

25 JUN 1959



250185

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 INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERPUNG,
entidad suiza, establecida en Talacker 16, Zurich, Suiza,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CAPACIDAD DE ALMACENAJE DE UREA GRANULADA"

=====

Es sabido que la urea es fácilmente higroscópica, incluso en forma granulada. Esta higroscopicidad hace que los granos de urea se apelotonen durante el almacenaje, con lo cual empeora considerablemente la facultad de dispersión y, por tanto, la posibilidad de dosificación cuando se emplea urea como fertilizante.

Se conoce también por la bibliografía que la capacidad de almacenaje de la urea cristalizada puede mejorarse mediante adiciones, por ejemplo, mediante adición de sales dobles, tales como las del ácido sulfúrico, por ejemplo, sulfato amó-

250185



nico-alumínico, o bien por adición de productos de condensación glioxal-formaldehído.

5 Se ha encontrado ahora que puede mejorarse la capacidad de almacenaje de la urea granulada agregando a la fusión de urea, antes de su conversión en granulado, sulfato amónico, como adición que aumenta la resistencia del granulado.

10 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la fabricación de granulado de urea se realiza añadiendo sulfato amónico a una solución de urea, concentrando por evaporación la mezcla y pulverizando por los procedimientos conocidos, la presión de urea que todavía contiene algo de agua, contra una corriente gaseosa fría. Al concentrar por evaporación soluciones que contienen urea y sulfato amónico, se obtienen fusiones que pueden convertirse en granulados que presentan una dureza
15 y una capacidad de almacenaje considerablemente mayores que el que está constituido por urea pura.

20 La adición del sulfato amónico se realiza normalmente en forma de una solución acuosa sobre la solución de urea. Pero también puede agregarse la solución de sulfato amónico en forma cristalina. Resulta sorprendente comprobar que el aumento de la resistencia al almacenaje por adición de sulfato amónico a la urea, no se produce cuando se mezcla sulfato amónico en forma sólida con urea granulada. El fertilizante mixto que así se obtiene presenta mas bien una peor capacidad de almacenaje, ya que, al cabo de sólo 5 días de almacenaje en sacos
25 de polietileno, bajo una presión de 0,5 kg./cm.², aparece ya una intensa aglomeración.

30 Los granos de urea de 1,5 mm. Ø, obtenidos con urea pura acusan una resistencia media a la presión de 350 gr. Los granos de urea, con aditivos, acusan una resistencia a la pre-

250185

26



5 sión de aproximadamente 600 gr., cuando se añade 6%, aproximadamente de sulfato amónico, y 700-750 gr. después de añadir 3%. aproximadamente, de formaldehído. La determinación de la resistencia a la presión se realiza cargando con un peso granos tamizados de 1,4-1,5 mm. \varnothing hasta su fractura.

Hasta ahora no ha podido determinarse con exactitud la razón de la capacidad mejorada al almacenaje.

10 De todos modos, las investigaciones han demostrado que, por adición de sulfato amónico, no se elimina la higroscopicidad de los gránulos de urea, sino que, por el contrario, aumenta. La resistencia de los gránulos aumenta claramente. Puede suponerse, según esto, que la capacidad de almacenaje y la aglomeración son menos modificadas por la higroscopicidad que por la dureza, la elasticidad, la deformabilidad características de superficie.

15 La adición de sulfato amónico es afin para una instalación productora de urea, puesto que se dispone de amoniaco como producto de partida para sulfato amónico. Este este caso, no es preciso recurrir, para cubrir las necesidades de amoniaco, al gas de partida, puro, utilizado para la síntesis de urea, sino que puede emplearse, sin más, una mezcla gaseosa que contenga amoniaco, tal como resulta en la descomposición de carbamato, y que se desdobra en sus componentes en un proceso de circulación (pasando por absorbedor, desorbedor y lavado posterior), por lo menos parcialmente, para reaccionar con ácido sulfúrico.

