

287518

29 ABR



287.518

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Un método para sintetizar urea"

==.==.==.==.==.==

Solicitante: CHEMICAL PROCESSES OF OHIO, INC., entidad norteamericana,
residente en P.O.Box 277, Northport, Michigan, EE. UU.
de A.

==.==.==.==.==.==



287518

Esta invención se refiere a la producción de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono.

Hay un número de procesos comerciales de síntesis de urea en los cuales se produce la urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono que reaccionan, primero, para formar carbamato de amonio, este último siendo convertido a urea, con la formación simultánea de agua. Con respecto a esto, véase el artículo por W. H. Tonn, Jr. en "Ingeniería Química" de Octubre 1955, páginas 186-190. Estos procesos comerciales funcionan todos en condiciones de temperaturas relativamente altas del orden de 160°C. a 210°C. y presiones del orden de 122.50 a 420 kgs/cm² y bajo tales condiciones, el carbamato de amonio, formado como un producto intermedio, es extremadamente corrosivo. Por consiguiente, el arte está y

287518

29A



ha estado preocupado con medios para vencer este problema de la corrosión. Las soluciones que se han propuesto incluyen forrar el equipo de reacción con plomo o plata, forrar el equipo de reacción con aceros de cromo y níquel o fabricarlo con los mismos, e introducir sustancias inhibidoras de la corrosión, con los reactivos. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos de Norteamérica No. 2,727,069 a favor de Van Waes.

De acuerdo con la presente invención, la corrosión es reducida al mínimo en procesos de síntesis de urea en los cuales, el amoníaco y el dióxido de carbono son reaccionados bajo condiciones de temperaturas y presiones relativamente altas, para formar una fusión de carbamato de amonio, normalmente corrosivo, en el aparato que tiene superficies expuestas a la mezcla de reacción, conduciendo la reacción en el aparato de tal modo que, las superficies del mismo, expuestas a la mezcla de reacción, es zirconio.

Aunque el proceso de esta invención es aplicable a cualquiera de los presentes procesos comerciales de síntesis de urea que incluyen una operación directa, se prefiere separar y reciclar los componentes de amoníaco y dióxido de carbono del chorro de gas saliente, proveniente de la unidad de síntesis de urea. Varios métodos, para llevar a cabo la separación y reciclaje del



287518

amoníaco y dióxido de carbono, están descritos en un artículo por L. H. Cook en "Progreso de la Ingeniería Química", Volumen 50, No. 7 (Julio 1954) en las páginas 327-330. En otro método preferido para llevar a cabo la separación y reciclo del amoníaco y dióxido de carbono, una mezcla gaseosa que contiene, por lo menos, un mol de amoníaco por mol de dióxido de carbono, a una presión dentro de los límites de alrededor de 4.90 a alrededor de 19.60 kgs/cm²,a, se le pone en contacto con una alquilolamina líquida de, por lo menos, 50 por ciento, por peso, de concentración (el balance presente siendo mayormente agua) en una primera etapa de contacto, en la cual, todo el dióxido de carbono es absorbido por la alquilolamina y suficiente amoníaco líquido es introducido en la porción superior de la primera etapa de contacto, para mantener la temperatura de la alquilolamina de residuo en el nivel máximo que evita la excesiva degradación de la alquilolamina que, de lo contrario, ocurriría, el amoníaco no absorbido siendo sacado de la primera etapa de contacto. La alquilolamina enriquecida con dióxido de carbono y amoníaco, es sacada de la primera etapa de contacto y pasada a una segunda etapa de contacto mantenida a una presión dentro de los límites de alrededor de 1.05 a 3.50 kgs/cm²,a. En la segunda etapa de contacto, el amoníaco es desabsorbido de

287518



la alquilolamina enriquecida, el gas de amoníaco siendo sacado de la segunda etapa. La alquilolamina enriquecida con dióxido de carbono es sacada de la segunda etapa de contacto y pasada a una tercera etapa, en la cual, se le calienta liberando, así, dióxido de carbono absorbido, el dióxido de carbono liberado siendo extraído de la tercera etapa. La alquilolamina líquida, sustancialmente libre de amoníaco y dióxido de carbono, disueltos, es entonces sacada de la tercera etapa.

