



3567

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO Patente de invención por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE SNAM S.p.A.
(sociedad italiana).

RESIDENCIA Y DOMICILIO Corso Venezia, 16
Milán (Italia)

OBJETO "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UREA POR SINTESIS DE AMONIACO Y ANHIDRIDO CARBONICO CON RECICLADO TOTAL DE LA PARTE NO CONVERTIDA EN UREA"
=====

Inventor: Mario Guadalupi, de nacionalidad italiana.

Prioridad: Solicitud patente italiana Nº 50.979, del 8 de septiembre de 1.964.

.....

3 09567

19 FEB 1965



1

1

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la síntesis de la urea con un reciclado total del amoniaco y del anhídrido carbónico.

10

Es sabido que, en la síntesis de la urea partien-
do de anhídrido carbónico y de amoniaco, la mezcla de los
productos de reacción que es descargada del autoclave de sín-
tesis contiene siempre una parte de carbamato de amonio no
convertido en urea, que tiene por tanto que ser devuelto al
ciclo de la síntesis. Como, generalmente, se emplea una can-
tidad de amoniaco superior a la cantidad estequiométricamen-
te necesaria, dicho exceso de amoniaco vuelve a encontrarse
en la mezcla de los productos de reacción y tiene que ser
devuelto al ciclo.

15

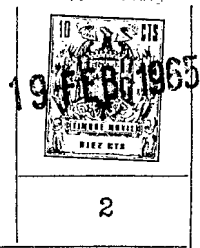
20

El carbamato amónico y el amoniaco presentes tie-
nen por tanto que ser separados de la solución que contiene
la urea producida, y, generalmente, esta operación se efec-
túa escindiendo el carbamato en sus componentes y separando
luego la fase gaseosa, constituida esencialmente por amonia-
co y anhídrido carbónico.

25

En general, la escisión del carbamato en amonia-
co y anhídrido carbónico es realizada bajando la presión a

3 09567



1 valores comprendidos entre 10 y 45 kgs/cm² y suministrando
el calor necesario para el mantenimiento de la reacción de
escisión. Constituye el objeto de la anterior Patente espa-
ñola Nº 286.233 un procedimiento para la obtención de urea
5 según el cual la escisión del carbamato amónico es realiza-
da a una elevada presión mediante tratamiento con amoniaco
gaseoso de los productos de reacción.

Una vez que el carbamato amónico y el amoniaco
han sido eliminados de la solución que contiene urea, se
10 plantea el problema del reciclado del amoniaco y del anhi-
drido carbónico a la síntesis, para utilizar de manera esen-
cialmente completa los reactivos iniciales.

Es conocida una gran variedad de procedimientos
de escisión del carbamato amónico y de reciclado del amonia-
15 co y del anhídrido carbónico producido por dicha escisión,
conjunta o separadamente.

Se ha propuesto, por ejemplo, insuflar los ga-
ses producidos por la descomposición del carbamato amónico
20 en amoniaco líquido para obtener una suspensión de crista-
litos de carbamato amónico con amoniaco líquido, pero este
modo de proceder tiene los inconvenientes propios del trata-
miento de las suspensiones, en particular la formación de
depósitos y de incrustaciones en el sistema de bombeo y la
25 elevada erosividad debida al carbamato, que han impedido la
aplicación del procedimiento a escala industrial.

El reciclado del amoniaco y del anhídrido carbó-

3 09567

19 FEB 1965



3

1 nico de forma de suspensión de carbamato amónico en aceite
tiene, además de los defectos ya mencionados, el de la con-
taminación de la urea producida, por lo que también este
procedimiento ha tenido muy escasa aplicación.

5 Otros procedimientos conocidos evitan dichos
inconvenientes efectuando el reciclado con adición de agua,
eventualmente con amoniaco, al carbamato reformado por los
gases de escisión, bajando así su punto de fusión y forman-
do una solución acuosa en la que no hay compuestos sólidos.
10 Como el agua tiene una influencia netamente desfavorable
a la reacción de formación de la urea por deshidratación
del carbamato, la cantidad de agua empleada deberá ser limi-
tada lo más posible.

