



P-30.727

1752 S/HB

320364

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

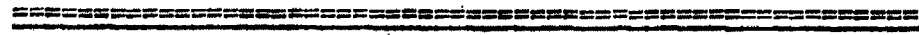
PATENTE DE INVENCION

e n

E S P A Ñ A

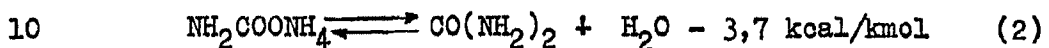
por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa establecida en van der Maessenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UREA"



El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar urea partiendo de amoniac y dióxido de carbono.

Es conocido comunmente que cuando se mantienen el amoniac y el dióxido de carbono bajo condiciones apropiadas de temperatura y presión, se forma urea, pasando por el carbonato de amonio primeramente formado, de acuerdo con las ecuaciones de reacción:



320364

4



La primera reacción transcurre hasta completarse y es altamente exotérmica, la segunda reacción es una reacción de equilibrio en la que aproximadamente la mayor parte del carbamato de amonio se transforma en urea. Esta reacción es débilmente endotérmica.

Para mantener la temperatura usual de reacción, a saber de 160 a 180°C, es necesario eliminar de una manera u otra el calor de reacción en exceso; una manera usual consiste en descargar el calor de reacción por medio de un agente refrigerante.

Uno de los problemas de descargar calor por enfriamiento desde el reactor a alta presión en el que se efectúa la formación del carbamato de amonio consistía en proporcionar una superficie de enfriamiento suficientemente grande sin que la circulación en el reactor experimente demasiada resistencia.

Un refrigerador de carbamato de amonio de construcción conocida que satisface esta exigencia consiste en un haz de elementos de refrigeración en forma de tubería, cada uno de los cuales está compuesto de dos tuberías concéntricas, de las cuales la exterior está cerrada de forma que, durante el trabajo, el líquido de enfriamiento circula hacia abajo a través de la tubería interior y subsiguientemente a través del espacio entre la tubería interior y la tubería exterior transfiriendo el medio de reacción el calor liberado al agente de refrigeración pasando por la pared de la tubería exterior (véase Fiat Final Report nº 889, pag. 3 y pag. 16, fig. 11).

El líquido de refrigeración utilizado es agua; el refrigerador es realmente un generador de vapor de agua en

320364

4 U



el que el calor absorbido es utilizado para la generación de vapor de agua de baja presión de aproximadamente 3,5 atmósferas manométricas a partir del agua alimentada al refrigerador.

5 Este procedimiento tiene la desventaja de que, debido a la presión relativamente baja, el vapor de agua producido tiene solo una utilización limitada para los fines de transferencia de calor en las operaciones que pertenecen a la elaboración de urea, tales como el caldeo de soluciones de urea para descomponer cualquier cantidad de carbamato de amonio contenido todavía en estas soluciones, o la concentración de soluciones de urea en una masa fundida de urea pobre en agua o casi exenta de agua.

10 Por la misma razón, este vapor de agua de baja presión tiene igualmente solo una limitada utilización para otros fines fuera de la instalación de urea.

Además, la desventaja general unida a la utilización como agente de transferencia de calor del vapor de agua producido en la refrigeración del carbamato consiste en que en esencia se ha de transferir la misma cantidad de calor dos veces, a saber primeramente en la generación de vapor de agua en el refrigerador de carbamato y posteriormente en la condensación de este vapor de agua cuando este vapor de agua se utiliza para fines de caldeo, de forma que la superficie total requerida de transferencia de calor es bastante grande y por lo tanto cara.

25 Se ha encontrado ahora que se puede realizar la preparación de urea con una economía de calor mejorada y con un aparato más simple, si se utiliza el calor liberado en la formación de carbamato de amonio directamente para calentar las

320364

4 DIC 1963



soluciones de urea utilizando estas soluciones de urea como líquido de refrigeración en un refrigerador de carbamato de amonio del tipo conocido arriba descrito -que consiste en un haz de elementos de refrigeración en forma de tubería cada uno de los cuales está compuesto de dos tuberías concéntricas, de las cuales la exterior está cerrada de forma que, durante el trabajo, el líquido de refrigeración circula a través de la tubería interior y abandona el refrigerador a través del espacio entre las tuberías interior y exterior.