Ventajosamente, la segunda etapa de contacto es operada como una combinación de absorbedor y desprendedor, y un segundo chorro de una mezcla gaseosa que contiene amoníaco y dióxido de carbono es, también, pasado a la segunda etapa de contacto en la cual, el dióxido de carbono es absorbido del segundo chorro.

Entretanto que, la proporción molar de amoníaco a dióxido de carbono, en ambos chorros, puede variar dondequiera de alrededor de 95:1 a alrededor de 1:1, se prefiere que la proporción molar de amoníaco a dióxido de carbono, en el primer chorro, sea de alrededor de 20:1 a alrededor de 2:1, y, donde la segunda etapa de contacto sea operada como una combinación de absorbedor y desprendedor, que la proporción molar, en el segundo chorro, sea de alrededor de 20:1 a alrededor de 1:1, preferiblemente, de alrededor de 10:1 a alrede-

287518



dor de 1:1. Ambos chorros, el primero y el segundo, pueden contener vapor de agua hasta la saturación. Se prefiere, sin embargo, que la proporción molar de agua a los moles totales de amoníaco y dióxido de carbono, en el primer chorro, no exceda de alrededor de 0.25:1, y, que la proporción molar de agua a los moles totales de amoníaco y dióxido de carbono, en el segundo chorro, no exceda de alrededor de 2:1.

Las alquilolaminas apropiadas para ser empleadas en el método arriba descrito y en esta invención, incluyen mono-, di-, y trietanolamina, propanolamina y similares. Se ha encontrado que es particularmente ventajoso emplear mono-etanolamina.

En el proceso de la patente de los Estados Unidos de Norteamérica No. 2,727,069, arriba mencionado, donde se emplean superficies de acero de cromo y níquel, la síntesis debe ser efectuada en la presencia de 0.1 a 3.0%, por volumen, de oxígeno, basándose en la cantidad de dióxido de carbono utilizado. Un número de ventajas del proceso de esta invención se desprenden del hecho de que no se necesita añadir oxígeno al sistema de reacción. Una de tales ventajas es que se logra utilizar más eficientemente el volumen del compresor y el reactor. Una ventaja adicional del proceso de la invención es que pueden emplearse temperaturas de reacción

287518



más altas, v.gr., de 193°C. a 232°C., sin corrosión
indebida, pero con velocidades de reacción más altas y
conversiones más altas, por paso.

Otra ventaja ocurre donde el contenido de
5 amoníaco y dióxido de carbono de los gases que salen de
la descomposición de carbamato de amonio, es separado
antes del reciclo por medio de un absorbente de alquilol-
amina, tal como, mono-, di-, y trietanolamina, propa-
nolamina y similares, ya que se ha encontrado que la
10 presencia de oxígeno en tales sistemas de separación de
absorbente contribuye a la degradación del absorbente
de alquilolamina.

Una incorporación preferida del proceso de
esta invención está ilustrada detalladamente por el
15 ejemplo siguiente, tomado conjuntamente con el dibujo
que se acompaña.

EJEMPLO I

Haciendo referencia al dibujo adjunto, las su-
perficiees expuestas a la mezcla de reacción en el reac-
20 tor 1, conducto 4 y válvula 5, están construídas con
zirconio, disponible comercialmente, que contiene los
siguientes metales aleadores en los siguientes porcen-
tajes por peso: cromo, 0.1%; estaño, 1.5%; hierro, 0.14%;
y níquel, 0.06%. Dióxido de carbono de gran pureza es-
25 tá introducido en el reactor 1, por medio del conducto 2,

