

PATENTE DE INVENCION

B.A. Nº. 10742

10742



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

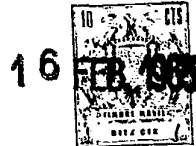
Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 40 Rector Street, New York, New York 10006, EE. UU. de A.

=====

"El método para descomponer carbamato de amonio y separar amoniaco y dióxido de carbono".

=====

309397



El método de esta invención es concerniente a la descomposición de carbamato de amonio presente en el líquido producido durante la síntesis de urea por la reacción de amoníaco y dióxido de carbono y cuyo producto líquido
5 contiene amoníaco libre. En este sistema, es muy deseable obtener la producción de urea que tenga muy poca, de tener alguna, biureta y/o amoníaco libre.

La urea es manufacturada extensamente en una base comercial por la reacción de amoníaco y dióxido de carbono. En el proceso, corrientemente se provee un exceso de
10 amoníaco el cual aparece en el producto junto con la urea, carbamato de amonio, agua y, posible aunque no usualmente, dióxido de carbono. Las reacciones comprendidas en esta síntesis son las siguientes:

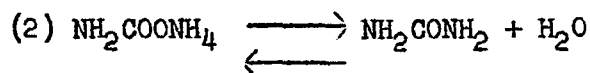
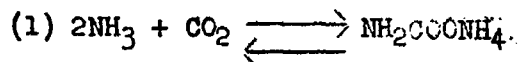
309397



teriormente, se necesita calor para efectuar la descomposición y un caldeo excesivo, bien porque se empleen temperaturas que sean demasiado altas o porque se mantengan tiempos de residencia prolongados, ocasiona formación de biureta y la aparición de este material, en la urea, rebaja directamente el valor del producto. También, como la reacción de la descomposición es una reacción de equilibrio que conduce a la formación de amoníaco y dióxido de carbono, la presencia de estos últimos componentes, en el medio de descomposición, aminora la velocidad de la reacción y, por consiguiente, se desea que estos vapores sean removidos del líquido temprano y eficientemente. Además, en adición a que el producto líquido, después de la descomposición del carbamato, tiene un bajo contenido de carbamato, si no es que está esencialmente libre de este componente, el operador desea que el producto sea bajo en amoníaco para asegurar una reducción de carbamato más completa y mejor utilización del amoníaco.

Algunos de estos problemas han sido considerados por anteriores fabricantes y el arte de patentes, en esta área, puede ser ejemplificada por las patentes de los Estados Unidos de Norteamérica Nos. 2,267,133; 2,701,262; 2,744,133; 2,913,493 y 3,053,891. De un modo general, los anteriores sistemas para realizar la descomposición de carbamato han sido defectuosos, bien porque los resultados ob-

309391



5 En vista de que la reacción (2) no prosigue hasta su finalización, el producto que sale de la vasija de la síntesis de urea contiene carbamato de amonio y, a fin de utilizar más completamente los reactivos de amoníaco y dióxido de carbono y para proporcionar que se produzca una urea más pura, el carbamato debe ser descompuesto. Esta última operación es llevada a cabo en otro equipo de elaboración que
10 no sea la vasija de reacción y conduce a la formación de vapores de amoníaco y dióxido de carbono los cuales deben ser separados y utilizados, si el proceso general tiene que ser económico.

15 Se han encontrado considerables dificultades en la operación de descomposición del carbamato de amonio. La urea producida y el carbamato, esencialmente están en la forma líquida, según salen de la vasija de la síntesis, y, la urea es mantenida en la fase líquida, durante la descomposición del carbamato. Sin embargo, el amoníaco y el
20 dióxido de carbono vaporosos están presentes en el líquido después de la descomposición del carbamato y deben ser separados del mismo. Hasta cierto grado, la presencia de dos fases ayuda a la separación, pero otros factores conducen
25 a considerables problemas de operación. Como se señaló an-

3 0 9 3 9 7



16 FEB 1957

tenidos fueron pobres, o porque los procesos ideados para
efectuar la operación fueron costosos, en muchos casos de-
bido a los requisitos del equipo grande. Frecuentemente,
el arte ha sugerido el uso de dos vasijas de descomposición,
5 distintas, cada una siendo seguida por una etapa de sepa-
ración de gas y líquido. Los anteriores procesos también
han empleado la simple destilación de los componentes gaseo-
sos de la fase líquida. A fin de obtener la descomposición
y separación adecuadas, sin embargo, se requieren prolonga-
10 dos períodos de caldeo y conducen a la indebida formación
de biureta. Como resultado de esto, el arte, por largo
tiempo, ha buscado un proceso de descomposición efectivo y
de costo relativamente bajo y esta necesidad es satisfecha
por el método de la presente invención.