Como tal, la utilización directa, en un intercambiador de calor, del calor liberado en la formación de carbamato de amonio para calentar soluciones de urea que contienen carbamato de amonio y están bajo una presión más baja, con el objeto de descomponer el carbamato de amonio disuelto en ellas, ya ha sido propuesta anteriormente (véase por ejemplo los procedimientos directos en las memorias de las patentes francesas 958.503 y 1.328.681); en estos procedimientos conocidos, el intercambiador de calor es de construcción en espiral o en hélice, cuya construcción tiene la desventaja de que el líquido hecho pasar a su través ha de vencer una alta resistencia, de forma que existe una gran caída de presión entre el extremo de alimentación y el extremo de descarga del intercambiador de calor. Una consecuencia de esto es que, en un tal intercambiador de calor, la solución de urea alimentada primeramente permanece, durante una determinada etapa, bajo una presión que es demasiado alta para hacer que el carbamato de amonio se descomponga en amoníaco y dióxido de carbono gaseosos. Ya que aquí no se forma gas, la velocidad de circulación resultará comparativamente baja, como resultado de lo cual el coeficiente de transferencia de calor será bajo, de manera

320364

4 D



que se requiere una gran superficie de intercambio de calor para la transferencia del calor, que a su vez requiere un mayor volúmen en el intercambiador de calor, y, consecuentemente, un tiempo de permanencia más largo de la solución de urea a una temperatura más alta, lo que a su vez da como resultado un aumento en la formación ideseable de biuret. Otra desventaja ligada con la gran caída de presión en un intercambiador de calor en espiral o en hélice consiste en que no es posible, sin la instalación de una bomba adicional, rectificar la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono obtenida de la solución de urea y que contiene vapor de agua en una columna en relación de contracorriente con una solución de urea de nueva aportación no precalentada que contiene carbamato -con el fin de reducir el contenido en agua de dicha mezcla gaseosa-. Consecuentemente, cuando se utiliza dicho intercambiador de calor en espiral o en hélice, hay que conformarse con una simple separación de gas y líquido sin rectificación.

Cuando se utiliza, de acuerdo con el invento, un refrigerador de carbamato de amonio consistene en haces de elementos de refrigeración, cada uno de los cuales está compuesto de dos tuberías concéntricas, como intercambiador de calor entre la masa fundida de síntesis de carbamato de amonio caliente a enfriar y la solución de urea a calentar -contenga o no carbamato de amonio-, estas desventajas resultan superadas.

Durante el trabajo, este tipo de refrigerador tiene una diferencia de presión particularmente pequeña a causa de que se forman inmediatamente burbujas de vapor en las partes del fondo de las tuberías, comunicando una alta velocidad



lineal a la solución de urea y dando una favorable transferencia de calor. Además, se aprovecha la ventaja de las temperaturas comparativamente bajas a las que hierven dichas soluciones de urea, de manera que consecuentemente hay una diferencia de temperatura muy grande entre el material a refrigerar y el medio de refrigeración, lo cual activa la transferencia de calor, de manera que resulta suficiente una superficie menor de transferencia de calor.

Este método de transferir el calor liberado en la formación del carbamato a las soluciones de urea es particularmente apropiado para ser utilizado con soluciones de urea pobres en carbamato de amonio, tales como las que se obtienen en una síntesis de urea de por sí conocida en la que una gran parte del carbamato de amonio que no ha sido convertido en urea es expulsada de la masa fundida de síntesis de urea en un proceso de extracción con dióxido de carbono a una presión más alta, y en que la mezcla gaseosa que contiene amoniaco y dióxido de carbono y descargada de este proceso, es devuelta a la síntesis de carbamato de amonio.

