

251344

P.- 18.572

1121 S

Rehecha I

12 DIC. 1959



251344

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INVENCION
 en
 ESPAÑA
 por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
 en 2 van der Maesenstraat, Haerlen, Holanda, por:
 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UREA.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de urea partiendo del amoniaco y del dióxido de carbono.

5 La síntesis de la urea a partir del amoniaco y del dióxido de carbono se lleva a cabo usualmente llevando el amoniaco líquido y el dióxido de carbono al interior de un espacio de reacción en el que la mezcla de reacción se mantiene a una presión de al menos 160 atmósferas y una temperatura de 150 a 200°C. Los componentes de reacción reaccionan primero formando carbamato de amonio, y esta reacción es seguida por la
 10 conversión del carbamato de amonio en urea y agua. Ahora bien, esta conversión no es completa; según la temperatura y la

251344



presión se alcanza un equilibrio en el cual el grado de conversión es del 45 al 55%. Este equilibrio puede ser adelantado en favor de la formación de urea agregando el espacio de reacción una cantidad de NH_3 superior a la estequiométrica o, en otros términos, empleando durante la síntesis una relación molar NH_3/CO_2 mayor que 2. No obstante, aún así, la conversión del carbamato de amonio en urea y agua dista mucho de ser completa, de modo que el producto en fusión que sale del recipiente de síntesis contiene todavía, además de urea y agua, una cantidad de carbamato de amonio y, si la mezcla de reacción ha sido tratada a una relación $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 2$, una cantidad de NH_3 libre.

Si el producto derretido de síntesis se expande a una presión suficientemente baja, por ejemplo, a una presión de una atmósfera manométrica, se obtiene una mezcla gaseosa de NH_3 y CO_2 además de una solución de urea de aproximadamente un 75% de concentración. El carbamato amónico que quede todavía en la solución puede ser extraído por completo lavando la solución con un gas, por ejemplo, aire, en una columna de lavado o separación.

La reintroducción inmediata de la mezcla gaseosa que contiene NH_3 y CO_2 , obtenida por expansión y lavado como antes se ha dicho, en el aparato de síntesis tropieza con dificultades técnicas debidas a la formación de carbamato amónico sólido a temperaturas inferiores a 150°C . Por esta razón, hace mucho que en la práctica se viene tratando simplemente la mezcla gaseosa, si es preciso después de absorción en agua, con sulfato amónico, nitrato amónico o cloruro amónico y sosa (véase la Memoria de las patentes U.S. nº 2.056.283 y número 2.087.325). La desventaja de este método consiste en que la

251344



producción de urea propiamente dicha se acopla a la producción en gran escala de otro compuesto nitrogenado.

5 Para eliminar este inconveniente se han venido proponiendo diversos medios, que tienden a una absorción de la
mezcla gaseosa en una cantidad de agua u otro disolvente
apropiado tan pequeña que la solución o suspensión concentrada resultante puede ser devuelta por bombeo al interior
del aparato de síntesis sin ejercer una influencia demasiado
10 adversa sobre el rendimiento de la conversión del carbonato amónico en urea y agua (véanse las Memorias de las patentes U.S. nº 1.898.093 y nº 2.116.881). Ahora bien, siguiendo
tales proposiciones se presenta el problema de que por una
parte solamente es posible obtener una solución de urea pura,
exenta de NH_3 y CO_2 si la urea en fusión se expande a una presión
15 igual o ligeramente mayor que la atmosférica mientras,
por otra parte, sólo es posible absorber en una pequeña cantidad de agua todo el CO_2 que no ha sido convertido en urea,
al tiempo que se forma una solución amoniacal de carbonato
amónico, si la absorción tiene lugar a una presión relativamente
20 alta, al menos de 10 atmósferas manométricas. Es necesario, por tanto, utilizar, además del aparato de síntesis
propiamente dicho, una gran cantidad de equipos auxiliares,
es decir, una columna de expulsión del NH_3 libre no convertido,
un primer alambique de carbonato con condensador, y un
25 segundo alambique de carbonato con condensador. Estos alambiques y condensadores funcionan a diferentes niveles de presión y, por consecuencia, se necesita una considerable inversión
en conductos entre dichos aparatos, y en válvulas de expansión, bombas, y otros dispositivos accesorios de seguridad a presión. Además, se complican el funcionamiento y
30

25 13 44



el control. La presente invención tiende a habilitar un aparato y un procedimiento más sencillos.