15 Nuestra invención encuentra particular aplicabili-
dad en la descomposición de carbamato, como está ejemplifi-
cado en el proceso de fabricación de urea descrito anterior-
mente. La invención comprende llevar a cabo la descomposi-
ción en dos tipos separados y diferentes de etapas de reac-
20 ción y el método emplea una sola zona de separación de gas,
intermedia a las zonas de descomposición. Mas conveniente-
mente, estas operaciones son llevadas a cabo en lo que equi-
vale a una vasija verticalmente alineada, sola o unitaria,
aunque se pueden usar otras disposiciones de equipo de ela-
25 boración.

309397



En el método, el líquido a ser tratado es pasado a través de una zona caliente de descomposición, que forma vapor, y el resultante material vaporoso y el líquido restante viajan concurrentemente por esta etapa. El líquido y vapor mezclados producidos por la primera descomposición, son alimentados a una zona de separación, donde los materiales vaporosos son separados del líquido y extraídos. El líquido restante es, entonces, pasado por una segunda zona de descomposición, caliente, y los vapores formados son removidos del líquido por flujo contracorriente, los vapores resultantes pasando a la antes mencionada zona de separación, para ser extraídos del sistema conjuntamente con los vapores de la etapa inicial de descomposición.

Aplicado a la operación de descomposición de carbamato, nuestro método comprende el pasar el derretido de urea, que sale del sistema de síntesis, a la zona inicial de descomposición. Este derretido contiene urea, carbamato, amoníaco, agua y puede incluir dióxido de carbono, aunque usualmente no lo incluye. Si se desease, el exceso de amoníaco y otros materiales vaporosos pueden ser extraídos del derretido en una separación preliminar pero, en todo caso, el derretido líquido contendrá algún amoníaco y agua, conjuntamente con urea y carbamato y, por supuesto, amoníaco y dióxido de carbono, adicionales, serán formados durante la descomposición. El derretido de urea, que pasa a la

309381



primera etapa de descomposición, está bajo presión elevada y, según este material viaja por la zona inicial de reacción, caliente, el carbamato líquido se descompone convirtiéndose en amoníaco y dióxido de carbono. El calor, durante esta operación, es suficiente para evitar la solidificación de la mezcla de reacción y, debido a la presión elevada, la mezcla de reacción, que pasa por la zona caliente, está a una alta velocidad lo cual reduce al mínimo la formación de biureta. También, el líquido y los vapores emitidos pasan concurrentemente por la etapa inicial de descomposición y hacia dentro de la zona intermedia de separación de vapor.

La etapa de separación de vapor puede ser poco más que un área colectora de vapor, con medio para extraer los vapores del derretido y, por consiguiente, del sistema de descomposición. Se prefiere, sin embargo, que la zona de separación de vapor proporcione la acumulación de, por lo menos, una pequeña cantidad del derretido líquido, los vapores emitidos recubriendo el líquido acumulado. Después de la zona de separación, hay provista una segunda etapa de descomposición, caliente, en la cual vapores adicionales de amoníaco y dióxido de carbono son emitidos del derretido líquido, esencialmente tan pronto como los mismos son formados, lo que facilita adicionalmente la reacción de descomposición. Este flujo contracorriente permite que los

309387



componentes de la fase de vapor, v.gr., amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua, sean reducidos en concentración, en dicha fase de vapor, según el derretido fluye hacia debajo en la segunda etapa de descomposición, por consiguiente, permitiendo casi la completa descomposición en el derretido que sale de la segunda etapa. Por tanto, para asegurar la separación y remoción eficientes, los vapores formados son removidos de la segunda etapa de descomposición en una dirección contracorriente al flujo de líquido por esta zona. Este movimiento puede ser realizado, suministrando el derretido líquido como una película descendente, fina, preferiblemente actuando principalmente bajo las fuerzas de gravedad, habiendo provisto, adyacente al líquido, espacio libre para la separación de los productos vaporosos. Estos productos pasan contracorriente al flujo de líquido y hacia dentro de la etapa de separación o de recolección de vapor, colocada intermedia a las zonas de descomposición; la urea líquida, producida, de la segunda descomposición, teniendo bajos contenidos de biuretina y amoníaco.