25 Ventajosamente, la preparación de la solución de sulfato amonico se realiza en paralelo con la síntesis de urea conduciendo el proceso de circulación para el tratamiento del gas de retorno que contiene amoniaco, anhídrido carbónico, agua

30



250185

5 y gases inertes, de la síntesis de urea, por absorción selectiva del amoniaco y retorno separado de amoniaco y anhídrido carbónico, de tal manera que el amoniaco se separe parcialmente de la mezcla gaseosa por lavado con ácido sulfúrico y resulte en forma de una solución acuosa de su correspondiente sulfato.

10 Esta solución salina se agrega a la fusión de urea acuosa antes de granular. Los ensayos han demostrado que, para alcanzar el efecto deseado, es decir, la capacidad mejorada al almacenaje, las concentraciones mas favorables de sulfato amónico en urea están comprendidas dentro de los límites de 3 y 20%.

15 Una ventaja de este procedimiento es que puede fabricarse paralelamente a la producción de urea, de un modo permanente, por lo menos la cantidad de sulfato amónico necesaria para agregar a la urea, es decir, según se ha mencionado arriba, de 3 a 20%, partiendo de amoniaco presente.

20 Otras ventajas residen en el hecho de que, en la fase final del tratamiento del gas de retorno, es decir en el post-lavado, no resulta ya, como sucedía hasta ahora, una solución amoniacal acuosa, de la cual había que expulsar el amoniaco en una columna de destilación especial, junto con el CO_2 igualmente disuelto, sino que se obtiene una solución de sulfato amónico susceptible de ser empleada directamente, de manera que
25 puede economizarse la cantidad de calor necesaria para la expulsión del amoniaco y resulta innecesario el montaje de una instalación especial para destilar el amoniaco.

30 El procedimiento para la obtención de una solución de sulfato amónico, partiendo de carbamato amónico que no ha reaccionado transformándose en urea, se basa en lo siguiente:

250185



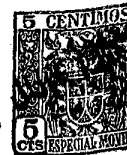
266

El gas de retorno, que resulta en la síntesis de urea partiendo de amoniaco y anhídrido carbónico, o bien de carbamato amónico (que se denominará en la descripción siguiente gas carbamato) está constituido principalmente por anhídrido carbónico y amoniaco, al lado de gases inertes y agua, ya que la transformación de carbamato en urea y agua, según es sabido, no es cuantitativa, y el carbamato que no se ha convertido en urea se descompone de nuevo en sus productos de partida. Cuando, por ejemplo, el 50% del carbamato empleado se ha convertido en urea, el gas carbamato originado contiene, al lado de aproximadamente 9 (30) partes en peso de agua y pocos gases inertes (de 8 a 10 volúmenes %, aproximadamente), 17 (57) partes en peso de amoniaco y 22 (73) partes en peso de anhídrido carbónico para 30 (100) partes en peso de urea obtenida. La fusión de urea que resulta contiene hasta 20% de agua, aproximadamente, es decir, aproximadamente 8(27) partes en peso de las 9 (30) partes en peso obtenidas en la transformación de carbamato, y al lado de esto, un pequeño porcentaje (aproximadamente 2 - 5%) de amoniaco y anhídrido carbónico disueltos. En la patente norteamericana 2.808.125 se describe un procedimiento para la separación de la mezcla gaseosa residual:

Según éste, el amoniaco se absorbe selectivamente de la mezcla gaseosa por una solución acuosa de nitrato amónico que se conduce en ciclo contra el gas carbamato, a presión elevada y a temperatura elevada. La solución de nitrato amónico cargada con amoniaco se expande a continuación en un desorbedor. De esta manera se desprende amoniaco y puede utilizarse nuevamente para la síntesis de carbamato. La solución salina exenta de amoniaco se retorna al circuito de absorción. El anhídrido carbónico que no ha sido absorbido por el nitrato amónico en el absorbedor

250185

26



5 contiene todavía un poco de amoníaco solamente. Esta cantidad depende de cómo funcione el ciclo de nitrato amónico, es decir, de la concentración de la solución salina, de la velocidad de circulación, de la presión y de la temperatura, y por tanto, puede variarse a voluntad, es decir, por ejemplo entre los límites de 2 y 10%.