5 Conforme a la invención, la mezcla de reacción que proviene del recipiente o de los recipientes de síntesis se expande a una presión de 10 a 45 atmósferas, y se somete, a dicha presión reducida y a una temperatura suficiente para descomponer el carbonato amónico, a un tratamiento de lavado o separación por medio de una corriente inversa de gas inerte que fluye hacia la mezcla de reacción; los gases espontáneamente desarrollados en la expansión y extraídos de la mezcla
10 líquida de reacción por el tratamiento de lavado se pasan a través de una solución de amoníaco para eliminar el CO_2 , obteniéndose así una solución amoniacal concentrada de carbonato amónico; la mezcla de gases no absorbida se enfría primero para condensar el NH_3 gaseoso y se lava después con agua
15 obteniéndose un gas inerte lavado para nuevo empleo en el tratamiento de separación y un líquido amoniacal de lavado al menos parte del cual, en unión de una parte del NH_3 antes condensado, se utiliza para la eliminación del CO_2 ; y la solución amoniacal concentrada de carbonato amónico y el NH_3
20 condensado se llevan de nuevo a la síntesis.

El tratamiento de lavado para la eliminación de CO_2 se lleva a cabo preferiblemente de manera que, una vez iniciado el proceso, la mezcla gaseosa que contiene NH_3 , CO_2 , vapor de agua y gas inerte pasa a la solución amoniacal de carbonato amónico ya formada, esperando su salida o descarga desde la parte inferior de un espacio de lavado después de lo
25 cual, los gases que no han sido absorbidos en la solución de carbonato fluyen hacia arriba a contracorriente a través de la solución amónica que contiene poca agua. De esta mane-
30

251344



5 ra, la mayor parte del CO_2 se condensa inmediatamente en solución de carbamato amónico ya en la base del espacio de lavado. El volumen de NH_3 líquido que ha de hacerse refluir para su empleo en este tratamiento de lavado depende de la cantidad de CO_2 a condensar en carbamato amónico. Como aproximación, puede decirse que el calor liberado en la condensación del CO_2 gaseoso como solución de carbamato amónico ha de ser extraído por el NH_3 líquido de reflujo que se evapora en el tratamiento de lavado para la eliminación de CO_2 .

10 La presente invención incluye un aparato para poner en práctica el nuevo procedimiento. A continuación se describe una realización del invento, a título de ejemplo, con referencia al dibujo esquemático adjunto que ilustra una instalación de síntesis.

15 Los componentes de reacción, NH_3 y CO_2 se llevan al aparato 1 de síntesis de la urea a través de las tuberías 18 y 19 respectivamente. La presión en el autoclave de urea es de 170 a 300 atmósferas. La urea en fusión resultante, que contiene carbamato aún no convertido en urea, NH_3 disuelto y algo de agua, es expandido a una presión de 10 a 30 atmósferas
20 por medio de la válvula 2, después de lo cual se conduce el producto de reacción a un separador 4 de gases y líquido, a través de un calentador 3.

25 Desde este separador fluye una solución de urea con carbamato, a la misma presión de 10 a 45 atmósferas, al interior de la columna de separación 5 que está provista de serpentines de vapor, y en esta columna la solución es lavada con gas inerte que se hace entrar por la base de la columna a través de la tubería 6.

