizadas en el proceso de acuerdo con la Patente Inglesa No. 756.934, puesto que la cantidad de agua que es necesario añadir a la solución de carbamato antes de devolverla al autoclave es considerablemente menor, y por otra parte, es prácticamente independiente del exceso de amoníaco empleado por otra parte, si ha de aumentar la eficacia del amoníaco- esto es, el porcentaje del amoníaco introducido cada vez en el proceso de circulación que se convierte en urea -, con objeto de reducir la cantidad de amoníaco que haya de ser tratada para obtener fertilizante o la cantidad de mezcla gaseosa NH_3/CO_2 que haya de separarse a baja presión, no es necesario elevar la relación NH_3/CO_2 hasta un valor extremado, por ejemplo, 6, como se ha propuesto en el procedimiento de acuerdo con la patente inglesa NO. 758.670. En el último proceso no tiene lugar devolución de amoníaco combinado en forma de carbamato, de forma que la eficacia del amoníaco antes mencionada puede elevarse solamente aumentando la relación NH_3/CO_2 . Cuanto mayor sea esta relación tanto mayor será la presión que ha de utilizarse en el autoclave para una temperatura dada, con ob-

241918



jeto de mantener condensada, la mezcla de reacción. Inversamente si la presión se mantiene constante, la temperatura ha de disminuir, puesto que de otro modo la cantidad de fase líquida formada sería demasiado pequeña; como consecuencia, la eficacia de la síntesis disminuye. Por otra parte, un aumento de la relación NH_3/CO_2 implica la necesidad de utilizar un autoclave de síntesis mayor, lo que reduce la producción de vapor por Kg de urea producida, porque del calor desprendido en la formación de carbamato a partir de amoníaco y dióxido de carbono puede utilizarse un número menor de calorías para producir vapor, a medida que la cantidad de calor separada por el exceso de amoníaco va siendo mayor. Por otra parte, este calor arrastrado debe eliminarse cuando se licúa el amoníaco expulsado, lo que supone un aumento del coste por el agua de refrigeración.

La solución de carbamato sin cristales debe mantenerse separada del amoníaco líquido resultante, ya que de otro modo tendría lugar la cristalización del carbamato, a menos que los líquidos se mezclen solamente después de calentar. En general, la operación será más simple si el amoníaco recuperado de la segunda columna de rectificación y licuado se conduce al recipiente de almacenaje de amoníaco y la solución de carbamato se hace pasar al autoclave separadamente.

Debe hacerse destacar además, que se ha propuesto previamente (vease la solicitud de patente Japonesa 125/54, reseñada en el C.A. 1953 p. 11007^d) hacer pasar primero la fusión procedente de la síntesis de urea a la cabeza de una columna de rectificación sometiéndola a la expansión y a continuación pasando la mezcla gaseosa que sale de la cabeza de esta columna mezcla formada principalmente de NH_3 , pero que está contaminada con CO_2 , a una columna de lavado rellena con amoníaco lí-



quido y, si se desea, a través de una segunda columna de lavado rellena con NH_3 que contiene agua; en el citado tratamiento el CO_2 a separar cristaliza en la primera columna de lavado como cristales de carbamato, que se separan del fondo de la columna como suspensión de cristales de carbamato de NH_3 líquido. Este tratamiento tiene el inconveniente de que el aparato se obstruye con facilidad debido al depósito de cristales de carbamato en la espiral de refrigeración en la parte del fondo de la columna de lavado y que los conductos por los que se hace pasar la suspensión de carbamato se bloquean fácilmente.

Por otra parte, en el procedimiento de acuerdo con el invento, el CO_2 que ha de separarse por lavado se elimina como solución de carbamato. Así, contrariamente a lo que se hace en el proceso de acuerdo con la solicitud de Patente Japonesa, el NH_3 contaminado con CO_2 , procedente de la columna de rectificación, se hace pasar a la parte inferior de una segunda columna de rectificación, en la que los gases ascendentes se lavan con una cantidad de NH_3 líquido que refluye, o con una solución de NH_3 y agua, o de NH_3 , agua y urea, mientras que la temperatura de la columna se mantiene tan elevada que el carbamato formado se mantenga en solución.