287518



en la cantidad de 7301.23 kilogramos por hora, y amoníaco líquido excediendo sustancialmente de la cantidad estequiométrica v.gr., 11283.72 kilogramos, por hora, está bombeado adentro, a través del conducto 3. El reactor funciona bajo una presión de alrededor de 275 atmósferas, a alrededor de 204°C. La conversión a urea, basada en el dióxido de carbono introducido en el reactor, es de alrededor de 76 por ciento, por paso. El chorro producto fluye del reactor 1, por la vía del conducto 4, a través de la válvula 5 de descenso de la presión, que reduce la presión a alrededor de 16 atmósferas, y, luego, dentro del intercambiador 6 primario, calentado por vapor, por la vía del conducto 7. En el intercambiador 6, bajo la presión reducida, el carbamato se disocia en dióxido de carbono y amoníaco. El chorro producto sale del intercambiador 6 por la vía del conducto 8, y entra en el separador 9, donde los gases son evaporados instantáneamente y el carbamato residual es descompuesto. Del separador 9, el chorro de urea cruda está pasado, por la vía del conducto 10, al concentrador 11 calentado por vapor, donde los gases remanentes están sacados conjuntamente con parte del agua formada durante la reacción. La solución de urea cruda, que contiene 7566.82 kilogramos, por hora, de urea, y 1661.64 kilogramos, por hora, de agua, está ex-

20 ABR



287518

traída del concentrador 11 por la vía del conducto 12 y sometida a un proceso ulterior (no mostrado), tal como nodulización o purificación por cristalización, a partir de agua.

5 Por la parte alta del separador 9, hay extraído, por la vía del conducto 13, y pasado a la porción inferior del absorbedor 14 de alta presión, un chorro de gas a una temperatura de 116°C. a 138°C. y a una presión de 16.10 kgs/cm², a, compuesto de 6782.30
10 kilogramos, por hora, de amoníaco; 148.91 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono y 152.09 kilogramos, por hora, de vapor de agua. En el absorbedor 14, los gases que están entrando a través del conducto 13, están puestos en contacto, contracorriente, con un chorro líquido compuesto de 13582 kilogramos, por hora,
15 de monoetanolamina, 64.92 kilogramos, por hora, de agua y 49.03 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono, que entran en la porción superior del absorbedor 14 por la vía del conducto 15. También hay introducido en
20 la parte de arriba del absorbedor 14, por la vía del conducto 16, un chorro de 1328.86 kilogramos, por hora, de amoníaco líquido a 35°C., y 6627.04 kilogramos, por hora, de amoníaco, están extraídos por la parte alta del absorbedor 14, por la vía del conducto 17, a una
25 temperatura de 40°C. y 15.75 kgs/cm², a.

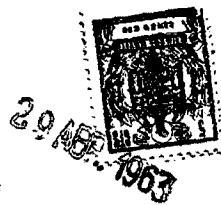
20/10
287518



Un chorro a una temperatura de 135°C., compuesto de 13582.77 kilogramos, por hora, de monoetanolamina, 217.01 kilogramos, por hora, de agua, 1494.11 kilogramos, por hora, de amoníaco, y 1538.15 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono, está extraído, como residuo, del absorbedor 14, por la vía del conducto 18, y pasado al absorbedor 19, de baja presión. Un chorro compuesto de 5349.03 kilogramos, por hora, de monoetanolamina, 25.88 kilogramos, por hora, de agua y 19.07 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono, está entrando en la porción superior del absorbedor 19, a través del conducto 15a. Un chorro que contiene 202.48 kilogramos, por hora, de amoníaco, 263.32 kilogramos por hora, de dióxido de carbono y 457.18 kilogramos, por hora, de vapor de agua está entrando en la porción inferior del absorbedor 19, por la vía del conducto 20, del concentrador 11, a una temperatura de 132°C a 149°C., y una presión de 1.75 kg/cm², a. También hay introducido en la parte de arriba del absorbedor 19 por la vía del conducto 21, un chorro de 528 kilogramos, por hora, de amoníaco líquido, a 27°C., y 222.46 kilogramos, por hora, de amoníaco, están extraídos por la parte alta del absorbedor 19, por la vía del conducto 22, a una temperatura de -27°C. y a una presión de 1.40 kg/cm², a.

