



-5-

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG.

RESIDENCIA: 8223 Trostberg/Obb, ALEMANIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION
DEL DIOXIDO DE CARBONO CONTENIDO EN GA-
SES AMONIACALES POR FORMACION DE SALES
BAJO REFRIGERACION".

Prioridad: Patente alemana n.º S. 99.877 del 30-9-65.
IVa/12k



1

La eliminación del dióxido de carbono contenido en gases amoniacales, representa un problema técnico que, entre otras cosas, se presenta en la síntesis de la urea y - en la obtención de melamina a partir de urea. Uno de los - métodos usuales estriba en que los gases con contenido de CO y NH₃, obtenidos a temperaturas elevadas, son hechos -- pasar por un recipiente provisto de tubos refrigeradores o de paredes refrigeradas, con lo que el carbamato amónico - que se produce precipita sobre las superficies refrigera-- das.

5

10

15

20

25

A este respecto se ponen de manifiesto fenómenos - perjudiciales característicos en la separación del carbama to amónico, depositándose sobre todo el carbamato amónico preferentemente en las aristas y puntos de inversión del - sistema de refrigeración. Tanto al insertarse superficies de guía y pisos, como también al emplearse anillos Raschig existe el peligro de estrechamientos rápidos, e incluso de obturaciones totales de las vías de paso, producidos por - carbamato amónico sólido; si, por el contrario, se elige - la sección transversal demasiado grande, entonces una gran parte del carbamato amónico pasa por el sistema de refrige ración en forma de niebla o de aerosol. A esto se viene a sumar, el que en este procedimiento el carbamato amónico - se deposita en forma de incrustaciones duras, que son muy difíciles de desprender de las paredes.

30

Otro método se sirve de la solución o dispersión - del carbamato amónico precipitable en líquidos, empleándo- se para ello torres de pulverización o de lavado que son - hechas funcionar, por ejemplo, con agua o aceite. Aparte - de las pérdidas que ello acarrea, requiere este método de



1 trabajo un gran lujo de instalaciones.

5 Ha sido descubierto ahora un procedimiento que orilla los inconvenientes descritos, basado en la formación de sales mediante refrigeración y caracterizado por el hecho de que la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono y amoníaco, es hecha pasar por un lecho de turbulencia refrigerado a por debajo de 60°C.

10 Para ello son hechos pasar los gases, que se obtienen en estado caliente durante el proceso, a través de un fondo distribuidor consistente por lo general en un material poroso de cerámica o de metal sinterizado, o bien en una chapa perforada, para conducirlos desde abajo a través de un lecho de turbulencia removido por una corriente de gas, en el que tiene lugar la precipitación del carbamato amónico.

15 Como la formación del carbamato amónico conforme a la ecuación



20 únicamente tiene lugar en frío, es de importancia esencial la refrigeración del lecho de turbulencia. Para ello se emplean, por ejemplo, tubos de refrigeración, que se introducen desde arriba o a través de las paredes laterales del reactor de turbulencia. Mediante la distribución uniforme de los tubos de refrigeración se puede conseguir fácilmente que el proceso de turbulencia no sufra perturbaciones. El tamaño de la superficie de refrigeración incorporada, depende de la cantidad, así como de la temperatura de los gases que hayan de ser enfriados, y asimismo depende de la clase de agente refrigerante. Por necesidades normales hasta con

25

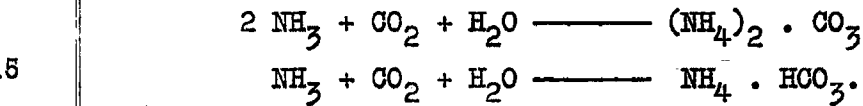
30 cargar los tubos de refrigeración con agua, siempre que la



1 superficie de refrigeración sea correspondientemente gran-
de, para mantener en el lecho de turbulencia la temperatu-
ra precisa de menos de 60°C, preferentemente de menos de
30°C. Para reforzar el efecto de refrigeración, se puede
5 emplear una salmuera refrigeradora o amoniaco líquido.

Quando se quiere obtener un grado elevado de sepa-
ración, es conveniente inyectar en el lecho de turbulencia
a través de toberas montadas lateralmente, directamente -
amoniaco líquido, cuya evaporación provoca el enfriamien-
to.

10 Si los gases a purificar contienen además de dióxido de carbono también humedad, entonces se extrae ésta así mismo formando carbonatos amónicos:



Como estas sales son en parte más estables que el carbamato amónico, resulta ventajoso a veces agregar al gas a purificar cantidades pequeñas de vapor de agua, no de-
biendo sobrepasarse el valor límite $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1$.

20 Condición previa para una separación cuantitativa del dióxido de carbono, es la presencia de suficiente amoniaco. Puede ser necesario, por lo tanto, el que antes de ser tratada la mezcla de gases a purificar, sea ajustada - la proporción molar $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ de tal modo, que asciende -
25 por lo menos a 2 : 1, o bien por lo menos a 1:1 si hay presencia de agua, para lo cual se agrega el amoniaco necesario.

