

339600

P.- 35.039

1886 S

21



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA PRODUCIR UREA"





339600

La presente invención se relaciona con un procedimiento y un equipo para la producción de urea a partir de NH_3 y CO_2 , mediante los cuales se convierte los materiales de partida a urea y agua por vía de la formación de carbamato de amonio. La presente

5 invención se relaciona particularmente con un método de control y análisis para el uso con procedimientos ya conocidos en la técnica, en que se produce primeramente una solución de urea que contiene carbamato de amonio, bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, permitiendo que reaccionen entre sí NH_3 y CO_2 , después

10 de lo cual el carbamato de amonio que está presente en la solución. es decir NH_3 y CO_2 libres, y NH_3 y CO_2 unidos pero no a urea, son



339600

substancialmente separados con respecto a dicha solución bajo la forma de una mezcla de gas $\text{NH}_3\text{-CO}_2$, efectuándose dicha separación por extracción de la solución con, por ejemplo, CO_2 y con calentamiento simultáneo, a una presión relativamente elevada de 5 por ejemplo 50 atmósferas o más, y aún hasta la presión de síntesis, despues de lo cual se somete nuevamente la mezcla de gas que se desprende, y que contiene NH_3 y CO_2 , a la reacción formadora de carbamate de amonio, y se expone el carbamato, así formado, a la formación de urea. Se puede llevar a cabo este procedimiento conocido 10 por ejemplo en una instalación como la esquemáticamente ilustrada en la fig. 1.

En esta figura, un reactor de carbamato de amonio A, que consiste en un sistema de tubos (1) instalado en un recipiente a presión (12), y una autoclave de formación de urea B, estan 15 conectados mediante un conducto (13). Se puede instalar tambien el reactor de carbamato dentro de la autoclave de formación de urea. La instalación comprende además una columna extractora (6) y una columna de lavado (14).

Cuando se usa esta instalación, se prefiere alimentar NH_3 20 líquido a través del conducto (2) y CO_2 a través de los conductos (3) y (8), columna extractora (6) y conducto (9) bajo presión de síntesis hacia el sistema de tubos (1) del reactor de carbamato (A). En este sistema de tubos, la alimentación de entrada de NH_3 y CO_2 se condensa para formar una fusión de carbamato de amonio, mientras 25 que el calor así producido es eliminado, con formación de vapor,



339600

por el agua que esta presente en el recipiente a presión (12). La conversión de NH_3 y CO_2 a carbamato de amonio avanza y llega a término con rapidez. La fusión de carbamato que se forma, que contiene también un poco de urea producida por transformación de carbamato de amonio a urea y agua, circula a través del conducto (13) hacia la autoclave de formación de urea, en la cual tiene lugar la conversión posterior de carbamato de amonio a urea y agua. Según se sabe, esta conversión es una reacción de equilibrio en la cual (de acuerdo con las condiciones de temperatura y de presión, y de la relación NH_3/CO_2 molar en la mezcla de reacción) es convertido por ejemplo 45 a 60 % del carbamato de amonio a urea y agua. En consecuencia, la solución de urea, descargada de la autoclave de urea B a través del conducto (5), contiene todavía una cantidad de NH_3 y CO_2 no disueltos, probablemente bajo la forma de carbamato de amonio. Para separar estos NH_3 y CO_2 , se suministra la solución de urea, bajo presión, a la parte superior de la columna extractora (6) en la cual desciende bajo la forma de una película uniforme, a lo largo de las paredes internas de los tubos en relación a contracorriente con respecto a la circulación ascendente de CO_2 que se suministra continuamente a través de los conductos (3) y (8).

Se calienta los tubos de la columna extractora mediante vapor que circula alrededor de los tubos. Debido a esta introducción de calor y a la acción rectificadora del gas de alimentación de entrada CO_2 , la fase gaseosa arrastra una gran parte, por ejemplo 90 %, del amoníaco y anhídrido carbonico que están presentes en



339600

la solución.

Se hace retornar los gases salientes al reactor de carbamato de amonio a través del conducto (9), retirándose la solución de urea desde la base del reactor (6) a través del conducto (7).