La presente invención puede comprenderse mejor haciendo referencia al dibujo adjunto que muestra el sistema de reacción y separación, de descomposición, en parte en sección, descrito a continuación con referencia a un representativo ejemplo de operación.

3 093 97



El derretido de la síntesis de urea entra en el sistema de descomposición por vía del conducto 11. El derretido se halla a una presión manométrica de 420,000 gramos por centímetro cuadrado y 216°C., y está compuesto de 3,820 kilogramos por hora de urea, 2,660 kilogramos por hora de amoníaco, 1,220 kilogramos por hora de carbamato de amonio y 1,130 kilogramos por hora de agua. El producto líquido, de la síntesis, pasa por la válvula 13 reductora de la presión, colocada encima de la vasija 15 de descomposición. El derretido pasa, entonces, a una tobera 17 distribuidora, situada dentro de la parte superior del descomponedor o disgregador 15 y la tobera distribuye el derretido en la forma de un rocío cónico a través de toda la entrada a la zona 19 inicial de descomposición. El líquido proveniente de las toberas está a una temperatura de 104°C. y a una presión manométrica de 14,000 gramos por centímetro cuadrado.

La zona 19 inicial de descomposición está mostrada como un termointercambiador indirecto, generalmente cilíndrico, de diseño convencional. Por ejemplo, el intercambiador puede tener un haz 21 de tubos extendiéndose 6 metros entre las chapas 23 y 25 de tubos, superior e inferior. Vapor saturado, a una presión manométrica de 350 gramos por centímetro cuadrado, entra por el conducto 27 hacia dentro de la chaqueta 29 que rodea el haz 21 de tubos y el vapor

309397



de caldeo sale de la camisa por el conducto 31 en la porción inferior de la sección inicial descomponedora.

Los componentes líquidos y vaporosos, rociados, presentes inicialmente en el mismo y formados durante la descomposición en el miembro 15, pasan concurrentemente como una fase de líquido y vapor mezclados, de relativamente gran velocidad, v.gr. 24 metros por segundo, por el interior de los tubos en el haz 21 en 0.25 de segundo. Tiempos adecuados de residencia, en esta zona, son de aproximadamente 0.1 a 5 segundos, preferiblemente de aproximadamente 0.2 a 0.5 de segundo. El tamaño de los tubos es de 19 milímetros de diámetro y de modo que no haya disponible espacio separado de vapor, esencialmente libre, y los vapores y el líquido son conducidos concurrentemente como el chorro de relativamente gran velocidad, v.gr., a menudo de aproximadamente 3 a 45 metros por segundo, preferiblemente de aproximadamente 15 a 30 metros por segundo. El cabezal 33, que incluye la sección 17 de tobera, puede ser revestido con aislamiento para ayudar a mantener la temperatura elevada. La temperatura, por toda la vasija de descomposición, es suficientemente alta para evitar la formación de cualquier fase sólida, sustancial.

El derretido líquido y vapores, que salen del haz 21 de tubos a 135°C., son recolectados y pasados, por vía del tubo 35, hacia dentro de la sección 37 separadora,

309367



de una manera tangencial. El separador 37 es una vasija de reacción aislada, generalmente cilíndrica, que tiene un orificio de salida 39, en su porción superior, para extraer vapores y que tiene medio, en su porción inferior, para
5 acumular el derretido líquido parcialmente descompuesto. Las condiciones, en la vasija separadora, son esencialmente de 14,000 gramos por centímetro cuadrado, de presión manométrica, y una temperatura de 135°C.