Un chorro compuesto de 18931.8 kilogramos, por

287518



hora, de monoetanolamina, 1820.54 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono y 700.07 kilogramos por hora, de agua, está extraído, como residuo del absorbedor 19, por la vía del conducto 23, a una temperatura de 135°C. 5 mantenida por el reboiler 23a, (equipo de transferencia calorífica que produce vapor en el fondo). El chorro del conducto 23 está pasado a través del intercambiador 24, en el cual su temperatura es elevada a 154°C. y, luego, está introducido, por la vía del conducto 25, en 10 la porción superior del desabsorbedor 26. Por la parte alta del desabsorbedor 26 están extraídos, por la vía del conducto 27, a una temperatura de 92°C. y a una presión de 1.24 kg/cm², a, 1752.44 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono y 1176.77 kilogramos, por hora, 15 de agua. Un chorro a una temperatura de 177°C., compuesto de 18931.8 kilogramos, por hora, de monoetanolamina, 90.8 kilogramos, por hora, de agua y 68.1 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono, está extraído, como residuo, del desabsorbedor 26, por medio del con- 20 ducto 28 y pasado al intercambiador 23. La temperatura del chorro del conducto 28 es reducida por el intercambiador 24 a 154°C. y el chorro del conducto 28 está entonces, pasado, por la vía del conducto 29, al intercambiador 30, en el cual su temperatura es reducida 25 adicionalmente a 43°C. y desde donde está pasado, por

287518



la vía del conducto 15, al absorbedor 14, y el conducto
15a, al absorbedor 19. El chorro de dióxido de carbono
y agua, del conducto 27, está enfriado en el condensa-
dor 50 a 49°C. y descargado, a través del conducto 51,
dentro del separador 52. La descarga gaseosa prove-
niente del separador, a través del conducto 53, contie-
ne 1752.44 kilogramos, por hora, de dióxido de carbono
y 76.73 kilogramos, por hora, de vapor de agua. El
agua sale del separador 52, por la vía del conducto 54,
que se descarga en los conductos 55 y 56. El conducto
55 retorna 567.5 kilogramos, por hora, de agua al des-
absorbedor 26, como reflujo. El conducto 56 descarga
532.54 kilogramos, por hora, de agua para desperdicio.

El vapor de amoníaco de alta presión, en el
conducto 17, proveniente del absorbedor 14, está pasado
al condensador 31, en intercambio térmico indirecto con
agua de enfriamiento, donde es licuado. El vapor de
amoníaco de baja presión, en el conducto 22, provenien-
te del desabsorbedor 19, está combinado con vapor de
amoníaco que sale del subenfriador 43, por la vía del
conducto 47, y con vapor de amoníaco ventilado del con-
densador 31 por la vía del conducto 32, y el chorro com-
binado pasa, por la vía del conducto 33, al compresor
34. El vapor de amoníaco, comprimido, está pasado al
condensador 31 donde es licuado. El amoníaco líquido

287518



sale del condensador 31, por la vía del conducto 36, al receptor 37. El amoníaco líquido sale del receptor 37, por la vía del conducto 38 que se descarga en los conductos 39 y 40. El conducto 39 se descarga dentro del conducto 16, que pasa amoníaco líquido a la parte de arriba del absorbedor 14, y adentro del conducto 48, que retorna 6994.78 kilogramos, por hora, de amoníaco líquido, a la unidad de síntesis de urea. El amoníaco de relleno está suministrado a través del conducto 49.

El chorro de amoníaco líquido, que está pasando a través del conducto 40, es descargado en los conductos 41 y 42. El conducto 41 lleva el amoníaco líquido a través del subenfriador 43 y, de ahí, por la vía del conducto 21, al absorbedor 19. El amoníaco líquido que pasa, por la vía del conducto 42, adentro del subenfriador 43, se vaporiza instantáneamente subenfriando, así, el amoníaco líquido que está pasando a través del subenfriador, por la vía del conducto 41. El controlador 45 del nivel del líquido mantiene el nivel del amoníaco líquido, en el subenfriador 43, a un nivel predeterminado, mediante el retorno del exceso de líquido al conducto 40, por la vía del conducto 46.