5 Expandiendo dicha solución de urea hasta una presión considerablemente menor, se puede expulsar de la misma el resto de la mezcla gaseosa $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ disuelta. De preferencia, se absorbe estos gases en agua y se puede suministrar nuevamente la solución de carbamato de amonio, así formada, como líquido de lavado a la parte superior
10 de la columna de lavado (14). El CO_2 utilizado como material de partida, contiene invariablemente gases inertes; se los debe descargar. Los gases a los cuales se debe descargar circulan a través del conducto (4) hacia la base de la columna de lavado (14), donde el NH_3 y CO_2 , arrastrados por los gases de descarga, son absorbidos
15 en el líquido de lavado. Se alimenta la solución, así formada, hacia la base de la autoclave de urea B a través del conducto 15.

Aunque la condensación de NH_3 y CO_2 a carbamato de amonio, y la conversión de carbamato de amonio a urea y agua, pueden ser
20 efectuadas bastante fácilmente a una presión más alta que el tratamiento de extracción en la columna extractora (6), resulta atrayente, desde el punto de vista constructivo, llevar a cabo todas estas operaciones a la misma presión, puesto que en tal caso no se necesita bombas para llevar a la presión de síntesis la circulación de gas descargada del tratamiento de extracción. En un procedimiento
25 de esta clase se presenta el problema de que por una parte la

21 ABR



339600

presión, y por lo tanto la temperatura, en la columna extractora no deben ser demasiado elevadas, puesto que de lo contrario la solución de urea proveniente del conducto (7) alcanzará un contenido inadmisiblemente elevado de biureto, puesto, que la urea se
5 descompone en biureto y amonio a temperaturas elevadas, y por otra parte las condiciones de presión y de temperatura en la autoclave de urea deberán ser suficientemente elevadas para la formación de urea a partir del carbamato de amonio para que avance con suficiente rapidez, puesto que de lo contrario se necesitará un espacio de
10 reactor excesivamente grande. Por consiguiente, es esencial que, a una determinada presión de síntesis, sea más o menos óptima la temperatura de la fusión de carbamato, puesto que la rapidez a la cual el carbamato de amonio se convierte a urea y agua estará también muy cerca del óptimo.

15 Además es importante que, en la formación de una fusión de carbamato de amonio a partir de NH_3 y CO_2 , a la data presión, se efectúe esta formación al nivel de temperatura más alto posible, puesto que se podrá usar entonces el calor de la reacción, que debe ser eliminado, para producir vapor de un nivel de temperatura
20 más alto.

Se ha comprobado ahora que en la formación de la fusión de carbamato de amonio y en la formación de la urea se puede establecer las condiciones deseadas de temperatura cuando la relación molar entre el NH_3 todavía disuelto y el CO_2 disuelto en
25 las fases líquidas que participan en la reacción, está comprendida

339600



entre 2:1 y 6:1. Cuanto mayor es el nivel de temperatura y cuanto más grande es la cantidad de solvente que está presente en la fase líquida, tanto mayor debe ser la relación molar NH_3/CO_2 . La relación molar se relaciona con los NH_3 y CO_2 disueltos con la
5 inclusión de la totalidad de NH_3 y CO_2 presentes en la solución, ya sea en el estado libre o en estado unido pero no a urea o biureto. Por ejemplo, para mantener una temperatura óptima de 185°C en el reactor de urea a una presión operativa de 110 a 150 atmósferas y para una cantidad disponible de solvente (urea +
10 agua) que alcanza al 59 % de la fase líquida total, la relación molar entre NH_3 y CO_2 disueltos deberá ser aproximadamente 4,8:1, mientras que en la formación de una fusión de carbamato de amonio a partir de NH_3 y CO_2 a una presión de aproximadamente 125 atmósferas en ausencia de agua y/o urea, se deberá ajustar esta relación
15 molar aproximadamente a 2,35:1 si se debe mantener la temperatura óptima de 162°C .

Para que se pueda mantener bajo control el procedimiento de producción de urea, es por lo tanto deseable verificar estas relaciones molares en las fases líquidas que participan en la
20 reacción, y mantenerlas a los valores deseados mediante un control de la adición de NH_3 ó CO_2 . Analizar estas fases líquidas constituye una operación laboriosa y se ha comprobado que desviaciones pequeñas con respecto a la relación molar deseada NH_3/CO_2 causan amplias desviaciones de temperatura. En consecuencia,
25 no es fácil llevar a cabo el control del proceso en base a un

339600

21



análisis de las fases líquidas. Se ha comprobado además que el control del proceso puede llevarse muy fácilmente a cabo por análisis de la fase de gas que esta en contacto con el líquido.