15 Aun siendo conveniente, para la reacción de
síntesis, trabajar con una solución de carbamato de reci-
clado de bajo contenido de agua, existe en ello un límite
constituído por la elevada temperatura a la que habría que
mantener la solución de carbamato para evitar fenómenos de
20 cristalización. Trabajando a elevada temperatura en la fa-
se de absorción del carbamato, hay que operar además a una
elevada presión para mantener en estado condensado todos
los componentes de la solución.

25 En esto, se tropieza con dificultades debidas
a que los gases de escisión del carbamato están disponibles
a presiones inferiores a 45 kgs/cm², por cuanto la urea pre-
sente en la fase de escisión del carbamato pone límites



1 bien precisos a las temperaturas, y por tanto a las presio-
nes, a las cuales se puede operar.

En definitiva, la cantidad de agua requerida
es bastante elevada, con detrimento del rendimiento de urea.

5 Por otra parte, los procedimientos que prevén
el reciclado separado del amoniaco y del anhídrido carbónico
imponen considerables complicaciones para la separación de
los dos componentes, realizada generalmente por absorción
selectiva, y tienen en la actualidad una limitada importan-
10 cia industrial.

Otro inconveniente básico de todos los procedi-
mientos conocidos anteriormente mencionados, y debido al ba-
jo valor de la presión a la cual están disponibles los gases
de escisión del carbamato amónico, es el consiguiente gran
15 trabajo de recompresión requerido para el reciclado de los
componentes que no han reaccionado.

Uno de los fines de la presente invención es
la obtención de urea mediante un procedimiento que requiere
una pequeña cantidad de energía necesaria para la recompre-
20 sión de reciclado. Otro fin de la invención es la síntesis
de urea con una sola fase de reciclado del carbamato a ele-
vada presión y temperatura, en presencia de pequeñas canti-
dades de agua, con la consecuencia de elevados rendimientos
25 por paso, reduciendo así la cantidad del reciclado, y de po-
der recuperar en su totalidad el calor de formación del car-
bamato a un elevado nivel térmico.

3 09567

19



5

1 La completa utilización del exceso de amoniaco
como agente de descomposición del carbamato, y también como
factor favorable a la elevación del rendimiento de urea, es
un ulterior fin de la presente invención.

5 Por fin, el procedimiento objeto de la presente
invención permite la obtención de urea con gastos de produc-
ción netamente inferiores a los de los procedimientos hasta
aquí conocidos.

10 El procedimiento de la presente invención con-
siste en las siguientes operaciones:

15 - Se introducen en un autoclave de síntesis el
amoniaco y el anhídrido carbónico frescos juntamente con el
reciclado efectuado en forma de carbamato amónico en solu-
ción acuosa amoniaca, en proporciones tales que la relación
entre el amoniaco y el anhídrido carbónico sea netamente su-
perior a la relación molar 2:1, y se mantienen condiciones
adecuadas para la síntesis de la urea;

20 - Se descarga luego el producto de la reacción
y se expande en un separador a presiones comprendidas entre
150 y 100 kgs/cm², liberando así una buena parte del amonia-
co no combinado contenido en el producto de la reacción;

25 - El producto de la reacción, liberado así de
una buena parte del amoniaco no combinado, es conducido a
un descomponedor primario del carbamato, en el cual, a pre-
siones comprendidas entre 120 y 80 kgs./cm², es descompuesto
en parte el carbamato; dicho descomponedor está provisto de

309567



6

1 medios adecuados para mantener el nivel térmico de la reacción de escisión sobre valores convenientes;

5 - La mezcla que sale del descomponedor primario, que contiene una cantidad reducida de carbamato amónico, es conducida luego a un "stripper" en el cual, a presiones comprendidas entre 120 y 80 kgs./cm², se insufla en contracorrente en la mezcla de reacción el amoniaco gaseoso separado mediante la fase de expansión ya mencionada, procediendo al propio tiempo a suministrar el calor necesario para completar la reacción de escisión del carbamato en amoniaco y anhidrido carbónico.