10 Como el anhídrido carbónico destinado al retorno en la síntesis de carbamato tiene que estar exento prácticamente por completo de amoníaco, se acopla a la absorción de amoníaco un post-lavado con agua. Del agua amoniacal obtenida de esta manera, se destila amoníaco en una instalación de destilación, por calentamiento, y se conduce al absorbedor juntamente con gas carbamato nuevo.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención para fabricar una solución de sulfato amónico en paralelo con la síntesis de urea, es decir, en la elaboración de los gases de carbamato, se sustituye ahora el post-lavado del dióxido de carbono procedente del absorbedor, que contiene un pequeño porcentaje de amoníaco, con agua, total o parcialmente, por un tratamiento con ácido sulfúrico, reaccionando el amoníaco y el ácido sulfúrico cuantitativamente para dar sulfato amónico.

20 La invención se explicará con más detalle con referencia al esquema de flujo que se adjunta (figura No. 1).

25 Se hace pasar, a través del conducto tubular 1, gas carbamato, que contiene, por kilogramo de urea producida, al lado de 0,030 kg., de agua (correspondiente a 4,8 volúmenes %) y una pequeña cantidad de gas inerte (por término medio aproximadamente 10 volúmenes %), 0,556 kg. de amoníaco aproximadamente (que corresponden a 56,7 vol. %), aproximadamente y aproximadamente 0,718 kg. de anhídrido carbónico (que corresponden

250185

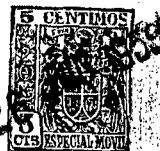


26 JUL

a 28,5 vol. % aproximadamente), a la instalación de extracción de amoniaco, constituida por el absorbedor 2 y el desorbedor 3. En el absorbedor 2, la solución de nitrato amónico de 45-65 %, que se conduce en circuito, absorbe la mayor parte del amoniaco de la mezcla gaseosa. La temperatura de absorción se mantiene entre 137 y 152°; la presión, entre 9 y 11 atmósferas. En el desorbedor 3, se expulsa de la solución el amoniaco por expansión y se conduce de nuevo a la síntesis de carbamato a través del conducto 15. La composición de la mezcla gaseosa que sale del absorbedor 2 puede variarse modificando las condiciones de la absorción. Aumentando la circulación de nitrato amónico, aumentando la temperatura de absorción y/o la presión o la concentración salina, se aumenta la capacidad de absorción para amoniaco. Si las condiciones de reacción se modifican en sentido contrario, se disminuye aquella. Por término medio, la mezcla gaseosa que sale del absorbedor 2 contiene aproximadamente 80 vol. % de anhídrido carbónico, 2-10 vol. % de amoniaco y 3-8 vol. % de agua, al lado de una pequeña cantidad de gases inertes.

A través del conducto 4, llega a la columna de postlavado 5. Aquí, de acuerdo con la invención, se extrae por lavado el amoniaco residual con ácido sulfúrico, que es conducido a través del conducto 6, es decir, se convierte en sulfato amónico. Intercalando un ciclo de sal, constituido por la bomba 17, el conducto tubular 18 y el refrigerante 19, se consigue una reacción cuantitativa entre ácido y amoniaco. El anhídrido carbónico exento de amoniaco se retorna a la síntesis del carbamato pasando por el conducto 10; el sulfato amónico, cuya concentración puede regularse me-

250185



diante adición de agua por 16, se saca en forma de solución acuosa de 30-60 %, por 11.

5 Cuando el gas de anhídrido carbónico bruto conducido al post-lavado contiene más amoníaco que lo necesario para la producción de la cantidad del sulfato amónico precisa como adición para la urea, se extrae por lavado, mediante lavado parcial con agua (introducción de agua 7, derivación 8) el amoníaco en exceso, después de tratamiento parcial de la mezcla gaseosa con ácido sulfúrico. La solución acuosa de 10 amoníaco se libera de amoníaco por calentamiento en la disposición de destilación 13, el cual se hace recircular a la columna de absorción 2 a través de la tubería 14. El agua de lavado exenta de amoníaco sale de la columna de destilación por 9, como agua residual.