Mediante un cromatograma de gas, se puede analizar la
5 fase gaseosa en unos pocos minutos.

Se ha comprobado además que los resultados de un análisis de la fase de gas, de esta clase, permiten un control considerablemente mejor del proceso en comparación con lo que se puede lograr en base a un análisis de la fase líquida. Esto se debe a que una
10 leve desviación con respecto a la relación NH_3/CO_2 deseada en la fase líquida se correlaciona con una desviación considerablemente mayor de la composición de la fase gaseosa. Fuera de esto, fué inesperado comprobar que, a pesar de las diferencias que se producen entre las relaciones molares NH_3/CO_2 que se deben mantener en las
15 fases líquidas relativas, estas diferencias no se manifiestan de por sí en las fases gaseosas que entran en contacto con dichas fases líquidas y que, siempre que la relación molar NH_3/CO_2 en la fase de gas permanezca entre 1:1 y 6:1, se establecerán automáticamente las relaciones molares deseadas NH_3/CO_2 en las fases
20 líquidas. Por lo tanto, para una relación molar NH_3/CO_2 de 1:1 a 6:1 en la fase gaseosa que sale de la parte superior del reactor de urea, la composición de la solución de urea en contacto con dicha fase gaseosa será tal que la relación molar NH_3/CO_2 en dicha solución estará aproximadamente comprendida entre 3:1 y 6:1. Cuando
25 la relación molar NH_3/CO_2 en los gases de descarga del reactor de



339600

carbamato de amonio está comprendida entre 1:1 y 6:1, la relación molar NH_3/CO_2 en la fusión de carbamato está comprendida entre 2:1 y 3:1.

En consecuencia, se puede controlar el procedimiento
5 manteniendo la relación molar NH_3/CO_2 en las fases de gas, dentro de la gama de 1:1 a 6:1. Para lograr condiciones de temperatura óptimas, se deberá mantener la relación molar NH_3/CO_2 en las fases gaseosas dentro de límites estrechos, por ejemplo de 1,5:1 a 3,5:1. Una manera en la cual se puede llevar a cabo el procedimiento está
10 ilustrada en la fig. 2. Este esquema de circulación muestra una gran similitud con el ilustrado en la fig. 1. Los gases inertes son descargados ahora a través de una columna de lavado conectada al reactor de carbamato, y también está indicada la etapa de presión baja en la cual la solución de urea, descargada desde la base de
15 la columna extractora, es librada más todavía de amoniaco disuelto y anhídrido carbónico con la formación de una solución de carbamato a la cual se recicla entonces. En este esquema de circulación, la solución de urea que se forma en la autoclave de urea B, circula a través del conducto (5) hacia la columna extractora (6)
20 en la cual es extractada bajo alta presión con alimentación de CO_2 hacia la base de la columna extractora (6) a través del conducto (3).

La mezcla de gas que abandona a la columna extractora, principalmente NH_3 y CO_2 , es introducida en la base de la autoclave
25 de urea a través del conducto (9). Además, se suministra

339600



amoníaco, de preferencia en el estado líquido, a la autoclave de urea a través del conducto (2). En la autoclave de urea se hace burbujear los gases de alimentación de entrada hacia arriba a través de la fase líquida, siendo parcialmente disueltos durante su trayecto ascendente, y alimentándose la porción no disuelta al sistema de tubos (1) del reactor de carbamato a través del conducto (4a). Este reactor de carbamato comprende también un recipiente a presión (12) en el cual el sistema de tubos (1) está rodeado por agua. Debido al carácter fuertemente exotérmico de la reacción formadora de carbamato de amonio, el agua se transforma en vapor. La fusión de carbamato de amonio que se forma, pasa a través del conducto (13) hacia la autoclave de urea B en la cual se forma gradualmente urea a partir de la misma, con simultáneo desprendimiento de agua. Para mantener lo mejor posible la circulación deseada de empuje en la autoclave de urea e impedir que se vea perturbada por los gases introducidos, se ha dividido la autoclave en una cantidad de compartimentos superpuestos mediante placas de tamis (23).

Se alimenta los gases que no han sido condensados a carbamato de amonio en el reactor de carbamato de amonio, es decir gases inertes NH_3 y CO_2 , a una columna de lavado (14) a través del conducto (4b), con lo cual la solución que se forma en dicha columna es retornada a la base de la columna de urea a través de los conductos (15) y (13). Los gases que se deben eliminar son descargados desde la parte superior de la columna de lavado (14).

