

P.- 35.310

File P/1052.62



669

341669

**Memoria descriptiva**

**341669**

**para solicitar PATENTE DE INVENCION**

**por 20 años**

**a nombre de THE LUMMUS COMPANY**

**entidad / de nacionalidad norteamericana**

**con domicilio en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Es-  
tados Unidos de América,**

**por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA  
SINTESIS DE UREA" (Clase Internacional CO7c).**

10.7 67

- 1 -

**BAD ORIGINAL**



Esta invención se refiere en líneas generales a la fabricación de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono en condiciones de temperatura y presión elevadas, y más particularmente, la invención se refiere a un medio para inhibir la corrosión del dispositivo de reacción de síntesis de urea y el equipo asociado por el producto intermedio, carbamato de amonio ( $\text{Co}_2\text{NH}_2\text{NH}_4$ ), que es altamente corrosivo.

Según esta invención, se utiliza, para forrar o recubrir interiormente el dispositivo de reacción y el equipo asociado, una aleación que tiene una composición de aproximadamente 20% de cromo, aproximadamente 40-46% de níquel, y con 3-6% de molibdeno añadido. En una segunda realización de esta invención, se utiliza una aleación que tiene una composición de 0-7% de níquel, aproximadamente 16-20% de cromo, y con manganeso y nitrógeno añadidos.

La fabricación de urea se lleva a cabo normalmente en un dispositivo de reacción de autoclave mezclando dióxido de carbono y exceso de amoníaco a temperaturas en el intervalo de 160 a 220°C y presiones de desde 150 a 400 atmósferas. Durante la síntesis, las sustancias reaccionantes se combinan exotérmicamente para formar carbamato de amonio, que a la temperatura adecuada se descompone en urea y agua. Es esencial un control adecuado de la temperatura y de la presión. El rendimiento se aumenta proporcionando un gran exceso de amoníaco (de 3 a 6 moles de  $\text{NH}_3$  por mol de  $\text{CO}_2$ ) y trabajando a las temperaturas más altas. Sin embargo, por encima de aproximadamente 180°C, la masa fundida del carbamato intermedio es extremadamente corrosiva, y las piezas del autoclave, o forros, tendrían una vida



de servicio antieconómicamente corta si no se tomasen medidas para, o bien desactivar la corrosividad del carbamato, o bien utilizar materiales especiales resistentes a la corrosión.

5                   Una de las primeras sugerencias para resolver este problema fué el empleo de plomo o plata para forrar el dispositivo de reacción. Aunque estos materiales son relativamente resistentes al carbamato con una preparación adecuada de la alimentación, su coste es excesivo para unidades de cualquier tamaño, y la instalación de estos forros o camisas interiores es difícil y cara.

10                   El cobre era conocido como un material pasivador o desactivador en la técnica anterior. El procedimiento conocido era separar del  $CO_2$  la mayor parte del azufre, y añadir cobre en una cantidad suficiente para proporcionar al menos un exceso de 2 ppm sobre la requerida para retener todo el azufre restante en forma de  $SCu_2$ . A temperaturas de  $200^\circ C$ , la cantidad de cobre en exceso ha de ser de 300-400 ppm. Además, se observó que había que minimizar la presencia de oxígeno libre, preferiblemente a menos de 10 ppm. Con estas precauciones, se consideró que eran adecuados los dispositivos de reacción de acero inoxidable. Una desventaja de este procedimiento es que es necesario tratar la masa fundida de urea con  $SH_2$  para precipitar el cobre contenido, y filtrarla después, para impedir la contaminación del producto con cobre.

20                   Era sabido también que la presencia de cantidades limitadas de oxígeno es beneficiosa para inhibir la corrosión, en lugar de ser perjudicial. En particular, una cantidad de 0,1 a 3% de oxígeno, con respecto a la cantidad

10.7.67



de  $\text{CO}_2$  utilizada, detendría esencialmente la corrosión por el carbamato, suponiendo que el dispositivo de reacción fuera un acero inoxidable que contuviera al menos 16% de Cr y al menos 8% de Ni. Un problema evidente de este procedimiento es que la masa fundida de urea resultante es turbia en lugar de transparente.

La proporción de oxígeno se limita después a 0,01 a 0,05%, con respecto al volumen de  $\text{CO}_2$ , con lo que aún se inhibe la corrosión, y al mismo tiempo la turbidez permanece baja.

Es importante indicar que mientras que las velocidades excesivas de corrosión acortan naturalmente la vida de servicio del dispositivo de reacción y aumentan los tiempos muertos o de parada y los gastos, incluso las velocidades relativamente bajas de corrosión contaminan el producto de urea con compuestos desprendidos por la acción de corrosión. Estos son, típicamente, compuestos que llevan hierro, que manchan fácilmente los cristales de urea.

Así, pues, es un objeto de la presente invención hacer mínima la corrosión durante la síntesis de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono.

Otro objeto de la invención es proporcionar un dispositivo de reacción de síntesis de urea, que es resistente a la acción corrosiva del carbamato de amonio a temperaturas y presiones elevadas.

Otros varios objetos y ventajas de la invención se deducirán claramente de la siguiente Memoria descriptiva de una realización de la misma, y las nuevas características se harán resaltar particularmente en relación con las reivindicaciones anexas.