Mientras que el problema primario de corrosión existe en la porción del sistema de reacción hasta la

287518²⁹



válvula 5, ocurre alguna corrosión en otras partes del sistema, tales como en los conductos 7 y 8, el intercambiador 6 primario y el separador 9 y estos pueden, también, ser construídos con el mismo zirconio comercialmente disponible, aunque pueden ser construídos con acero inoxidable austenítico.

El zirconio usado de acuerdo con la invención, puede ser sin aleación o, como ilustra el ejemplo, aleado con pequeñas cantidades de otros metales, cuya cantidad total no exceda de alrededor de 6 por ciento, por peso, y, preferiblemente, que no exceda de alrededor de 3 por ciento, por peso. Entre los tipos de zirconio sin aleación que se pueden usar están los siguientes, los porcentajes siendo por peso:

GRADO

	11	12	21
Zirconio (mínimo)			99.5%
Zirconio + hafnio (mínimo)	99.5%	99.5%	
Impurezas (máximo)			
Hierro + Cromo	0.2%	0.05%	0.17%
Nitrógeno	0.01%	0.01%	0.007%
Hafnio			0.02%
Dureza Brinell (máximo)	165	150	150

287518²⁹ APR 1963



En las designaciones de grado usadas en la tabla anterior están las de la empresa "Carborundum Metals Company". Los grados 11 y 12 son para aplicaciones comerciales y contienen un pequeño porcentaje del hafnio que normalmente se encuentra en minerales de zirconio y se diferencian solamente en pureza. El grado 21 es, esencialmente, el mismo que el grado 11, con el hafnio sacado para aplicaciones nucleares. No parece que haya ventaja en el uso del grado nuclear, más caro, en el proceso de esta invención. También, en adición a la aleación usada en el ejemplo, las aleaciones siguientes son igualmente útiles, aquí, nuevamente, los porcentajes son por peso.

GRADO

	32	34	41
	Zircaloy-2	Zircaloy-4	ATR
Estafio	1.5	1.5	
Hierro	0.14	0.21	
Cromo	0.10	0.10	
Níquel	0.05		
Cobre			0.5
Molibdeno			0.5

Las aleaciones de la tabla anterior son vendidas por la Westinghouse y se desarrollaron para aplicar-

287518



las en reactores nucleares de agua a presión. El grado 41 fué desarrollado para usarlo en reactores nucleares enfriados por gas.

N O T A

5 Desorita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio
10 fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 1 de febrero de 1963, Ser. Nº 255.447, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor
15 y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "UN METODO PARA SINTETIZAR UREA"; caracterizándose por lo siguiente:

BA-8858
8864
8869
JJA:np
3/12/63



287518

REIVINDICACIONES

1. Un método para sintetizar urea, que comprende reaccionar amoníaco y dióxido de carbono, bajo condiciones de temperaturas y presiones relativamente altas, para formar una fusión de carbamato de amonio normalmente corrosivo, efectuándose la reacción en un aparato construido de tal manera, que la superficie del mismo, expuesta a la mezcla de reacción es zirconio.

2. El método conforme a la reivindicación 1, en el cual la temperatura de reacción de la síntesis de urea es de 193°C. a 232°C.

3. El método conforme a la reivindicación 1 o la 2, en el cual la reacción se efectúa en una zona de síntesis de urea, el amoníaco y el dióxido de carbono son separados de los gases salientes de la zona de síntesis de urea por medio de un absorbente de alquilolami-

287518

29



na, y el amoníaco es reciclado a la zona de síntesis de urea.

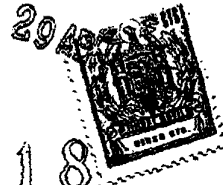
4. El método conforme a la reivindicación 3, en el cual el dióxido de carbono, separado de dichos gases salientes, es reciclado a la zona de síntesis de urea.

5. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, que comprende introducir amoníaco y dióxido de carbono, en una proporción molar de, por lo menos, 2:1, en una zona de síntesis de urea mantenida a condiciones elevadas de temperatura y presión, por medio de lo cual se forma una fusión de carbamato de amonio normalmente corrosivo, como un intermedio, y, por medio de lo cual se produce un chorro producto que contiene urea, vapor de agua, amoníaco y dióxido de carbono, separando del chorro producto una primera mezcla gaseosa que tiene una presión dentro de los límites de alrededor de 4.90 kgs/cm², a, a alrededor de 19.60 kgs/cm², a, y que consiste, esencialmente, de amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua, la proporción molar de amoníaco a dióxido de carbono estando dentro de los límites de alrededor de 20:1 a alrededor de 2:1, y la cantidad de vapor de agua siendo hasta el límite de saturación; separar del chorro producto una segunda mezcla gaseosa que tiene una presión dentro de los límites de alrededor de 1.05 kgs/cm², a, a alrededor

287518



de 3.50 kgs/cm²,a, y que consiste, esencialmente, de amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua, la proporción molar de amoníaco a dióxido de carbono estando dentro de los límites de alrededor de 10:1 a alrededor de 1:1 y la cantidad de vapor de agua siendo hasta el límite de saturación; poner en contacto la primera mezcla gaseosa con una alquilolamina líquida de, por lo menos, 50%, por peso, de concentración de alquilolamina, en una primera etapa de contacto mantenida a una presión dentro de los límites de 4.90 kgs/cm²,a, a 19.60 kgs/cm²,a, en la cual, todo el dióxido de carbono y el agua son absorbidos, introducir suficiente amoníaco líquido en la primera etapa de contacto, para mantener la temperatura de la alquilolamina residuo al nivel máximo que evita la degradación excesiva de la alquilolamina que, de lo contrario, ocurriría, remover gas de amoníaco, desabsorbido, de la primera etapa de contacto, remover la alquilolamina enriquecida con dióxido de carbono, agua y amoníaco, de la primera etapa de contacto, poner en contacto la segunda mezcla gaseosa con ambas, la alquilolamina enriquecida de la primera etapa de contacto y la alquilolamina líquida de, por lo menos, 50%, por peso, de concentración de alquilolamina, en una segunda etapa de contacto mantenida a una presión dentro de los límites de 1.05 kgs/cm²,a, a



287518

3.50 kgs/cm², a, en la cual, todo el dióxido de carbono y agua son absorbidos de la mezcla gaseosa y el amoníaco es desabsorbido de la alquilolamina enriquecida, sacar el gas de amoníaco de la segunda etapa de contacto, sacar la alquilolamina enriquecida con dióxido de carbono y agua de la segunda etapa de contacto y pasarla a una tercera etapa y ahí calentarla, por medio de lo cual son liberados el dióxido de carbono y el vapor de agua, absorbidos, extraer el gas de dióxido de carbono y vapor de agua de la tercera etapa, extraer la alquilolamina líquida, sustancialmente libre de agua y dióxido de carbono de la tercera etapa, licuar el amoníaco sacado de la primera etapa de contacto y de la segunda etapa de contacto y retornar el amoníaco líquido a la zona de síntesis de urea.

6. El método conforme a la reivindicación 5, en el cual el gas de dióxido de carbono y el vapor de agua, extraídos de la tercera etapa, son pasados a una etapa de separación de dióxido de carbono en la cual, el gas de dióxido de carbono es separado del vapor de agua, y el dióxido de carbono es sacado de la etapa de separación y retornado a la zona de síntesis de urea.

7. Un método para sintetizar urea, sustancialmente como se ha descrito anteriormente en la presente.

BA-8864
8869
JJA:np
3/13/63

Madrid 29 de abril 1963.
CHEMICAL PROCESSES OF OHIO, INC.