339600

21 A



La solución de urea retirada de la base de la columna extractora (7) es expandida hasta por ejemplo 4 atmósferas absolutas, se la calienta indirectamente con vapor en el calentador (17) de manera que son expulsados los NH_3 y CO_2 todavía disueltos, y luego se efectúa una separación líquido-gas en el separador (18). Se descarga la solución de urea que se forma, a través del conducto (24) para ser tratada adicionalmente a cristales de urea, mientras se alimenta los gases hacia un condensador (19) para que sean condensados a una solución de carbamato mediante agua y/o amoníaco suministrados a través del conducto (20). Se elimina el calor de la condensación mediante un serpentín de enfriamiento en el condensador. El líquido producido en el condensador pasa a través del conducto (21), bomba (22) y conducto (16) hacia la parte superior de la columna de lavado (14) para ser utilizado como líquido de lavado. Para las finalidades de análisis y control, se provee dos tubos extractores de muestras, es decir el tubo extractor de muestra P en el conducto (4a) para analizar la fase de gas que circula desde la columna de urea B y un tubo extractor de muestra Q en el conducto (4b) para analizar la fase de gas proveniente del reactor de carbamato. Los tubos extractores de muestras P y Q están conectados con cromatógrafos de gas (no ilustrados). En el tubo R es incluido también un medidor de volumen para controlar el volumen de los gases de descarga. Los gases de descarga consisten principalmente en gases inertes que son suministrados en forma continua principalmente por el producto de partida CO_2 . Se controla ahora el suministro

339600

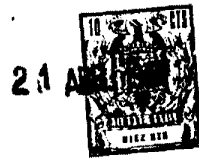


ya sea de amoníaco o de anhídrido carbónico en base a los análisis de fase de gas. Si la composición de la fase de gas es tal que la relación molar NH_3/CO_2 en dicha fase se encuentra fuera de la gase 1:1 a 6:1, se deberá aumentar o disminuir la alimentación

5 de NH_3 ó CO_2 para lograr que se restablezca nuevamente la relación molar deseada en las fases líquidas. La práctica ha demostrado que ya se puede lograr un control satisfactorio controlando solamente los gases que salen del reactor de carbamato de amonio (punto Q de extracción de muestras). Si, en un otro procedimiento,

10 el reactor de carbamato de amonio es instalado delante de la autoclave de urea, ya se puede lograr un control satisfactorio controlando solamente los gases que salen de la autoclave de urea. En el procedimiento ilustrado en el esquema de circulación mencionado más arriba, la solución de urea, descargada de la auto-

15 clave de urea, es sometida a un tratamiento de extracción con CO_2 bajo una presión elevada. Se puede llevar también a cabo el tratamiento de extracción con NH_3 , aunque esto resulta económicamente menos atrayente. En esto case, siguen siendo aplicables las medidas de acuerdo con la presente invención.



339600

REIVINDICACIONES

Descripta que ha sido la presente invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declare reivindicar con exclusiva propiedad:

1. Un procedimiento continuo para producir urea, permitiendo que
5 reaccionen NH_3 y CO_2 entre sí bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura con formación primeramente de una fusión de carbamato de amonio a la cual se transforma luego en una solución de urea que todavía contiene carbamato de amonio, o por lo menos NH_3 y CO_2 disueltos, después de lo cual, al someter dicha
10 solución de urea a un tratamiento de extracción bajo alta presión con uno de los componentes de reacción NH_3 y/o CO_2 , una parte considerable de los NH_3 y CO_2 todavía presentes en dicha solución queda separada en el estado gaseoso, y se realimenta los gases, así separados, a la síntesis de carbamato de amonio o de
15 urea, después de lo cual, si así fuera conveniente, se expande la solución de urea resultante hasta una presión baja para producir separación adicional de NH_3 y CO_2 todavía disueltos, los gases salientes son absorbidos en agua, y se realimenta en una manera similar, la solución así obtenida, a la síntesis
20 de carbamato o de urea, mientras que la solución de urea librada de NH_3 y CO_2 disueltos es retirada para tratamiento posterior,