La segunda etapa 41 de descomposición está unida
10 al extremo inferior de la vasija 37 de separación. Como está mostrado, este descomponedor tiene un haz de tubos 43 que se extienden 120 centímetros entre la chapa 45 de tubo, superior, y la chapa 47 de tubo, inferior. Los tubos, de 19 milímetros de diámetro, son calentados indirectamente por vapor que entra en el conducto 49 y sale por vía
15 del conducto 51. El vapor que entra en el conducto 49 está saturado y entra a 14,000 gramos por centímetro cuadrado, de presión manométrica. Los tubos 43 se extienden sobre la chapa 45 de tubo, superior, a fin de actuar como vertederos,
20 para facilitar el flujo del derretido líquido como una película fina, de 2.5 milímetros de grueso, a lo largo de la periferia interior de los tubos. Generalmente, la película tendrá un grueso máximo de aproximadamente 6 milímetros, preferiblemente aproximadamente 2.5 milímetros. Por consi-
25 guiente, el líquido gravita, descendiendo por el interior

3 093 97



de los tubos hacia dentro de la porción inferior del descomponedor 41 y es removido de la vasija de descomposición por vía del conducto 53. La velocidad del líquido descendente usualmente es de aproximadamente 120 a 180 centímetros por segundo y el tiempo de residencia no excede de aproximadamente 1.5 segundo, preferiblemente aproximadamente 1.0 a 1.2 segundo. El producto líquido, en el conducto 53, está a 149°C. y está compuesto de 3,820 kilogramos por hora de urea, 80 kilogramos por hora de amoníaco, 140 kilogramos por hora de dióxido de carbono y 905 kilogramos por hora de agua.

Como se indicó, los tubos 43 se extienden sobre la chapa 45 de tubo, superior, y para facilitar el flujo del derretido líquido, parcialmente descompuesto, como una película fina que desciende por los interiores de los tubos 43, estos últimos pueden ser muescados en su superficie superior, digamos en el 55, para asegurar el flujo uniforme de líquido hacia debajo de todos los tubos. Por tanto, cada tubo puede ser muescado en forma de V, con el fondo de la V, en cada tubo, estando esencialmente a la misma distancia sobre la chapa 45 de tubo, superior, v.gr., 6 milímetros. El fondo de las muescas está suficientemente encima de la chapa 45 de tubo, para proporcionar acumulación de derretido líquido, parcialmente descompuesto, y la deseada acción de vertedero. La profundidad del líquido

3 0 9 3 9 7



5
acumulado, usualmente no excederá de aproximadamente 25 milímetros. El tiempo de residencia del líquido, en la zona de separación, generalmente no excede de aproximadamente 20 segundos, siendo preferiblemente de aproximadamente 5 a 10 segundos, especialmente si la zona de separación está a temperatura de descomposición.

10
El derretido parcialmente descompuesto pasa, por gravedad, hacia debajo de los tubos 43 y de una manera en que deja la porción del medio de los tubos libre de líquido, v.gr., un espacio libre de, por lo menos, aproximadamente 6 milímetros a través, por consiguiente, proporcionando espacios continuos, de vapor, adyacentes al líquido, por toda la longitud de los tubos, para permitir la separación y flujo ascendente de vapores de amoníaco y dióxido de carbono. Los vapores emitidos, por consiguiente, pasan contracorriente al flujo de líquido y hacia dentro de la vasija 37 de separación. Los vapores provenientes de la segunda etapa de descomposición, caliente, se combinan con los de la zona inicial de descomposición y la fase de vapores combinados es extraída, por vía del conducto 39, a razón de 20
3,120 kilogramos por hora de amoníaco, 587 kilogramos por hora de dióxido de carbono y 226 kilogramos por hora de agua. Por consiguiente, la descomposición del carbamato es llevada a cabo conveniente y económicamente con un equipo
25 de elaboración mínimo, para producir un derretido de urea

3 093 97



esencialmente sin contenido de biureta y teniendo una pequeña cantidad de amoníaco, ésta última siendo suficientemente baja para permitir que se realice una descomposición del carbamato esencialmente completa.