10 Si el amoniaco no combinado separado de la mezcla de los productos de reacción no se encuentra en cantidad suficiente para completar la reacción de escisión del carbamato en el "stripper", se puede completar dicha cantidad con amoniaco fresco; sin embargo, no es generalmente necesaria tal operación en las condiciones normales del proceso. Se obtiene así, a presiones superiores a los 80 kgs./cm², la escisión completa del carbamato y se dispone, para el reciclado, del amoniaco y del anhidrido carbónico.

15 - La solución de urea, que contiene prácticamente sólo amoniaco, es expandida luego en una o más fases a presiones decrecientes para la recuperación del amoniaco, obteniéndose así amoniaco y vapor de agua que, condensados a 15 + 20 kgs./cm², son reciclados en forma de soluciones amoniacales.

3 09567



7

1 El amoniaco y el anhídrido carbónico producidos
por la descomposición son absorbidos por la solución acuosa
amoniaca, obtenida en la fase anterior de separación del
amoniaco de la solución de urea, formando así una solución
5 amoniaca de carbamato amónico. El calor de formación del
carbamato amónico es utilizado para producir vapor, dado el
nivel térmicamente elevado del calor disponible. En efecto,
la elevada presión a la cual se dispone del amoniaco y del
anhídrido carbónico permite efectuar la absorción a tempera-
10 turas elevadas (superiores a 150°C.), haciendo disponible
el calor desarrollado por la absorción de alto nivel térmico.
Este calor puede ser empleado para la producción de vapor
susceptible de ser utilizado directamente en el ciclo.

15 Ello a diferencia de otros procedimientos, en
los cuales la absorción se verifica en varias fases y a baja
presión, impidiendo o limitando el empleo del calor, debido
al bajo nivel térmico al cual está disponible.

20 En efecto, se ha comprobado que, siguiendo el pro-
cedimiento descrito, se puede efectuar el reciclado del amo-
niaco y del anhídrido carbónico con una cantidad de agua
inesperadamente baja y con un consumo de energía muy limita-
do en comparación con los procedimientos conocidos, obtenien-
25 así elevados rendimientos de urea por paso y costes de pro-
ducción netamente inferiores. Para hacer más claro el prece-
dimiento de la invención, se describirá a continuación una
realización típica del mismo con referencia al adjunto dibu-



1 jo. Queda entendido que son posibles muchas otras realizaciones de la invención y que no se quiere de modo alguno limitar la invención al caso descrito.

5 En un reactor 1 se introducen el amoniaco por el conducto 2, la bomba 3 y el precalentador 4, el anhídrido carbónico por el conducto 5 y el compresor 6, y el reciclado, constituido por carbamato en solución acuosa amoniacal, por el conducto 7 y la bomba 8, en proporciones tales que la relación molar entre el amoniaco y el anhídrido carbónico varía entre 3:1 5:1.

10 En el autoclave, se mantiene una presión de 180 + 300 kgs/cm² y una temperatura de 180 + 240°C. El producto de reacción es descargado por el conducto 9 y expandido mediante la válvula 10 a una presión de 150 + 100 kgs/cm², e
15 introducido luego en un separador 11 en el cual el amoniaco no combinado es liberado en su mayor parte. La solución de urea liberada de la mayor parte del amoniaco no combinado es introducida por el conducto 12 y la válvula 13 en el descomponedor primario 14 del carbamato.

20 En el descomponedor 14, provisto de medios 15 para suministrar calor a la reacción de descomposición, se verifica la primera escisión del carbamato a presiones comprendidas entre 120 y 80 kgs./cm² y a temperaturas comprendidas entre 150 y 200°C.

25 En dicho descomponedor primario se verifica la descomposición de una parte del carbamato comprendida entre el 20 y el 40 % del carbamato presente en los productos de

3 0 9 5 6 7



9

1 reacción.

Desde el separador 11 y por el conducto 16 y la válvula 17, el amoniaco separado es enviado al descomponedor secundario 18, juntamente con el eventual amoniaco fresco, suministrado por el conducto 19 y la válvula 20 a presiones comprendidas entre 120 y 80 kgs/cm².