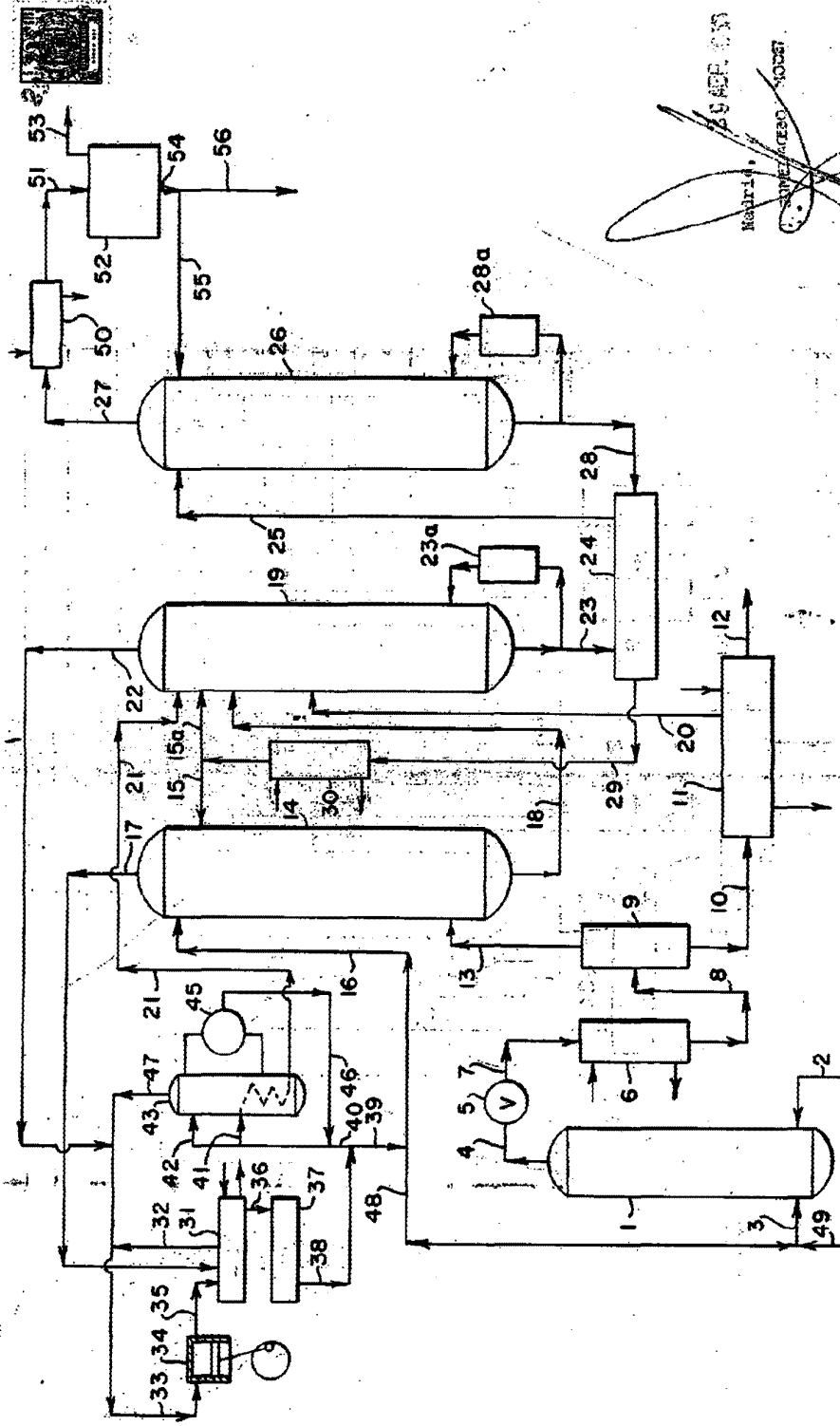
- 19 -

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

287518

287518

ESCALA VARIABLES



287518
MAY 1957
OHIO STATE UNIVERSITY SOCIETY