30 Por la base de la columna 5 se hace salir a través de

25 13 44



la tubería 7 una solución de urea prácticamente exenta de car-
bamato, solución que puede ser sometida a tratamiento con cris-
tales o perlas de urea de la manera usual. Desde la parte al-
ta de la columna 5 sale por la tubería 10 una mezcla de NH_3 ,
5 CO_2 , gas de lavado y algo de agua. Juntamente con el gas que
se desarrolla de modo espontáneo en la expansión (tubería 8),
la mezcla es conducida a la base de la columna 9, en la cual
entra en contacto con amoníaco líquido admitido por la parte
alta de la columna a través de la tubería 17, mientras se su-
10 ministra agua en forma de solución de NH_4OH a la columna 9
a través de la tubería 16. Como consecuencia, es posible des-
cargar de la base de la columna 9 una solución concentrada
de amoníaco y carbonatoamónico, solución que es obligada a
entrar de nuevo en la vasija de reacción de urea por medio
15 de una bomba lla intercalada en la tubería 11.

Por la parte alta de la columna 9 escapan NH_3 exento
de CO_2 más gas de lavado o separación, el primero de los cua-
les se condensa en el condensador 12. Parte del NH_3 líquido
vuelve por reflujo a la columna 9 y el resto va a un depósi-
20 to de regulación (no indicado en el dibujo) desde el cual el
 NH_3 es obligado a retroceder al interior del autoclave de
urea por medio de la tubería 18.

Del condensador 12 se descarga asimismo una mezcla no
condensada de NH_3 y gas inerte. En un lavador 13, el NH_3 es
25 lavado con agua que entra por la tubería 15. La solución de
 NH_4OH a descargar por la base de este lavador se lleva a la
parte alta de la columna 9 como líquido lavador, los gases
inertes lavados que salen por la parte alta del lavador 15
vuelven a la columna separadora 5 a través de la tubería 6
30 y de la bomba 20. Como el NH_3 y el CO_2 de nueva aportación
3 2

25 1344



al autoclave 1 de urea siempre contienen cierta proporción de materia inerte, como consecuencia de lo cual la cantidad de material inerte en circulación tiende a aumentar, la tubería 6 ha sido provista de una tubería de descarga 21, a través de la cual se puede dar salida al excedente de material inerte.

EJEMPLO

A la vasija de reacción se llevan por hora 1035 kg de NH_3 , 614 kg de CO_2 , comprendiendo 11 kg de material inerte, y una solución de carbamato (composición: 452 kg de NH_3 , 370 kg de CO_2 y 206 kg de agua). Esta mezcla de reacción se pone a una presión de 200 atmósferas manométricas y una temperatura de 180°C , como consecuencia de lo cual sale del autoclave una cantidad horaria de producto derretido de síntesis consistente en 798 kg de urea, 686 kg de carbamato amónico, 736 kg de NH_3 y 446 kg de agua. Este producto derretido se expande a una presión de 17 atmósferas manométricas y se lleva al separador 4 de vapores y líquidos a través del calentador 3 a una temperatura de unos 120°C . El líquido separado es lavado, en la columna de separación o lavado, con 123 kg de nitrógeno a una temperatura de unos 110°C . Por la base de la columna de separación se da salida a 1189 kg de solución de urea, consistente en 798 kg de urea, 355 kg de agua y 36 kg de $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Los gases descargados de la columna de separación se unen a los gases que escapan del separador de líquidos y gases. La mezcla de gases, que consta de 1016 kg de NH_3 , 370 kg de CO_2 , 91 kg de H_2O y 134 kg de gas inerte, es lavada a contracorriente con amoníaco líquido que contiene agua, en una columna de lavado 9, en la que la temperatura