5 En el descomponedor secundario 18, provisto de medios 21 para suministrar el calor a la reacción de descomposición, se completa la descomposición del carbamato a presiones comprendidas entre 120 y 80 kgs./cm² y a temperaturas comprendidas entre 150 y 200°C.

10 El amoniaco gaseoso fluye por la entrada 22, dispuesta cerca del fondo del descomponedor secundario 18, en contracorriente a la fase líquida introducida a través del conducto 23 en la parte superior del descomponedor 18,

15 La solución de urea, esencialmente libre de carbamato, es descargada por el conducto 24, expandida en la válvula 25 e introducida en el separador 26 donde, a presiones comprendidas entre 15 y 25 kgs./cm² y a temperaturas comprendidas entre 120 y 160°C., se separa en fase gaseosa una parte del amoniaco contenido en la solución (entre el 50 y el 80 % del amoniaco total presente en la solución que sale del descomponedor 18).

20 Los vapores producidos por el descomponedor 18, disponibles a una presión comprendida entre 120 y 80 kgs/cm², son introducidos por el conducto 27 en el absorbedor 28 provisto de un intercambiador 29 para la recuperación

3 09567

19



10

1 del calor, desarrollado en la absorción y por la reacción de reformación del carbamato, en forma de vapor de media presión.

5 En dicho absorbedor 28, a presiones comprendidas entre 120 y 80 kgs./cm² y a temperaturas comprendidas entre 140 y 170°C., se introduce una solución amoniacal como agente absorbente por el conducto 30 y en seno a dicha solución vuelve a formarse el carbamato amónico, constituyendo la solución acuosa amoniacal de reciclado que es reciclada al reactor 1 por el conducto 7 y la bomba 8.

10 El contenido de agua de dicha solución está comprendido entre el 5 y el 16 % en peso de la solución total.

15 El amoniaco separado en 26, añadido a los productos inertes descargados del absorbedor 28 mediante el conducto 31 y la válvula 32, es enviado por el conducto 33 a la columna de rectificación 34, que funciona a presiones de 15 + 25 kgs./cm², de la que se obtienen como productos de cabeza amoniaco y productos inertes.

20 Dicho producto de cabeza es conducido, por el conducto 35, al condensador 36, donde es licuado el amoniaco y son separados los productos inertes, que se eliminan por el conducto 37.

25 El amoniaco líquido es reciclado en parte a la síntesis por el conducto 38 y, en parte, es introducido como reflujo en la columna 34 por el conducto 39.

El producto de fondo de la rectificación está

309567



1 constituido por una solución acuosa de amoniaco que es utilizada como agente de absorción en el absorbedor 23 por el conducto 30 y la bomba 40.

5 La solución acuosa de urea procedente del separador 26, y que contiene todavía amoniaco residual disuelto, es descargada por el conducto 41, expandida por la válvula 42 a presiones comprendidas entre 0,6 y 1 kg./cm²., abs. calentada en el evaporador 43 e introducida en el separador 44, donde el amoniaco residual y una parte del agua contenida en la solución son separadas en forma de vapor a temperaturas comprendidas entre 80 y 130°C., mientras que la solución de urea ya parcialmente concentrada es enviada, por el conducto 45, a los tratamientos sucesivos.

10 La fase de vapor que sale por 44 es enviada por el conducto 46 al condensador 47, donde se condensa el agua presente a una temperatura de 30 + 50°C. que, por la bomba 48 y el conducto 49, es devuelta como reflujo secundario a la columna 34.

15 La parte gaseosa restante, constituida esencialmente por amoniaco, es enviada al condensador 36 por el conducto 50 y el compresor 51.

20 En el sistema de descomposición del carbamato hasta aquí descrito, el calor necesario para la disociación del carbamato es suministrado en dos equipos distintos.