La solución de urea resultante, pobre en carbamato de amonio, por ejemplo con 9% de carbamato de amonio, puede ser liberada entonces del resto de carbamato de amonio todavía en solución expandiendo la presión hasta la atmosférica o hasta una presión ligeramente más alta, por ejemplo de 3 atmósferas, en un escalón de presión y calentando la solución de acuerdo con el invento en el refrigerador de carbamato de amonio.

La solución de urea así obtenida puede ser concentrada subsiguientemente a una presión por debajo de la atmosférica calentándola de acuerdo con el invento en el refrigera-

320364



dor de carbamato de amonio.

El invento será ilustrado con referencia a las figuras anejas en las que la figura 1 muestra esquemáticamente un método de preparar urea en el que el intercambio de calor se efectúa en el refrigerador o refrigerante de carbamato de amonio y en el que una parte muy grande del carbamato de amonio todavía contenido en la solución es expulsada, de una forma conocida, desde la masa fundida de síntesis de urea en un proceso de extracción con dióxido de carbono a una alta presión.

La figura 2 se refiere a una forma preferible de montar los elementos de refrigeración en el autoclave, visto longitudinalmente.

En el procedimiento de acuerdo con la figura 1, se utiliza un autoclave 1, cuya parte superior está provista con un reactor A de carbamato.

El amoniaco líquido es alimentado en el reactor de carbamato de amonio a través del conducto 2 y el dióxido de carbono a través del conducto 3, de la columna de extracción C, del conducto 4 y del conducto 5. La mezcla de amoniaco y dióxido de carbono es distribuida uniformemente en la parte del fondo del reactor de carbamato por medio de un elemento distribuidor 6 provisto con aberturas, el carbamato de amonio resultante, parte del cual ya se transforma en urea, circula hacia arriba a lo largo de los elementos de refrigeración 7<sup>a</sup>, 7<sup>b</sup> y 7<sup>c</sup> para circular a través de las aberturas de salida 8 penetrando dentro del autoclave de urea en el que, en la parte de fondo B, se efectúa la nueva conversión de carbamato de amonio.

La solución de síntesis resultante, que todavía con-



tiene mucho carbamato de amonio, es hecha pasar a través del conducto 9 a la parte superior de la columna de extracción C en la que la solución circula uniformemente hacia abajo a lo largo de las paredes interiores de las tuberías 10 en forma de una película, mientras es extraída con dióxido de carbono suministrado a través del conducto 3. Las tuberías 10 son caldeadas con vapor de agua suministrado a través del conducto 11, el vapor condensado es descargado a través del conducto 12. Los extremos inferiores de las tuberías están rodeados por agua condensada, de manera que no están caldeados.

El caldeo en la columna de extracción C hace que una gran parte del carbamato de amonio disuelto se descomponga en amoniaco y dióxido de carbono, cuyos gases son arrastrados por el dióxido de carbono alimentado y son devueltos al reactor A de carbamato de amonio a través de los conductos 4 y 5.

La solución de urea, liberada de una gran parte del carbamato de amonio originalmente contenido en ella, es hecha pasar a través del conducto 13 a la parte superior de la columna de rectificación D, después de lo cual el resto del carbamato en solución es superado a una presión de unas pocas atmósferas por caldeo de la solución de urea. La válvula de estrangulación 14 acoplada en el conducto 13 sirve para disminuir la presión de síntesis hasta la presión que reina en la columna D. La columna D está montada sobre un separador E de gas y líquido. La solución de urea recogida en la parte de fondo de la columna D circula a través del conducto 15 y de la tubería interior 15<sup>a</sup> y es hecha pasar como líquido de refrigeración al fondo de los elementos de refrigeración 7<sup>c</sup>, desde los cuales, después de la absorción de calor y de la descom-

320364



posición de cualquier cantidad de carbamato de amonio todavía presente en amoniaco y dióxido de carbono, la solución circula hacia arriba a través del elemento de refrigeración 7<sup>c</sup> y es descargada a través del conducto 16 en el separador  
5 E, donde la solución y los gases formados en la descomposición son separados. Estos gases calientes circulan hacia arriba a través de la columna D en contacto con la solución suministrada a la columna, siendo precalentada la solución por condensación de parte del vapor de agua contenido en estos gases.