30 El contenido del lecho turbulento puede estar constituido por partículas inertes, por ejemplo, arena. Una acción reforzada se puede conseguir mediante el empleo de -



1 agentes de adsorción de grano fino, tales como gel de alú-
mina o gel de sílice; estos poseen una capacidad considera-
blemente superior y además producen a la misma temperatura
5 contenidos menores de CO_2 residual en el gas de salida co-
mo material inerte. Mientras, por ejemplo, a 29°C se obtie-
ne con arena un contenido de CO_2 residual en el gas purifi-
cado de 0,4%, se consigue con ayuda de gel de sílice una -
purificación hasta 0,2% de CO_2 .

10 La aplicación de un lecho de turbulencia refrige-
rado para la separación de carbamato amónico desde gases -
con contenido de NH_3 y CO_2 , lleva inherente las siguien--
tes ventajas decisivas:

15 1º. Debido a la excelente transmisión del calor en
el lecho de turbulencia, en sí conocida, son enfriados los
gases de manera rápida y efectiva.

20 2º. Los gases se encuentran durante su enfriamien-
to en contacto íntimo con las partículas del lecho de turbu-
lencia, que se desplazan continuamente; todas las partícu-
las en conjunto se ofrecen en calidad de pared móvil de re-
frigeración, sobre la que es imposible que se formen in--
crustaciones.

25 3º. La corriente de gas es subdividida a su paso -
por la capa turbulenta en un gran número de pequeñas corrien-
tes individuales, que están sometidas a una continua desvia-
ción y variación de sección. En estas condiciones de co- -
rriente turbulenta alcanzan la velocidad de la formación -
de núcleos y el grado de separación un máximo.

30 Durante la carga con carbamato amónico aumenta el
volumen del lecho de turbulencia. En principio es posible
utilizar un lecho de turbulencia todo el tiempo que lo per



1 mitan las relaciones de espacio de dicho lecho, siempre que
la velocidad del gas sea suficientemente grande para poner
todavía en turbulencia los granos, que aumentan de tamaño
por la formación de sales. Como al mismo tiempo aumenta la
5 tendencia a la conglomeración, es ventajoso dar por termi-
nada la carga cuando el aumento de peso es de aproximada--
mente 50% al emplearse arena, y de alrededor de 200% cuan-
do se emplea una sustancia de acción adsortiva, tal como,
por ejemplo, gel de sílice. La regeneración del lecho de -
10 turbulencia mediante sublimación del carbamato, se realiza
mediante calentamiento del lecho, para lo cual se utilizan
convenientemente los tubos de refrigeración como tubos de
calefacción. El calentamiento se realiza, por ejemplo, con
vapor. Siendo la transmisión de calor sustancialmente mejor
15 en partículas de sustancias sólidas en turbulencia, puede
ser ventajoso para reducir el tiempo necesario para la re-
generación, poner en turbulencia durante la regeneración -
las partículas cargadas con carbamato amónico y similares.
Si al mismo tiempo se desea diluir la mezcla saliente de
20 NH_3/CO_2 , será conveniente conducir a través de un ventila-
dor parte de dicha mezcla saliente de NH_3/CO_2 al fondo de
turbulencia, para de este modo conseguir el estado turbu-
lento con el mismo gas. Por lo demás, también puede ser -
empleado cualquier otro gas que resulte barato. La regene-
25 ración de un lecho de arena requiere menor tiempo que la
regeneración de un agente de adsorción.

El procedimiento, que será explicado con más deta-
lle a base de los ejemplos siguientes, puede ser puesto -
en práctica fácilmente también de manera continua, emplean-
30 do para ello dos reactores de turbulencia con dispositivo



1 de conmutación.

Ejemplo 1º.

5 La instalación estaba constituida por un tubo de vidrio vertical de 350 mm. de longitud y 45 mm. de ancho interior, que estaba provisto en su extremo inferior con un tubo de empalme para la entrada del gas y 500 mm. por encima de éste, con una frita de vidrio fundida dentro - del tubo de vidrio, que sirvió como fondo de turbulencia. El trozo de tubo comprendido entre el tubo de empalme para la entrada del gas y la frita de vidrio, fué caldeado con vapor para evitar la precipitación del carbamato amónico. Para la refrigeración, o alternativamente para el - caldeo, se arrolló un tubo de cobre de 5 mm. de diámetro - exterior, formando un serpentín de 27 mm. de diámetro, in-
10 troduciéndose desde arriba en el tubo de vidrio de modo - que la espira extrema inferior se encontraba 20 mm. por en- cima del fondo de turbulencia. El extremo superior del tu- bo de vidrio se cerró mediante un tapón de goma, a través del cual se sacaron hacia afuera los dos extremos tubula-
15 res del serpentín de refrigeración, estando provisto ade- más de un tubo de salida para los gases y de un termóme-
20 tro para medir la temperatura del gas inmediatamente por encima de la capa de turbulencia.