25



1 El intercambiador, que constituye la primera parte del sistema de descomposición del carbamato, puede ser unido al segundo descomponedor para que constituya con éste un equipo único. Esto permite obtener los mismos resultados de proceso, pero conduce a un mayor coste total del sistema, por cuanto, en el sistema de dos fases distintas anteriormente descrito, la primera fase puede ser realizada con un intercambiador de tipo clásico, mientras que la segunda requiere una realización económicamente más gravosa.

5
10 A título de ejemplo no limitativo, damos a continuación un ejemplo de realización del procedimiento.

EJEMPLO

15 En una instalación según el esquema descrito con referencia al adjunto dibujo, se realiza el procedimiento de la invención operando como se indica en la Tabla 1, que contiene tanto las condiciones de trabajo como las composiciones ponderales de los flujos entre los equipos.

20 La numeración se refiere a la figura ya descrita.

25 Sigue la Tabla

309567



13

1

T A B L A 1

	<u>Urea</u>	<u>NH₃</u>	<u>CO₂</u>	<u>H₂O</u>	<u>Carba- mate.</u>	<u>TOC.</u>	<u>kgs./ cms².</u>	<u>% en peso</u>
5	1 - -	-	-	-	-	190	220	-
	2 - -	100	-	-	-	-	-	100
	5 - -	-	100	-	-	-	-	100
	7 - -	43,45	-	10,12	46,43	-	-	100
	9 - 34,4	36,1	-	13,8	15,7	-	-	100
10	11 - -	-	-	-	-	180	120	-
	12 - 40,1	25,5	-	16,1	18,3	-	-	100
	14 - -	-	-	-	-	170	100	-
	16) - - =22)	100	-	-	-	-	-	100
15	18 - -	-	-	-	-	190	100	-
	23 - 40,1	28,2	3,8	16,0	11,9	-	-	100
	24 - 46,0	35,7	-	18,3	-	-	-	100
	26 - -	-	-	-	-	150	17	-
	27 - -	67,5	32,08	0,42	-	-	-	100
20	28 - -	-	-	-	-	155	100	-
	30 - -	61,0	-	39,0	-	-	-	100
	33 - -	92,62	-	7,38	-	-	-	100
	38 - -	100,0	-	-	-	-	-	100
	41 - 69,64	6,56	-	23,8	-	-	-	100
25	44 - -	-	-	-	-	110	1 abs.	-
	45 - 76,9	-	-	23,1	-	-	-	100



	Urea	NH ₃	CO ₂	H ₂ O	Carba- mato.	TOC.	Kgs./ cms ²	% en peso.
1	46 -	-	69,18	-	30,82	-	-	100
	47 -	-	-	-	-	40	1 abs.	-
	49 -	-	27,1	-	72,9	-	-	100
5	50 -	-	100	-	-	-	-	100
	2+5+) 38+7)	-	55,68	25,23	3,44	15,65	-	100

.....

N O T A

=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la obtención de urea por síntesis de amoníaco y anhídrido carbónico con reciclado total de la parte no convertida en urea, a alta presión y alta temperatura, caracterizado por el hecho de que el producto de reacción que sale del autoclave de síntesis es liberado de la mayor parte del amoníaco no combinado en una fase de separación por evaporación que opera a una presión de 120 + 150 kgs./cms², y de que el carbamato amónico es descompuesto a una presión de 80 + 120 kgs./cm² en un sistema de disociación constituido por dos fases, en la primera de las cuales se efectúa una parcial disociación por la acción del calor y en la segunda se completa dicha disociación por la acción de amoníaco gaseoso inyectado en contracorrien-

3 09567



15

1 te, y de que el amoniaco y el anhídrido carbónico producido
por la disociación son absorbidos en una solución amoniacal
a una presión de 120 y 80 kgs./cm², obteniéndose una solu-
ción acuosa amoniacal de carbamato de amonio que contiene
5 esencialmente todo el amoniaco y el anhídrido carbónico no
convertidos en urea, y de que dicha solución es reciclada
a la síntesis.

2.- Procedimiento para la obtención de urea se-
gún la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que
10 el amoniaco gaseoso empleado en la segunda fase del sistema
de disociación es el que se ha obtenido de la fase de sepa-
ración por evaporación.

