

25 MAR 1964

P.- 26.247



296471

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 15 de febrero de 1.964, con el nº 296.471

e n

E S P A Ñ A

a nombre de **NORDDEUTSCHE CHEMISCHE WERKE GmbH.**, entidad  
alemana, establecida en Hohenzollernstrasse 26, Hannover,  
República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL"  
Núm. 269.578, expedida el 12-9-61, por: "Un procedimiento  
para la fabricación de urea".

=====

El objeto de la patente principal nº 269.578 es un  
procedimiento para la obtención de urea a partir de monóxido  
de carbono o de gases que lo contengan, por ejemplo,  
gases de generador o de altos hornos, y amoniaco, hacién-  
dose reaccionar en una primera fase el monóxido de carbo-  
5 no o el gas que lo contenga, con azufre elemental a tem-  
peraturas elevadas, para así obtener sulfuro de carboni-  
lo, después de lo cual se hace pasar el sulfuro de carbo-  
10 nilo, después de lo cual se hace pasar el sulfuro de car-  
bonilo formado, después de enfriado, y junto con amoniaco,



2  
sobre carbón activo, en el que tiene lugar la formación  
de la urea, mientras que al mismo tiempo se forma también  
adicionalmente ácido sulfhídrico. De acuerdo con la parti-  
cularidad característica de la patente principal, se ope-  
5 ra en la primera fase con tiempos de permanencia de entre  
5 y 20 segundos, a temperaturas de entre 550 y 700°C,  
mientras que en la segunda fase se trabaja con temperatu-  
ras de reacción de entre 60 y 100°C.

10 En la mejora del procedimiento para la obtención de  
COS a partir de CO y de vapor de azufre, se comprobó que,  
especialmente empleando catalizadores por contacto con-  
sistentes en sulfuros de metales de los grupos 5<sup>o</sup>, 6<sup>o</sup>,  
7<sup>o</sup> y 8<sup>o</sup> del sistema periódico, bastan ya temperaturas  
de reacción inferiores a 300°C, también los tiempos de  
15 permanencia pueden ser considerablemente inferiores a  
un segundo, pudiendo ascender, por ejemplo, a 0,01 segun-  
do, si se llega con las temperaturas hasta 550°C. Además  
ha repercutido favorablemente una adición de CO<sub>2</sub> al CO,  
en cuanto a la represión de la formación de CS<sub>2</sub>. De acuer-  
do con los resultados de los ensayos de que se dispone, no  
20 se trata a este respecto de un efecto termodinámico, sino  
de un efecto cinético.

Nuevos ensayos han demostrado ahora, que esta reac-  
ción de oxisulfuro de carbono con amoniaco para formar  
25 urea, no solamente discurre a velocidad suficiente para  
procesos técnicos cuando se lleva a cabo sobre carbón ac-  
tivo, sino también sobre otras sustancias capilarmente ac-  
tivas con estructura de microporos. Especialmente apropia-  
dos como "catalizadores" en la fase 2<sup>a</sup>, son el óxido de  
30 aluminio activo y el gel de sílice, mientras que es menos

296471



apropiada la piedra pómez sintética conocida bajo el nombre comercial de "Stuttgarter Masse". La conversión del  $\text{COS}$  y  $\text{NH}_3$  en urea se debe, según los ensayos efectuados, a condensación capilar, es decir, a que en los microporos tiene lugar una "licuación" de los participantes en la reacción  $\text{COS}$  y  $\text{NH}_3$ . Por consiguiente, se puede prescindir de la aplicación de presión que, a base de cálculos termodinámicos, sería en sí necesaria para la formación de urea a partir de  $\text{COS}$  y  $\text{NH}_3$ .

10           Se ha descubierto asimismo, que para la fabricación de urea pura, se puede desorber con gas que contenga  $\text{CO}$  el resto de ácido sulfhídrico que todavía está absorbido en el catalizador cargado con urea. Este gas de lavado es introducido seguidamente en el reactor de  $\text{COS}$ ;

15           siendo transformado en oxisulfuro de carbono.

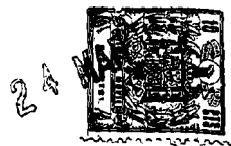
          La extracción de la urea se realiza convenientemente a temperaturas de alrededor de  $80^\circ\text{C}$ . Si la sustancia capilarmente activa es utilizada en estado movido, entonces la extracción de la urea se lleva a cabo preferentemente de manera continua, a contracorriente. Si la sustancia capilarmente activa se emplea en un lecho sólido, entonces se emplean para la lixiviación de la urea las soluciones obtenidas en el proceso de extracción precedentes, con una concentración de urea cada vez menor, y finalmente agua pura. De este modo se obtienen soluciones con un contenido de urea cada vez más alto y, en cada caso, una solución concentrada de urea, de la que, al ser enfriada, cristaliza parte de la urea; la urea restante se obtiene mediante concentración de las aguas madres por evaporación en un evaporador de vacío.

20

25

30

296471



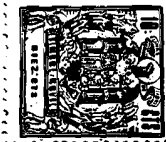
El gas de salida que abandona el último reactor de la urea, contiene todavía pequeñas cantidades de amoniaco. Para eliminar también los últimos vestigios de  $NH_3$  contenidos en el gas de salida, se puede hacer funcionar el reactor de la urea situado en la posición última, a temperaturas inferiores a  $40^{\circ}C$ . Con ello, si bien la formación de la urea se realiza tan solo a pequeña escala, se combina en cambio el  $NH_3$  para formar  $NH_4SH$ , que más tarde se transforma en urea, cuando el reactor de la posición penúltima es hecho funcionar a una temperatura más elevada.