339600



5 caracterizado por el hecho de que, controlando la alimentación de uno o de ambos componentes de reacción NH_3 y CO_2 , con respecto a los de la cámara de reacción en que tiene lugar la formación de la fusión de carbamato de amonio, la relación molar entre dichos componentes, que están presentes en la solución ya sea como NH_3 y CO_2 libres, o como NH_3 y CO_2 unidos pero no a urea o biureto, se mantiene entre 2:1 y 3:1, en la cámara de reacción en la cual tiene lugar predominantemente la transformación de carbamato de amonio a urea y agua y dicha relación molar se -
10 mantiene entre 3:1 y 6:1

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se ajusta las relaciones molares NH_3/CO_2 en las fases líquidas controlando la relación molar NH_3/CO_2 en una o ambas de las fases de gas que están en contacto con las fases líquidas dentro de la gama 1:1 a 6:1.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se controla la relación molar NH_3/CO_2 en las fases de gas, dentro de la gama de 1,5:1 a 3,5:1.

4.- Un procedimiento continuo para producir -
urea.

25 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.



339600

La presente Memoria descriptiva consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 FEB. 1968

P.A.

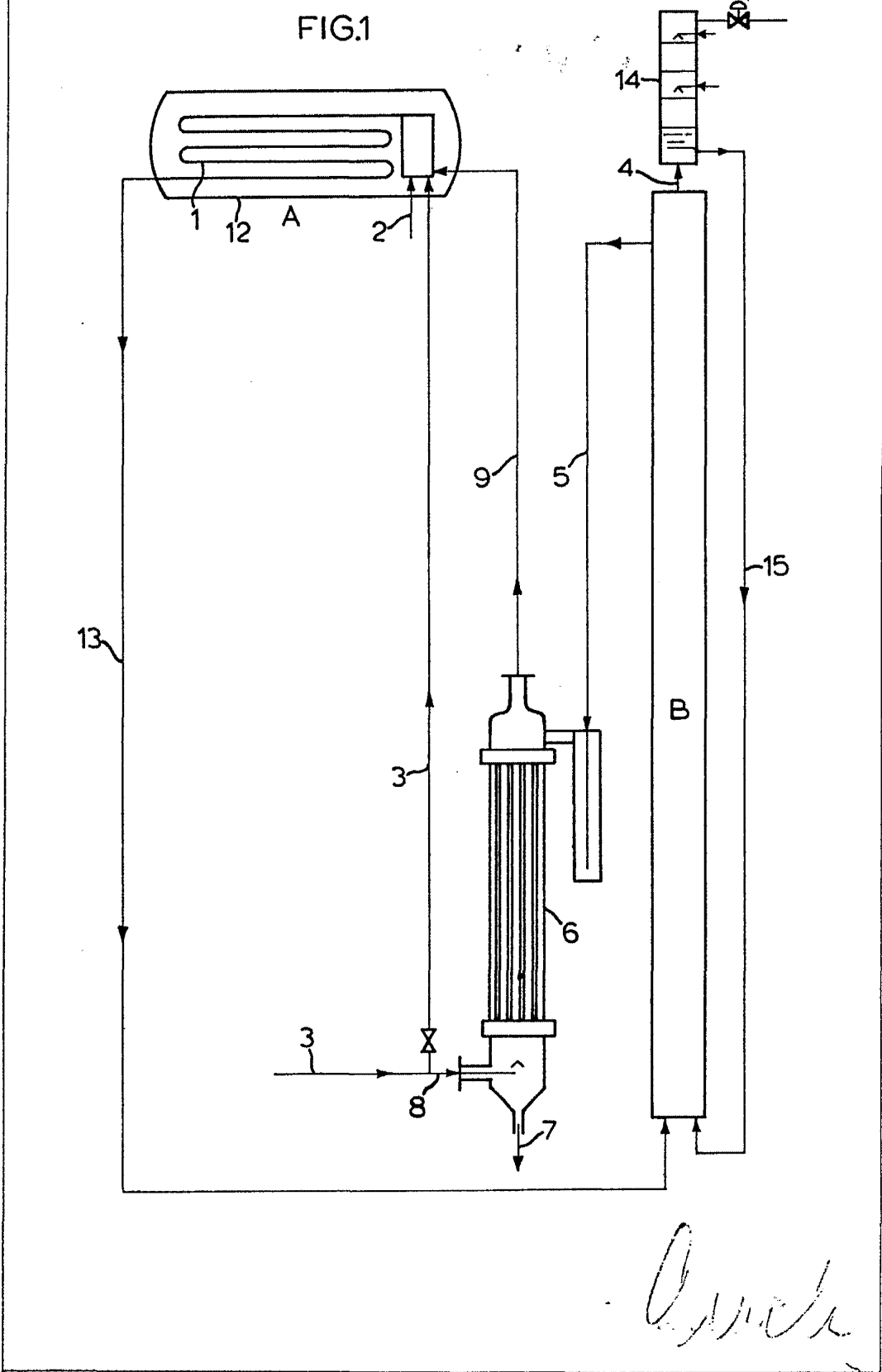
Albino de Elzabur
[Handwritten signature]