15 A diferencia de esta posibilidad para disminuir la cantidad de sulfato amónico resultante por los lavados parciales con agua, puede aumentarse la producción de sulfato amónico en el post-lavado prescindiendo de un lavado parcial y retirando menos cantidad de amoníaco del gas carbonato en el 20 absorbedor 2, lo cual, como se ha indicado anteriormente, se realiza disminuyendo la circulación de nitrato amónico y rebajando la temperatura de reacción y/o la presión y/o la concentración salina.

25 En la tabla siguiente se indican las relaciones entre la cantidad de urea producida, la proporción ponderal de sulfato amónico añadido, la concentración de nitrógeno en la mezcla urea-sulfato amónico, el contenido de amoníaco correspondiente a las distintas proporciones de adición de sulfato amónico del anhídrido carbónico que sale del absorbedor, y 30 las cantidades de ácido sulfúrico necesarias en el post-lavado.

250185



5	(1)	Peso total de la mezcla urea/ sulfato amónico (kg)	1.000 ...
	(2)	Proporción de urea (kg)	970 ...
	(3)	Proporción de sulfato amónico (kg)	30 ...
	(4)	Nitrógeno en urea (kg)	450,2 ...
	(5)	Nitrógeno en sulfato amónico (kg)	6,3 ...
	(6)	Nitrógeno total en 1000 kg. de mez- cla (kg)	456,5 ...
	(7)	Cantidad necesaria de ácido sulfúri- co de 78% para la proporción de sul- fato amónico (kg)	28,5 ...
10	(8)	Cantidad necesaria de amoniaco para la proporción de sulfato amónico (kg)	7,7 ...
	(9)	Cantidad necesaria de amoniaco para la proporción de sulfato amónico (vol. % en CO ₂ bruto procedente del absorbe- dor)	2,0 ...

15 EJEMPLO I

En una instalación de producción se granulan 40 tdas/h. de urea para lo cual se agregan 1665 kg/h. de la fusión de urea de 90% antes de evaporar 115 kg. de sulfato amónico por hora en forma de solución al 35,6% (6,3% de sulfato amónico con relación al producto final urea y sulfato amónico). Después de evaporar llega a la pulverización la fusión siguiente:

20	Punto de solidificación	118°
	Urea	88,5%
	Sulfato amónico	8,0%
25	Biuret	0,5%
	Agua	3,0%

El fertilizante mixto granulado, seco, desnaturalizado o modificado por sulfato amónico, acusa los siguientes valores:

30	Nitrógeno	45,0%
	Biuret	0,5%

250185



Agua 0,3%
pH 6,7%

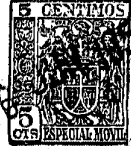
EJEMPLO 2.

5 Un convertidor de urea que no se representa en la figura, se carga con 3000 kg. de carbamato por hora. Se transforman en urea, con desprendimiento de agua, 55% del carbamato empleado (1.650 kg.), es decir, en 1.270 y 380 kg. de agua. El 45% restante de carbamato (1.350 kg.) se descompone en un descomponedor anejo al en los gases de partida, es
10 decir, 588 kg. de amoníaco y 762 kg. de anhídrido carbónico. Una pequeña parte de estos gases se disuelve en la solución acuosa de urea (2 %). La mezcla gaseosa horaria que sale del descomponedor por el conducto tubular 1 (gas carbamato) está constituida todavía (al lado de 8 vol. % de gases inertes)
15 por 576 kg. de amoníaco (que corresponde a 58,8 vol %), 747 kg. de anhídrido carbónico (que corresponde a 29,3 vol. %) y 41 kg. de agua (que corresponde a 3,9 vol. %).