5 Aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a un específico ejemplo de operación, es evidente que se pueden usar otras condiciones y sistemas de reacción. Por tanto, la síntesis de urea puede ser llevada a cabo dentro de amplios límites de temperaturas y
10 presiones elevadas, por ejemplo, a aproximadamente 160 a 250°C. y de aproximadamente 175,000 a 700,000 gramos por centímetro cuadrado, de presión manométrica. El dióxido de carbono y el amoníaco pueden ser usados en cantidades desde aproximadamente la estequiométrica a aproximadamente un
15 200% de exceso de amoníaco, con el derretido líquido conteniendo de aproximadamente 10 a 60% de carbamato y de 40 a 90% de urea, basado en la mezcla de los mismos.

Operaciones representativas del descomponedor incluyen el reducir la presión para el derretido entrante a
20 aproximadamente la presión atmosférica hasta 28,000 gramos por centímetro cuadrado, presión manométrica, preferiblemente de aproximadamente 6,000 gramos por centímetro cuadrado, presión manométrica, a 22,500 gramos por centímetro cuadrado, presión manométrica. Las etapas de descomposición
25 ción son generalmente operadas a temperaturas que fluctúan

3 093 97



de aproximadamente 104 a 160°C., prefiriéndose conducir la descomposición inicial a temperaturas de hasta aproximadamente 141°C. y la segunda descomposición a temperaturas de, por lo menos, 146°C. El sistema de descomposición usualmente es operado a presiones manométricas que fluctúan de 5 6,000 gramos por centímetro cuadrado a 22,500 gramos por centímetro cuadrado o 28,000 gramos por centímetro cuadrado. En muchos casos, el descomponedor reaccionará de aproximadamente el 75 al 95% del carbamato y la descomposición 10 restante ocurrirá en la segunda etapa de descomposición. Se prefiere que la zona de separación esté bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que los límites indicados para las zonas de descomposición, ventajosamente la primera zona de descomposición.

15 Aunque nuestra invención ha sido descrita con referencia al equipo mostrado en los dibujos, se pueden hacer variaciones. Por ejemplo, en vez de caldeo indirecto en las etapas de descomposición, pudiera usarse caldeo directo, con vapor, y, en la segunda zona de descomposición, 20 el líquido puede ser manipulado de una manera diferente, para proporcionar los espacios de separación de vapor, necesarios y adyacentes, por ejemplo, el líquido pudiera ser pasado a lo largo de deflectores verticalmente espaciados, extendiéndose a través de esta zona de descomposición, siempre 25 que sean mantenidas las películas finas. También, las

3 0 9 3 9 7



dos etapas de descomposición y zona intermedia de separación pueden ser provistas en vasijas separadas, aunque el sistema unitario, del dibujo, es muy ventajoso. Lo mismo resulta cierto, con respecto a la acumulación de derretido
5 parcialmente descompuesto en la segunda etapa de descomposición, es decir, se prefiere tal acumulación.

Por lo anterior, se ve que nuestra invención proporciona una descomposición parcial, eficiente y económica, de un material líquido, de acuerdo con una reacción
10 química, de equilibrio, y la separación de los vapores formados, por una disposición ventajosa de operaciones distintas de descomposición y separación. Según es aplicado al sistema de descomposición del carbamato, el método puede producir urea con un bajo contenido de amoníaco y esencialmente libre de carbamato y biureta.
15

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones ante
20 riormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido

BA-10728
10740
10742
10746

- invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "EL METODO PARA DESCOMPONER CARBAMATO DE AMONIO Y SEPARAR AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. te:

REIVINDICACIONES

1. "El método para descomponer carbamato de amonio y separar amoníaco y dióxido de carbono," vaporosos, de una mezcla esencialmente líquida incluyendo urea, carbamato, amoníaco y agua, caracterizado por pasar dicha mezcla líquida por una primera zona de descomposición primaria, caliente, por medio de lo cual el carbamato, de dicho líquido, se descompone para formar amoníaco y dióxido de carbono, gaseosos, dicho líquido y vapores formados pasando, como una fase mezclada, por dicha primera zona caliente, concurrentemente y hacia dentro de una zona intermedia de separación de vapor, pasar el líquido de dicha primera zona caliente por una segunda zona de descomposición, caliente, para descomponer una cantidad adicional de carbamato y formar amoníaco y vapores de dióxido de carbono, el flujo de dicho líquido, por dicha segunda zona, siendo como una pe-
- 10.
- 15.
- 20.