3.- Procedimiento para la obtención de urea se-
gún la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que
15 la solución libre de carbamato es concentrada en una o va-
rias fases separando una fase de vapor que, condensada y
rectificada, produce una solución débilmente amoniacal que
es utilizada para la absorción, y una fase de amoniaco esen-
cialmente puro que es reciclada a la síntesis.

20 4.- Procedimiento para la obtención de urea se-
gún las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho
de que la absorción del amoniaco y del anhídrido carbónico
que salen en fase gaseosa de la disociación del carbamato
amónico es efectuada a temperaturas comprendidas entre 140
25 y 170°C.

5.- Procedimiento para la obtención de urea se-



1 gún las reivindicaciones 1,3 y 4, caracterizado por el he-
cho de que la solución acuosa amoniacal de carbamato amóni-
co que es reciclada a la síntesis tiene un contenido de agua
comprendido entre el 5 y el 16 % en peso con respecto a la
solución total.

5 6).- Procedimiento para la obtención de urea se-
gún las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho
de que el amoniaco gaseoso empleado en la segunda fase del
sistema de disociación está constituido en parte por amonia-
10 co fresco de alimentación.

7.- Procedimiento para la obtención de urea por
síntesis de amoniaco y anhídrido carbónico con reciclado to-
tal de la parte no convertida en urea.

15 Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva y se ilustra con el dibujo que se acom-
paña.

Consta esta memoria de diez y seis hojas folia-
das y escritas a máquina por una sola de sus caras.