La porción principal de amoníaco y una parte relativamente muy pequeña de anhídrido carbónico se retira de este
20 gas de carbamato en un absorbedor de nitrato amónico 2, de manera que, después de pasar por el absorbedor, resulta anhídrido carbónico gaseoso bruto con la siguiente composición:
Anhídrido carbónico 81,0 vol. % (que corresponde a 726,0 kg. por hora)
25 Amoníaco 6,1 vol. % (que corresponde a 21,1 kg. por hora)
Agua 3,1 vol. % (que corresponde a 11,3 kg. por hora)
Gases inertes 10,8 vol. %

Esta mezcla se conduce a la columna de post-lavado 5, a través del conducto 4, y se libera allí por completo de
30 amoníaco, por tratamiento con ácido sulfúrico, de acuerdo

250185



5 con la invención. Se hacen pasar por el conducto 6, cada hora, 79,3 kg. de ácido sulfúrico de 78% (que corresponde a la cantidad equivalente de 61.7 kg. de ácido sulfúrico para 21 kg. de amoniaco). La solución salina originada se conduce en circuito a través de la bomba 17, el conducto tubular 18 y el refrigerante 19. El rendimiento de sulfato amónico es cuantitativo, alcanzando 82,7 kg. Se retira a través del desagüe 11, en forma de solución acuosa, cuyo contenido salino puede fijarse, mediante adición horaria de 54 litros de agua, a través
10 del conducto 16, en 50%, y se agrega a la urea fabricada originalmente (1.270 kg) antes de evaporar. La mezcla resultante de urea-sulfato amónico tiene un contenido de sulfato amónico de 6,1 % y un contenido de nitrógeno total de 44,87%.

15 El anhídrido carbónico liberado de amoniaco sale de la columna de post-lavado por el conducto 10 y se retorna a la síntesis de urea.

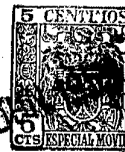
EJEMPLO 3

20 El gas anhídrido carbónico obtenido del absorbedor de nitrato amónico, según el ejemplo 1, con un contenido de amoniaco de 81,0 vol. % (que corresponde a 21 kg. de amoniaco por hora) se trata en el post-lavado solamente con 55 kg. de ácido sulfúrico de 78%, por hora. El ácido sulfúrico se conduce aproximadamente a la mitad de la altura de la columna de lavado, por el conducto 12.

25 La solución salina retirada por el desagüe 11, por hora, contiene 56,3 kg. de sulfato amónico, que se agrega a la urea fabricada originalmente (1.270 kg.). La solución resultante de urea-sulfato amónico contiene 4,25% de sulfato amónico y 45,35 % de nitrógeno total.

30 El anhídrido carbónico bruto lavado con una cantidad

250185



de ácido sulfúrico menor que la del equivalente de amoniaco, sigue conteniendo todavía una cantidad horaria de 6,5 kg. de amoniaco. Este se separa por un lavado parcial con agua (introducción del agua, 7, salida, 8). El anhídrido carbónico que contiene amoniaco se retorna a la síntesis de urea a través del conducto 10; el agua de lavado que contiene anhídrido carbónico y amoniaco, se bombea a la instalación de destilación 13, a través de la derivación 8.

Por la acción del calor se expulsan aquí el amoniaco y el anhídrido carbónico y se conducen al absorbedor 2, a través del conducto tubular 14. El agua de lavado liberada de este modo de amoniaco y anhídrido carbónico sale de la instalación de destilación por 9 en forma de agua residual.

- N O T A -

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

1º.- Procedimiento para mejorar la capacidad de almacenaje de urea granulada, caracterizado porque se adiciona una solución de urea con sulfato amónico, se concentra por evaporación y, se pulveriza contra una corriente de gas frío.

2º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se añade sulfato amónico en forma cristalina a una solución de urea.

3º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se agrega sulfato amónico en forma de una solución acuosa a una solución de urea.

4º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

250185

26



1 y 3, caracterizado porque se agrega sulfato amónico en una cantidad de más de 5% con relación a la urea de una solución de urea.