251344



de la base y de la parte alta se mantienen a unos 90°C y unos 50°C , respectivamente. El NH_3 que escapa de la columna de lavado 9 se condensa por enfriamiento y refluye en parte al interior de la columna de lavado 9, devolviéndose el resto a la síntesis de la urea. La mezcla de gases que escapa del condensador, y que consta de 134 kg de gas inerte y 134 kg de NH_3 , es lavada con 115 kg de agua en el lavador 13; los 249 kg de NH_3 en solución, obtenidos en este lavado, se hacen refluir asimismo al interior de la columna de lavado 9. Desde la base de la columna de lavado 9 se descarga o da salida a una solución de carbamato consistente en 452 kg de NH_3 , 370 kg de CO_2 y 206 kg de agua, solución que es enviada de nuevo por medio de una bomba a la vasija de reacción de urea. A través de la tubería 19 se descargan 11 kg de material inerte, devolviéndose el resto a la base de la columna de separación.

De esta manera, el 60,3% del CO_2 es convertido en urea a una relación molar NH_3/CO_2 de 3,96 y una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de 0,52, siendo devuelto a la vasija de reacción de urea prácticamente todo el NH_3 y CO_2 no convertido en urea.

El proceso tiene la ventaja de que la expulsión del carbamato del producto derretido de urea con contenido de carbamato entregado por el reactor de urea, y la subsiguiente condensación en una solución concentrada de amoníaco y carbamato amónico, no se efectúan en un número de etapas de presión diferente sino en una sola etapa, en la cual, por el efecto del gas de separación o lavado, la presión parcial de vapor del NH_3 y CO_2 sobre la solución de urea a liberar de carbamato va decreciendo gradualmente, mientras el NH_3 y el CO_2 liberados se condensan a una presión relativa-

25 13 44

120



mente elevada en amoníaco con agua. A causa de esta presión relativamente elevada es posible obtener una solución de carbamato concentrada, que puede ser pasada de nuevo por el espacio de reacción de síntesis de urea propiamente dicho, en la vasija de reacción 1, sin una disminución de rendimiento demasiado elevada. Debido a la ausencia de varias etapas de diferente presión en el aparato de recirculación, el número de columnas queda restringido a tres, es decir, a una columna 5 de lavado o separación, una columna 9 de condensación de NH_3 y CO_2 en solución de carbamato amónico, y una columna de lavado 13 con líquido para extraer el NH_3 de los gases inertes. Además, sólo hacen falta unas pocas válvulas de expansión, es decir, una válvula 2, una válvula 14 en la tubería 7 de salida de urea y una válvula, en la tubería de salida o descarga 21; y sólo hacen falta tres bombas sencillas, a saber: una bomba 11a para introducir a presión en la vasija de reacción de urea la solución de carbamato amónico resultante, una bomba 20 para mantener en circulación el gas inerte auxiliar, y una bomba (que no aparece en el dibujo) para llevar agua al lavador 13 de presión, por medio de la tubería 15. Como en las tres columnas 5, 9 y 13 se mantiene siempre una presión uniforme, el control y el funcionamiento son sencillos, y la prevención de las dificultades de funcionamiento mucho más fácil, de modo que se obtiene un aparato de recirculación de gran seguridad funcional.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 8 de Agosto de 1958, bajo el número 230.353, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA 251344



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

5 1ª.- Un procedimiento para la preparación de urea por síntesis a partir de NH_3 y CO_2 , en el que la mezcla de reacción que procede de la vasija³ o vasijas² de reacción de síntesis se expande a una presión de 10 a 45 atmósferas, y es sometida, a dicha presión reducida y a una temperatura suficiente para descomponer el carbamato amónico, a un tratamiento de lavado o separación por medio de una corriente inversa de gas inerte que fluye hacia la mezcla de reacción, y los gases espontáneamente desarrollados en la expansión y extraídos de la mezcla líquida de reacción por dicho tratamiento de lavado se tratan a la presión de 10 a 45 atmósferas en amoníaco líquido y una solución concentrada de carbamato amónico que son devueltos al espacio de síntesis.