5



339600

FIG.1



Amek

339600

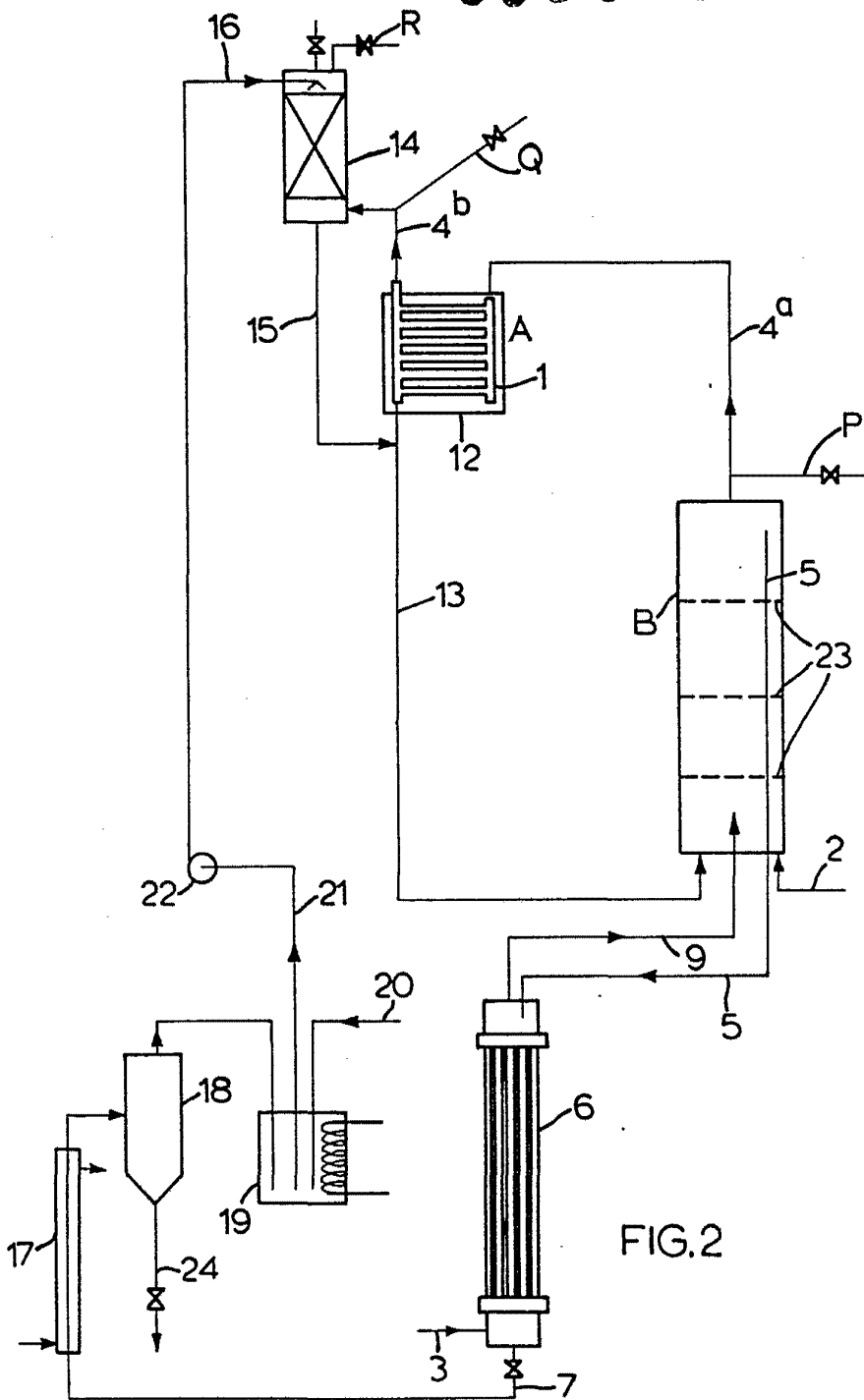


FIG.2

Carpon