5 5º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento cíclico para la elaboración del gas de retorno que contiene amoniaco, anhídrido carbónico, agua y gases inertes, procedente de la síntesis de urea, se conduce por absorción selectiva del amoniaco y retorno separado de amoniaco y anhídrido carbónico, de tal manera que el 10 amoniaco que se separa parcialmente, por lavado con ácido sulfúrico, de la mezcla gaseosa, resulta en forma de una solución acuosa de su sulfato, que se agrega a la urea presente en forma de solución acuosa, fabricada originalmente, antes de la granulación.

15 6º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el amoniaco se separa por lavado a partir de la mezcla gaseosa que contiene principalmente anhídrido carbónico, relativamente pobre en amoniaco, la cual se obtiene por absorción de la porción principal de amoniaco en un absorbedor 20 de nitrato amónico del gas de retorno de la obtención de urea.

25 7º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el contenido de amoniaco de la mezcla gaseosa relativamente pobre en amoniaco, se fija, mediante la adecuada elección de las condiciones de absorción en el absorbedor de nitrato amónico de modo que, por el tratamiento con ácido sulfúrico con formación cuantitativa de sal, se obtiene 30 justamente la cantidad de sulfato amónico necesaria para obtener, en la mezcla del mismo con la urea originalmente fabricada, una concentración determinada de sulfato amónico comprendida entre los límites de 3 y 20%.

250185



8º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la mezcla gaseosa que contiene principalmente CO_2 , relativamente pobre en amoníaco, procedente del absorbedor de nitrato amónico, se lava justamente con la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la formación cuantitativa de sal, para obtener una cantidad determinada de sulfato amónico, y porque el exceso de amoníaco se separa por lavado de la mezcla gaseosa con agua, mediante un lavado parcial que sigue al tratamiento con ácido sulfúrico.

9º.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de almacenaje de urea granulada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN 1959

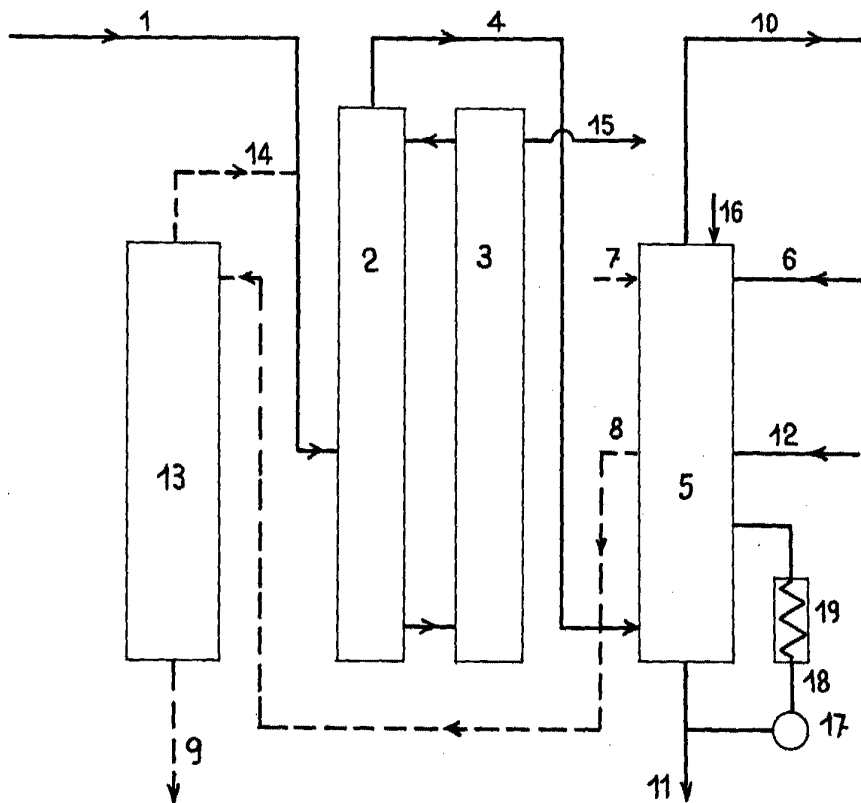
P.A.

Alberto de Elzaburu
Dir. Poder,

Escala variable

250185

250185



Alberto de Azaburu
Pov. P. 18393