A modo de ejemplo, el invento se explica refiriéndose al dibujo esquemático adjunto, en el que 1 representa una primera columna de rectificación rellena con anillos Raschig o, por ejemplo, con platos. La fusión se introduce desde el autoclave a través de un conducto 2; la citada fusión se expande prácticamente en forma adiabática hasta una presión de 12-30 atm. La temperatura que reina en la cabeza de la primera columna de rectificación es entonces de 85 - 110° C. El producto líquido de cola pasa a través de un conducto 3 a un calentador 4,

27
2419



en el que se calienta a una temperatura de 110-150° C. Los vapores desprendidos en este tratamiento por calefacción se devuelven mediante un conducto 3 a la primera columna de rectificación 1, y el producto líquido que sale del calentador 4 se hace pasar, a través de un conducto 5, a un dispositivo en el que se expande a la presión atmosférica y se trata a continuación.

La mezcla gaseosa que sale de la primera columna de rectificación 1 se hace pasar a través del conducto 7 a la parte inferior de una segunda columna de rectificación 8, que contiene asimismo anillos Raschig o por ejemplo, platos. El producto líquido de cola de la segunda columna de rectificación 8 pasa a través de un conducto 9 al calentador 10, en el que se calienta a una temperatura de 70 - 105° C. Los vapores desprendidos en esta calefacción se devuelven, a través del conducto 11, a la segunda columna de rectificación 8, mientras que la solución de carbonato que pasa por el calentador 10 sale a través de un conducto 12. El amoníaco gaseoso, que está completa o virtualmente libre de CO₂, se hace pasar a través de un conducto 13 al condensador 14 en el que el amoníaco se condensa. Los gases inertes se hacen salir a través de un conducto 15, mientras que el amoníaco líquido se devuelve en parte a la segunda columna de rectificación, a través del conducto 16 y en parte se introducen en el recipiente de almacenamiento de amoníaco (no representado), a través de un conducto 17.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 10 de mayo de 1937, bajo el número 217.419, se acoge a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



241918

NOTA

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

5 1.^o- Un procedimiento para la producción de urea por calefacción a presión en un autoclave de dióxido de carbono y exceso de amoníaco sobre la proporción estequiométrica para formar una fusión que contenga urea, agua, carbonato amoníaco y amoníaco libre; según el cual la fusión del autoclave
10 se introduce en la cabeza de la primera de dos columnas de rectificación y se expande hasta una presión de 12- 30 atm., calentándose el líquido en la parte inferior de esta primera columna de rectificación a una temperatura de 110 - 150° C.
y haciéndolo salir continuamente y lavando los gases que sa-
15 len de esta columna con amoníaco líquido en una segunda columna de rectificación de la que sale el amoníaco gaseoso purificado por la cabeza mientras el líquido de la parte inferior de esta segunda columna de rectificación se calienta a una temperatura de 75 - 105° C. haciéndolo salir continuamente como
20 solución de carbonato sin cristales, tal como se ha definido aquí.

2.^o- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que se introduce agua en la cabeza de la segunda columna de rectificación.

25 3.^o- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 2, en el que el agua se introduce en la segunda columna de rectificación en forma de una solución acuosa de urea que haya sido contaminada con biuret.



241918

49.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de carbonato sin cristales, que sale de la segunda columna de rectificación, se devuelve al antecorriente de síntesis separadamente del producto de cabeza ricuado de la segunda columna de rectificación.