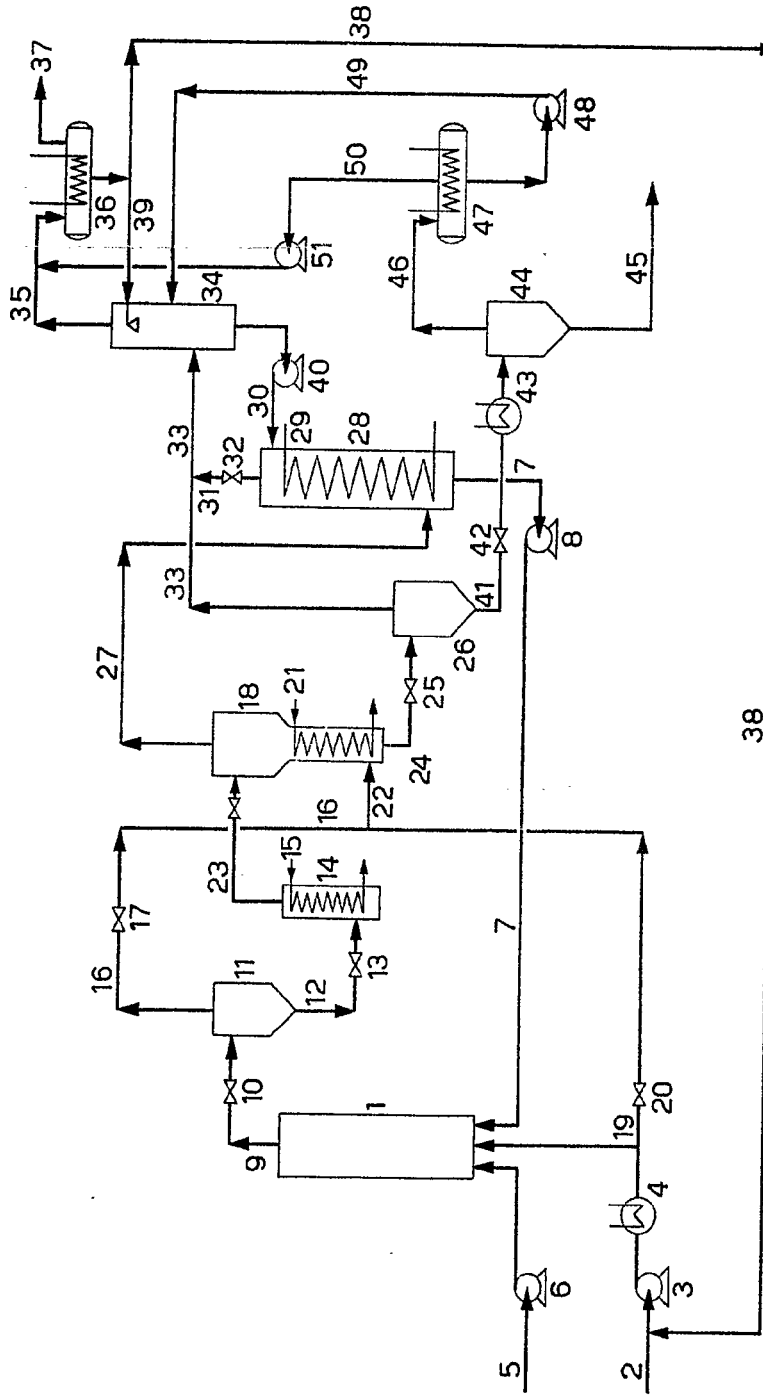
20 Madrid, 19 FEB. 1965

CARLOS ROEB
P. P.