10 La solución exenta de carbamato de amonio que fluye dentro del fondo del separador E es hecha pasar, a través del conducto 17, de la válvula de estrangulación 18 y del conducto 19 a las tuberías interiores 19<sup>a</sup> de los elementos de refrigeración 7<sup>a</sup>. La solución de urea es concentrada a una presión  
15 por debajo de la atmosférica por el caldeo llevado a cabo en estos elementos; la mezcla resultante de líquido y vapor de agua es hecha pasar al separador F a través del conducto 20.

El vapor de agua resultante se escapa a través del conducto 21 que está conectado con un condensador de vacío,  
20 mientras que la masa fundida de urea concentrada pobre en agua es hecha pasar, a través del conducto 22, a una torre de granulación (no mostrada).

El resto del calor a separar del reactor A de carbamato es absorbido por el agua de refrigeración que circula a  
25 través del conducto 24 y de las tuberías interiores 24<sup>a</sup> conectadas con este conducto dentro de los elementos de refrigeración 7<sup>b</sup>; el vapor de agua resultante es descargado a través del conducto 25.

La mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono  
30 que contiene poco vapor de agua, y que ha de ser descargada de



la parte superior de la columna D, es hecha pasar a través del conducto 27 a un condensador equipado con un espiral de refrigeración, donde es condensada si así se requiere, con adición de algo de agua suministrada a través del conducto 28. La solución resultante de carbamato de amonio es aspirada a través del conducto 29 por la bomba J y su presión es elevada hasta la presión de síntesis, siendo hecha pasar entonces la solución a la parte superior de la columna de lavado H. En la columna H, los gases inertes resultantes del amoniaco y del dióxido de carbono utilizados para la síntesis y que han de ser descargados de la parte superior del reactor de carbamato, son lavados para recuperar cualquier cantidad de amoniaco arrastrado. El líquido de lavado es hecho pasar desde la columna H a través del conducto 30 al fondo del reactor de carbamato; los gases inertes son evacuados a través de un conducto de comunicación con la atmósfera 26 provisto con una válvula.

Por razones de simplicidad, solamente se han dibujado en la figura tres elementos de refrigeración 7<sup>a</sup>, 7<sup>b</sup> y 7<sup>c</sup>. Resultará evidente que el refrigerador consiste realmente en un gran número de cientos de elementos, de manera que cada elemento mostrado representa en realidad un haz de elementos de refrigeración.

El aparato para la preparación de urea, mostrado esquemáticamente en la figura 1, tiene la ventaja de una construcción compacta, de manera que el coste de la inversión permanece bajo.

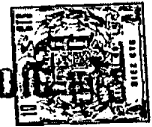
La baja resistencia que ha de vencer la mezcla de reacción en el refrigerador de carbamato de amonio y en la columna de separación, como resultado de la realización utilizada, hace posible que, sin necesidad de bombas suplementarias,