3 093 97



- lícula relativamente fina de aproximadamente 2.5 milímetros a 6 milímetros de grueso, habiendo provisto espacio adyacente, para la separación de amoníaco y dióxido de carbono vaporosos, formados, y flujo de dichos vapores separados a dicha zona intermedia de separación, pasando contracorriente al flujo de dicho líquido por dicha segunda zona caliente, dichas zonas de descomposición estando a temperaturas de aproximadamente 104°C. a 160°C., remover amoníaco y dióxido de carbono vaporosos de dicha zona intermedia de separación y remover urea líquida de dicha segunda zona caliente.
- 5.
- 10.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de dicha primera zona de descomposición es de aproximadamente 104°C. a 141°C., con el tiempo de residencia siendo suficiente para proporcionar la descomposición de aproximadamente 75 a 95% de dicho carbamato de amonio.
- 15.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, caracterizado porque la temperatura de dicha segunda zona de descomposición es de aproximadamente 146°C. a 160°C.
- 20.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, la 2 o la 3, caracterizado porque dicha primera zona de descomposición primaria, caliente, es mantenida a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 104°C. a 141°C.,
- 25.

3 093 97



para descomponer aproximadamente 75 a 95% del carbamato, para formar amoníaco y dióxido de carbono gaseosos, en el cual el líquido se acumula en dicha zona intermedia de separación de vapor como una fase inferior y vapores formados separados sobre el líquido acumulado, y en el cual esencialmente todo el carbamato restante es descompuesto en dicha segunda zona de descomposición, caliente, para formar vapores de amoníaco y dióxido de carbono.

5. "El método para descomponer carbamato de amonio y separar amoniaco y dióxido de carbono", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

6 FEB. 1965

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

J. GÓMEZ ARBAO Y MODER

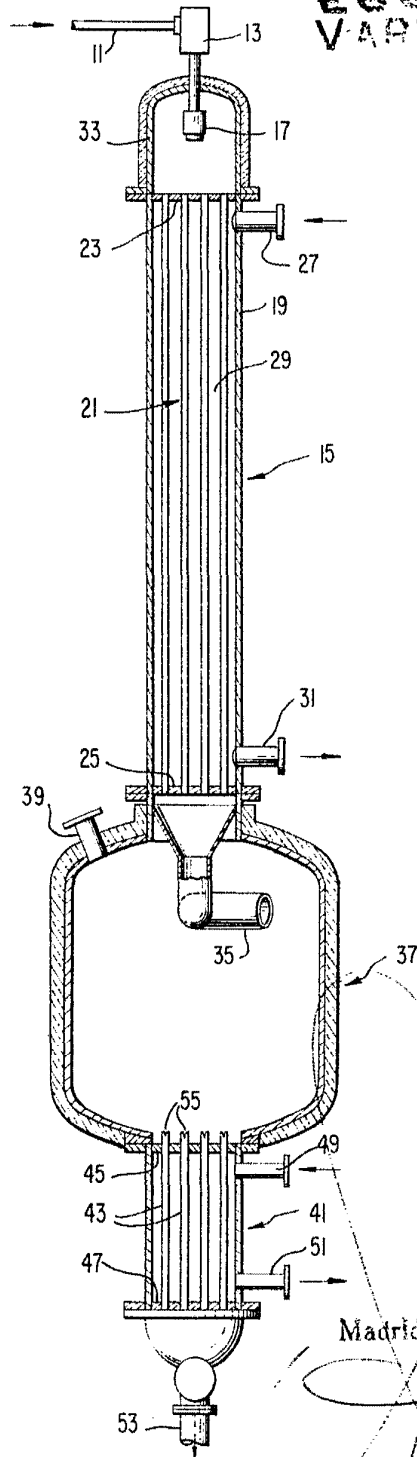
- 18 -

BA-10728
10742
10746

309397

ESCALA
VARIABLE

10 FEB 1965



10 FEB 1965

Madrid