50.- Procedimiento de producción de urea.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

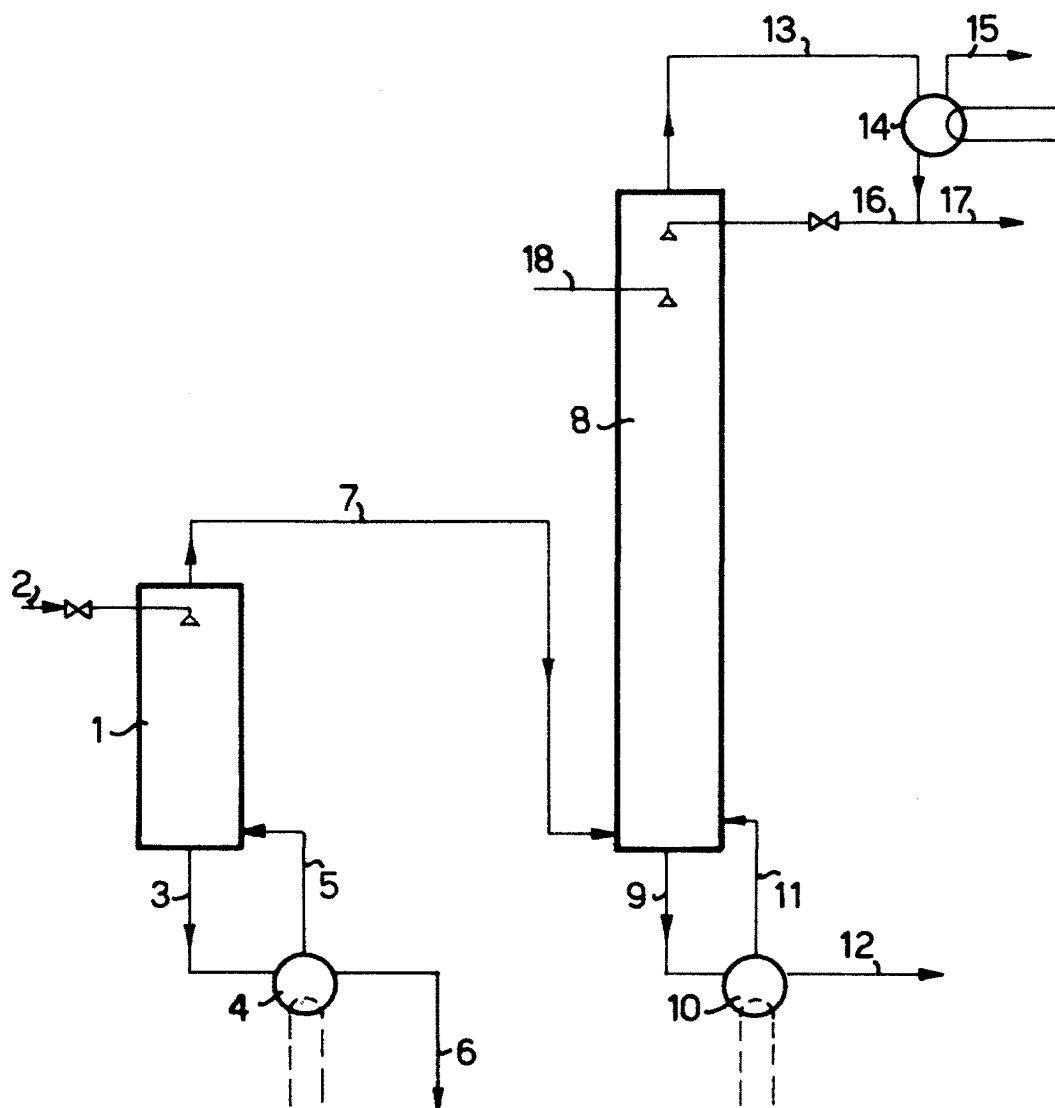
Madrid, 27 MAY. 1958

A. A.

Alberto de Elizaburu
Ingeniero Químico



241918



[Handwritten signature]