320364



por medio de los compresores de amoniaco y de dióxido de carbono (no mostrados), por medio de los cuales los gases son hechos penetrar en el reactor bajo la presión de síntesis, y por la bomba J que es necesaria, la masa fundida resultante de carbamato de amonio afluye dentro del reactor de urea por sí misma y la solución de síntesis de urea, a la presión de síntesis de por ejemplo 125 atmósferas, circula desde el autoclave a la columna de extracción y después de la columna D. La caída de presión de la válvula de estrangulación 14 y también los gases formados en los elementos de refrigeración como resultado de la descomposición de carbamato en amoniaco y dióxido de carbono efectuada en ellos, y la formación de vapor de agua, proporcionan automáticamente, por una acción de levantamiento o de aspiración, el transporte de la solución de urea a través de los elementos de refrigeración al separador E y el transporte de los gases desde la columna D al condensador G. En el refrigerador de carbamato de amonio conocido, compuesto de un haz de elementos de refrigeración -compuesto esencialmente cada elemento por dos tuberías concéntricas- los elementos de refrigeración son hechos pasar a través de perforaciones en la cubierta del autoclave. Ya que estos refrigeradores están compuestos por cientos de elementos de refrigeración, la cubierta es debilitada considerablemente por las numerosas perforaciones de manera que, como compensación, la cubierta ha de ser hecha mucho más pesada que lo que sería el caso sin perforaciones.

En la realización preferible de acuerdo con la figura 2 se ha superado esta desventaja. La cubierta del autoclave tiene solamente unas pocas perforaciones; el haz de tuberías está conectado con la cubierta por medio de una placa de tu-



berías. En la figura, el extremo superior de la columna de síntesis de urea está equipado con un reborde al que se puede unir una cubierta 31 por medio de tornillos (no mostrados).

5 La cubierta tiene perforaciones a través de las cuales se hacen pasar las tuberías 24 y 25 de suministro y descarga del agente de refrigeración.

10 Están formadas dos cámaras 35 y 36 por medio de dos placas de tuberías 32 y 33. Las tuberías interiores 24<sup>a</sup> de los elementos de refriberación 7<sup>a</sup> están ajustadas a la placa de tuberías 33; estos elementos de refrigeración en forma de tuberías están soldados a ambas placas de tuberías 32 y 33. Además, estos elementos de refrigeración están alargados por prolongaciones 34, de manera que presionan contra el lado inferior de la cubierta. De esta manera, se evita la gran  
15 diferencia entre las presiones de ambos lados de la placa de tuberías 32 sin ser necesario dar a la placa de tuberías una construcción extraordinariamente pesada. En efecto, en la columna de síntesis de urea reina una presión de por ejemplo 100 a 200 atmósferas, mientras que la presión en la cámara 35 y  
20 36 es como máximo de 10 atmósferas. Consecuentemente, cuando se utiliza el refrigerador, el agente de refrigeración, por ejemplo agua, es suministrado a través del conducto 24 y es hecho pasar a través de la abertura 37 a la cámara 35, desde la cual es distribuido sobre las tuberías interiores 24<sup>a</sup> a  
25 través de aberturas 39 en las prolongaciones 34; el agente de refrigeración sube en el espacio entre la pared del elemento de refrigeración 7<sup>a</sup> y la tubería interior 24<sup>a</sup> mientras se forma vapor de agua, y después, por medio de orificios 40, de la cámara 36 y de orificios 38, la mezcla de agua y vapor de agua  
30 es descargada a través del conducto 25.

320364

4 UIU



Si se deseara no solamente refrigerar con agua, sino también utilizar el calor de reacción liberado para la descomposición de carbamato de amonio en una solución de urea o para la evaporación de soluciones de urea, las cámaras 35 y 36 habrían de ser divididas en compartimentos por medio de tabiques, estando provisto cada compartimento con conductos separados de suministro y descarga. Ejemplo. En una columna de síntesis de urea con un diámetro interior de 1.100 mm el refrigerador de carbamato consiste en un haz de 500 elementos de refrigeración con un diámetro exterior de 2,5 cm y una longitud de 6m. De estas tuberías, por ejemplo, 50 están conectadas con un compartimento en el que se introduce una solución de urea desde la columna D (véase la figura 1), 235 están conectadas con un compartimento al que se suministra agua como agente de refrigeración, y 215 están conectadas con un compartimento al que se alimenta una solución de urea exenta de carbamato a concentrar.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 16 de Diciembre de 1964, bajo el núm. 64.14630, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para preparar urea a partir de amoniaco y dióxido de carbono que se efectúa pasando por la