25

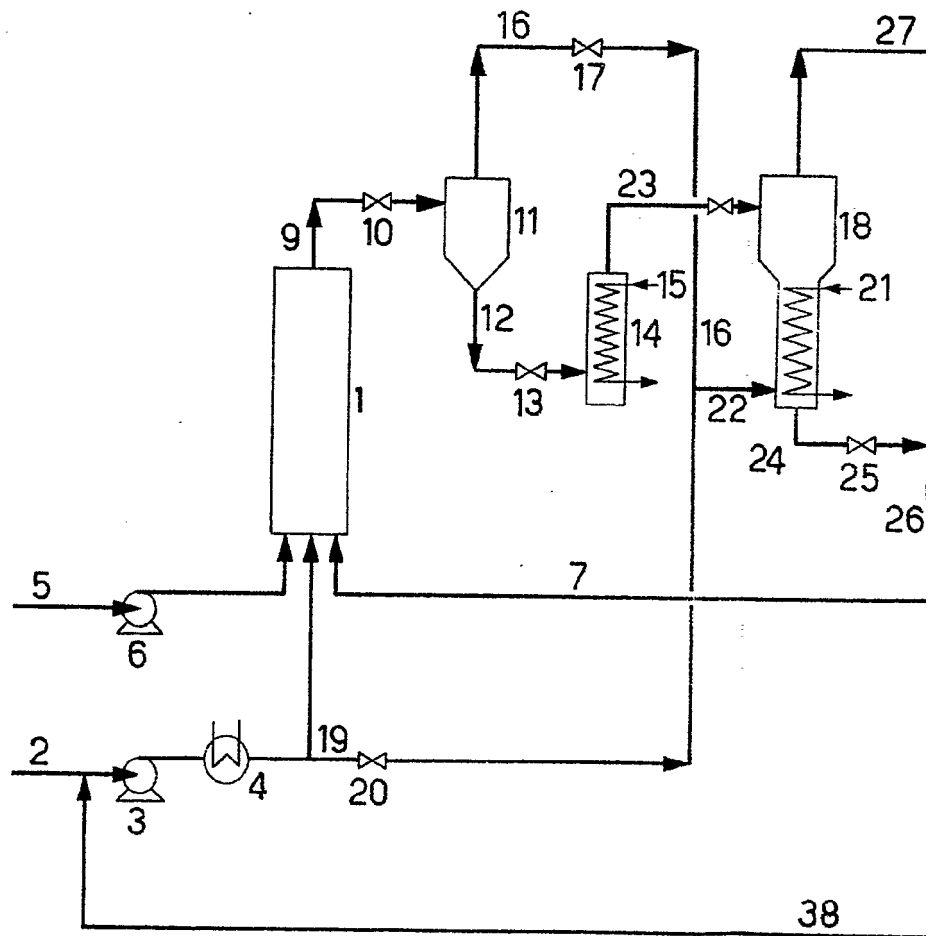
-0-0-0-0-

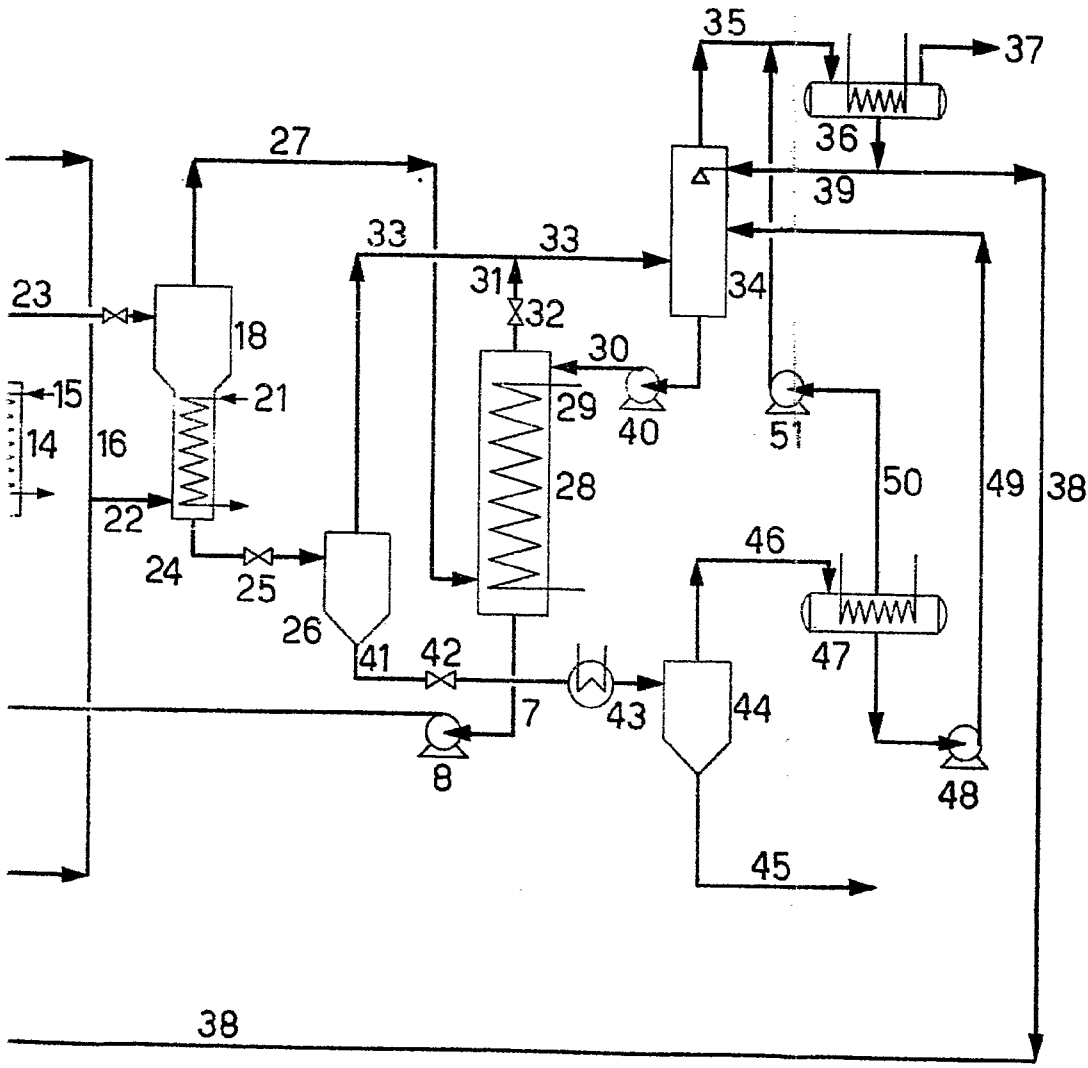
309567



ESCALA VARIABLE
CARRIOS ROTOS
S.P.A.

309567





ESCALA VARIABLE

CARLOS R. RIES

R. Ries