25 La instalación fué cargada con 150 ml (203 g) de arena de cuarzo con un tamaño de grano de 0,1 - 0,3 mm. y a través del tubo de entrada para los gases se hicieron - pasar a la hora una mezcla de 447 l de NH_3 y 31 l de CO_2 (6,5% en volumen de CO_2), que fueron precalentada a 60°C, para evitar la precipitación del carbamato amónico; median-
30 te el gas fué puesta la arena en el estado de una capa -



1 turbulenta. Al mismo tiempo se bombeó a través del serpen-
tín de refrigeración tal cantidad de agua a una temperatu-
ra de 10°C, que la temperatura del gas de salida -medida
5 inmediatamente por encima de la capa turbulenta- ascendie-
ra a lo máximo a 29°C. La instalación siguió trabajando -
irreprochablemente, hasta que el aumento de peso de la are-
na ascendió a aproximadamente 50%, es decir, durante alre-
10 dedor de una hora; a partir de entonces resultó insatisfac-
toria la turbulencia, debido a haberse convertido demasia-
do grande el diámetro de grano de las partículas puestas -
en turbulencia. El gas saliente de la instalación contenía
por término medio 0,4% en volumen de CO₂, es decir, que el
grado de separación del CO₂ ascendió a 95,0%.

15 La regeneración de la arena cargada de carbamato -
amónico se llevó a cabo cargando la instalación a continua-
ción con 400 l/hora de NH₃ precalentado a 100°C en calidad
de gas de turbulencia, y haciendo pasar por el serpentín -
de refrigeración vapor de 100°C. Al cabo de 15 minutos ha-
bía sido expulsado totalmente el carbamato amónico.

20 Ejemplo 2º.

Se repitió el ensayo conforme al ejemplo 1º, si -
bien utilizándose gel de sílice como material de turbulen-
cia, en lugar de arena. Se cargaron en la instalación 150
25 ml (105 g) de gel de sílice con un tamaño de grano de 0,1
- 0,3 mm. Las condiciones restantes fueron exactamente -
las mismas que en el ejemplo 1º.

La instalación funcionó irreprochablemente hasta -
el momento en que el aumento de peso del gel de sílice ascen-
dió a aproximadamente 200%, es decir, durante alrededor de
30 2 horas; a partir de entonces resultó también en este caso



1 insatisfactoria la turbulencia, debido a haberse hecho de-
masiado grande el tamaño de grano.

5 El gas saliente de la instalación tenía un conteni-
do medio de CO_2 de 0,2% en volumen, es decir, que el grado
de separación del CO_2 ascendió a 97,5%.

10 Para la regeneración, se introdujeron en la insta-
lación 400 l/hora de aire a 100°C, haciéndose pasar por -
el serpentín de refrigeración vapor de 100°C. De la capa -
de turbulencia así producida, se pudo entonces expulsar to-
talmente el carbamato amónico precipitado anteriormente du-
rante la carga, precisándose para ello 35 minutos.

Ejemplo 3º.

15 Se repitió el ensayo descrito en el ejemplo 2º, pe-
ro aumentándose la potencia de refrigeración mediante el -
empleo de agua refrigerante de 3°C, de modo que la tempera-
tura del gas saliente ascendió únicamente a 15°C. A base -
de esta disposición, descendió el contenido de CO_2 en el -
gas de salida a 0,08% en volumen, es decir, que el grado -
de separación del CO_2 fué de 99%.

20 Ejemplo 4º.

El ensayo indicado en el ejemplo 2º fué repetido -
hasta que el gel quedó cargado totalmente.

25 Para la regeneración se caldeó el lecho con ayuda
del serpentín de calefacción, introduciéndose por lo pron-
to todo el gas producido, y más tarde tan solo parte del -
mismo desde abajo en el lecho de turbulencia con ayuda de
una bomba, con lo que se consiguió la turbulencia desea-
da.

30 En el transcurso de 45 minutos pudo ser expulsada
la mayor parte del carbamato amónico.



1 En resúmen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:

 - REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la eliminación del dióxi-
do de carbono contenido en gases amoniacaes por formación
de sales bajo refrigeración, caracterizado porque la mez-
cla de gases que contienen dióxido de carbono y amoniaco,
es hecha pasar a través de un lecho de turbulencia refrige-
10 rado hasta por debajo de 60°C.

 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque la refrigeración tiene lugar
mediante amoniaco líquido inyectado directamente en la ca-
pa de turbulencia.

15 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica-
ciones 1 y 2, caracterizado por agregarse a la mezcla de -
gases agua hasta un valor límite de $H_2O : CO_2 = 1$.

 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica-
ciones 1 y 3, caracterizado por establecerse una relación
20 molar $NH_3 : CO_2$ de al menos 2 : 1 y, en presencia de agua,
de al menos 1 : 1, agregándose para ello eventualmente la
cantidad correspondiente de amoniaco.

 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado porque el lecho de turbulencia
25 está constituido por geles adsortivos de grano fino.

 6* Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL DIOXIDO DE CARBO
30 NO CONTENIDO EN GASES AMONIACAES POR FORMACION DE SALES -
BAJO REFRIGERACION".



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de once páginas - mecanografiadas.

5

Madrid, 5 de Agosto 1.966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30