320364

21 JUN 1966



5 formación de carbamato de amonio como producto intermedio y  
por la conversión incompleta de carbamato de amonio en urea  
y agua con separación de una solución de urea que contiene  
carbamato de amonio, en cuyo procedimiento el calor liberado  
en la formación de carbamato es separado por refrigeración,  
10 caracterizado porque la separación del calor se efectúa por  
medio de haces de elementos de refrigeración, estando com-  
puesto cada elemento de refrigeración por dos tuberías con-  
céntricas de las cuales la tubería exterior está cerrada de  
forma que, durante el trabajo, el medio de refrigeración es  
15 alimentado a través de la tubería interior y es descargado a  
través del espacio entre la tubería interior y la exterior,  
y porque el medio de refrigeración utilizado es una solución  
de urea obtenida por la síntesis.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de urea utilizada como agente de refrigeración es liberada primeramente de una gran parte del carbamato de amonio contenido originalmente en ella.

20 3.- Un procedimiento para preparar urea.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

25 La presente Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu  
P. A. E.

RM





320384

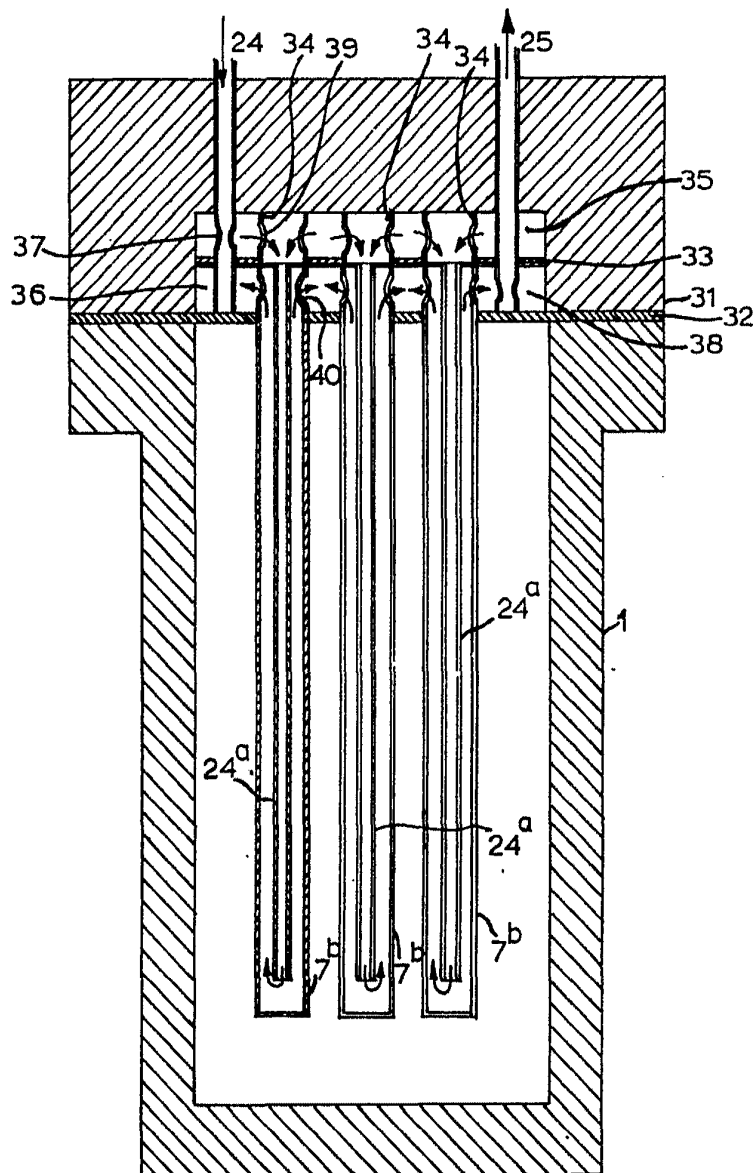


FIG.2

Alberto de Eizaburu  
Pat. Prop.