15 2ª.- Un procedimiento para la preparación de urea por síntesis a partir de NH_3 y CO_2 , en el que la mezcla de reacción que procede de la vasija³ o vasijas² de reacción de síntesis se expande a una presión de 10 a 45 atmósferas y es sometida, a dicha presión reducida y a una temperatura suficiente para descomponer el carbamato amónico, a un tratamiento de lavado o separación por medio de una corriente inversa de gas inerte que fluye hacia la mezcla de reacción; los gases espontáneamente desarrollados en la expansión y extraídos de la mezcla líquida de reacción por dicho tratamiento de lavado se pasan a través de una solución de amoníaco para eliminar el CO_2 obteniéndose así una solución amoniacal concentrada de carbamato amónico; la mezcla de gases no absorbida

25 1344



se enfría primero para condensar el NH_3 gaseoso y se lava después con agua obteniéndose un gas inerte lavado para nuevo empleo en el tratamiento de separación y un líquido amoniacal de lavado al menos parte del cual, en unión de una parte del NH_3 antes condensado, se utiliza para la eliminación del CO_2 ; y la solución amoniacal concentrada de carbamato amónico y el NH_3 condensado se llevan de nuevo a la síntesis.

3ª.- Un procedimiento para la preparación de urea.

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 once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

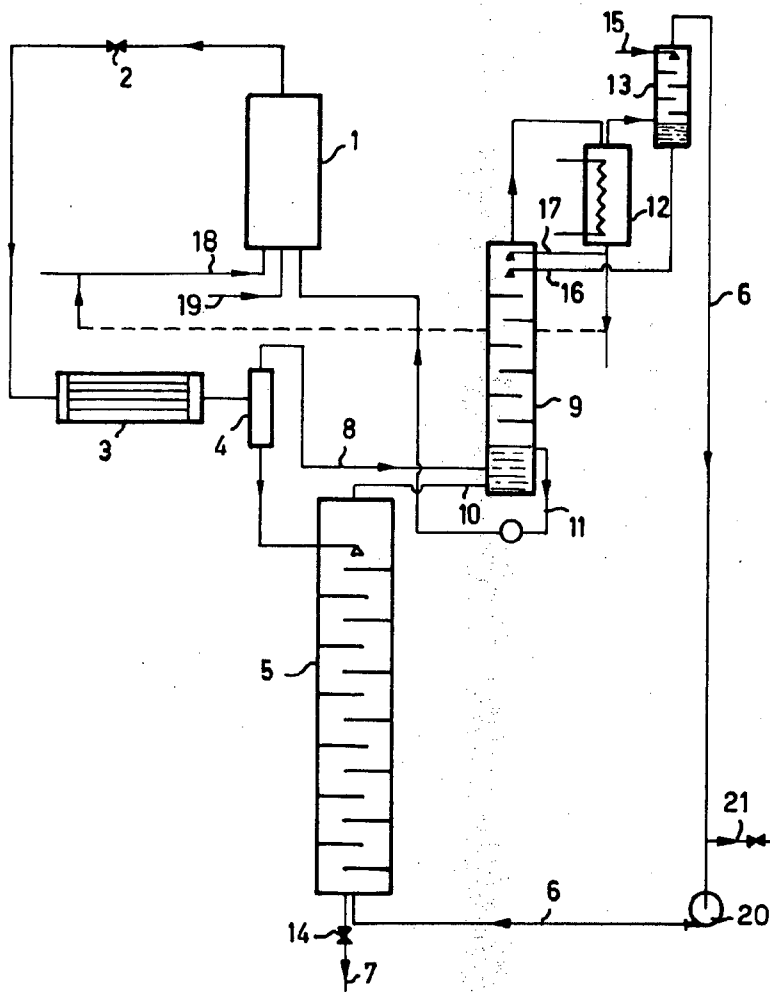
12 DIC. 1959

F. A.

Alberto de Lizaburu
Fiscal



251344



[Handwritten signature]