Otra mejora del procedimiento fundamental, estriba en que la urea existente sobre la sustancia capilarmente activa, se extrae de dicha masa de contacto aproximadamente a temperatura ambiente, enfriándose entonces la solución obtenida, a efectos de separación de la urea. La solución subsistente después de la cristalización de la urea, puede calentarse nuevamente mediante permutación térmica, y ser utilizada entonces de nuevo para la extracción.

Si tal es el caso, entonces se debe lavar posteriormente la masa de contacto extraída con solución amoniacal de urea, utilizando para ello amoniaco liquido puro.

La urea es soluble, a temperatura ambiente normal (aproximadamente a  $20^{\circ}C$ ) y bajo una presión de vapor de 8 atm de sobrepresión, en un 50% en amoniaco liquido. Mediante enfriamiento, precipita la urea. De acuerdo con el invento se trabaja tendiendo preferentemente a obtener dicha concentración, enfriándose después esta solución

**296471**



hasta aproximadamente  $-30^{\circ}\text{C}$  mediante permutación térmica y refrigeración por evaporación, con lo que, al cristalizar la urea, subsiste una solución que todavía contiene alrededor de 20% de urea, de la cual se separa la urea precipitada, empleando para ello un método cualquiera, mientras que el gas de amoníaco obtenido se condensa parcialmente, utilizándose también parcialmente para la obtención de urea. Es conveniente que la solución fría restante sea puesta de nuevo a temperatura ambiente mediante permutación térmica, siendo conducida entonces al reactor para la lixiviación.

La urea que cristaliza en el enfriamiento de la solución de urea, se obtiene seca después de la filtración y evaporación del disolvente adherido, a temperatura ambiente. Tiene un contenido de biuret inferior al de la extraída por medio de agua. El invento, por consiguiente, hace posible la obtención de urea exenta de agua y de biuret, destinada a la industria de materias sintéticas.

Naturalmente es el invento apropiado también para la extracción de otras masas de contacto obtenidas por otros procedimientos y cargadas de urea.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana con fecha 16 de febrero de 1963 y bajo el Núm. 22.758 IVb/12 o y el 6 de agosto de 1.963 núm. 23.568 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

296471



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

5  
10  
1º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal núm. 269.578, o sea por un procedimiento para la fabricación de urea a partir de monóxido de carbono y amoníaco, caracterizadas porque la conversión del monóxido de carbono y el vapor de azufre en oxisulfuro de carbono tiene lugar en masas de contacto con sulfuros de metales pesados a temperaturas de 250 a 700°C y con tiempos de permanencia de 0,01 a 20 segundos.

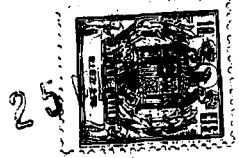
15  
2º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque al gas de la reacción se le agrega ácido carbónico antes de la formación del oxisulfuro de carbono.

20  
3º. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque la conversión del oxisulfuro de carbono y el amoníaco en urea se realiza, además de sobre carbón activo, también sobre otras sustancias capilarmente activas, con microporos, tales como óxido de aluminio activo, gel de sílice y piedra pómez.

25  
4º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizadas porque la desorción del resto de sulfuro de hidrógeno, que al final de la reacción ha sido absorbido en la sustancia capilarmente activa cargada con urea, se lleva a cabo con gas que contiene CO y que a continuación es conducido al reactor de COS.

30  
5º. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones

296471



3 y 4, caracterizadas porque la extracción de la urea contenida en la sustancia capilarmente activa, se realiza a temperaturas comprendidas entre 60 y 100°C.

5 6ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 5, caracterizadas porque, al ser empleada la sustancia capilarmente activa en estado móvil, la extracción de la urea se realiza de manera continua, a contracorriente.

10 7ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 5, caracterizadas porque, empleando la sustancia capilarmente activa en lecho sólido, se lixivia la urea formada con ayuda de soluciones de concentración decreciente de urea y finalmente con agua pura, reduciéndose el volumen de la solución de urea concentrada obtenida, hasta la cristalización de la urea en evaporadores de vacío.

15 8ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 7, caracterizadas porque el reactor de urea, que en cada caso se encuentra en la última posición, es hecho funcionar a temperaturas inferiores a 40°C, combinándose los últimos vestigios de amoníaco del gas de salida para formar hidrosulfuro de amoníaco que más tarde se transforma en urea, cuando el reactor de urea está en posición penúltima a temperatura más elevada.

20 9ª. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque la urea existente sobre la sustancia capilarmente activa, se extrae de dicha masa de contacto con ayuda de amoníaco líquido.

25 10ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas por extraerse la masa de contacto aproxi-

296471



25 MAR 1964

madamente a temperatura ambiente y por enfriarse la solución obtenida a efectos de separar la urea.

15

11ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, caracterizadas porque la solución subsistente después de la cristalización de la urea, es calentada mediante permutadores térmicos y utilizada nuevamente para la extracción.

10

12ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 9, 10 y 11, caracterizadas porque la masa de contacto extraída con una solución amoniacal de urea, es lavada posteriormente con amoníaco líquido puro.

13ª. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal núm. 269.578.

15

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 MAR 1964

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

296471