341669



En esencia, la presente invención está basada en el descubrimiento de dos grupos de aleaciones que muestran una notable resistencia a la corrosión por el carbamato de amonio bajo las condiciones de la síntesis de urea. La resistencia a la corrosión de estas aleaciones es sorprendente, ya que sus composiciones son contrarias a los principios de la técnica anterior. El primer grupo de aleaciones es del tipo llamado "super-aleación", con un contenido de níquel muy elevado. La composición en cromo es de aproximadamente 20%, en níquel es de aproximadamente 40-46%, con un 3-6% de molibdeno añadido. Son ejemplos de aleaciones que tienen esta composición la Ni-O-Nel y la Hastelloy F.

El segundo grupo de aleaciones, que es más interesante desde el punto de vista económico, se caracteriza por un contenido muy bajo de níquel, de 0-7%, un contenido de cromo en el intervalo de 16-20%, y con adición de manganeso y nitrógeno (al referirse a composiciones de aleaciones, ha de entenderse que el resto es hierro, con el contenido ordinario de carbono, silicio e impurezas). También puede añadirse molibdeno para aumentar la resistencia a la corrosión. De las aleaciones que tienen composiciones dentro de este intervalo, son típicas la AISI 329, Armco 21-6-9, y Tenelon. El bajo contenido de níquel de este segundo grupo de aleaciones es contrario a los principios de la técnica anterior, que requieren al menos 8% de Ni, y preferiblemente 10-14% de Ni, en la aleación del dispositivo de reacción. Una aleación ferrítica mostraba buena resistencia a la corrosión, pero los problemas de fabricación hubieran impedido su utilización en gran escala.

10.7.67

- 5 - 341669



5 El trabajo de los investigadores anteriores fué confirmado en varios aspectos. Se requiere un contenido de cromo de al menos 16%, el azufre o compuestos de azufre han de ser separados del  $\text{CO}_2$  si están presentes en cantidades importantes, y es aconsejable la adición de oxígeno, al menos con aleaciones inoxidables.

10 El mecanismo de la corrosión por el carbamato no es conocido, ni tampoco se conoce la razón por la que el cromo es esencial para la resistencia a la corrosión del mismo. Generalmente, el cromo es un constituyente esencial en aleaciones que van a estar en servicio en medios altamente oxidantes. Además, es evidente que la corrosión no es constante en las condiciones de las síntesis de urea. No obstante, los ensayos llevados a cabo durante 15 períodos prolongados de tiempo dan de hecho resultados significativos. La comprensión de la invención será más fácil haciendo referencia a los siguientes datos detallados de los ensayos.

20 Fué determinada la resistencia a la corrosión de 22 aleaciones bajo las condiciones de la síntesis de urea. La composición de estas aleaciones se expone en la Tabla I.

25

30

10.7.67

341669



## TABLA

COMPOSICIONES DE

<u>ALEACIÓN</u>	<u>C</u>	<u>Cr</u>	<u>Ni</u>	<u>Mo</u>
Incoloy 800	,10	20,24	33,56	-
Incoloy 804	,07	30,53	41,54	-
Hastelloy C	,05	14,76	56,38	16,37
Hastelloy X	-	22	45	9
Hastelloy F	,04	21,83	45,90	6,56
Ni-0-Nel	,04	20,59	41,39	3,0
Carpenter 20	,06	20,65	29,48	2,47
AISI 430 s.s	,12	14,18	-	-
AISI 446 s.s	,11	23,96	-	-
AISI 202 s.s	,11	17,48	5,06	,20
AISI 302 s.s	,11	17,32	9,91	,12
AISI 304Ls.s	,029	17,77	9,48	-
AISI 305 s.s	,046	17,58	11,21	,27
AISI 309 s.s	,10	23,30	12,71	-
AISI 310 s.s	,056	25,07	19,16	-
AISI 316 s.s	,023	17,73	13,63	2,13
AISI 329 s.s		26,23	4,00	1,40
A.L. AM-350	,089	16,75	4,29	2,74
A.L. 19-9 DL	,30	19,00	9,00	1,40
Armco 21-6-9	,063	20,66	6,64	-
Armco 15-7 MO	,067	14,99	7,10	2,10
Tenelon	0,09	17,92	,75 max	-

341669



I

LAS ALEACIONES

<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Otros</u>
,56	1,02	Cu. ,29; S.007
,66	,81	Al ,23; Ti 0,32
,55	-	Co 1,89; W 3,63 (Análisis nominal)
,65	1,60	Cb 1,96; Ta ,56
,41	,69	Cu 1,72; Ti 1,03
,48	,82	Cu 3,54; P.010; S,007; Cb & Ta ,73 (Análisis nominal)
-	-	
,62	,41	
,70	7,74	N, 10; S,005; P,021; Cu, 14
,77	1,36	S,006; P,023; Cu,26; Cb, 16
,45	,69	S,008; P,019
,65	1,08	S,010; P,015; Cu, 13; Co,06
,57	1,60	
,39	1,70	
,30	,75	N,092; P,014; S,010
,50	1,00	(Análisis nominal)
,12	8,38	N,21; S,004; P,017
,34	,54	Al 1,08; S,015; P,017
,54	15,00	N,37; P,024; S,006

341669

77

Las aleaciones fueron preparadas en forma de muestras anulares de aproximadamente 0,2124 cm de espesor, 6,3500 cm de diámetro exterior, con orificios centrales de 0,79375 cm. Las muestras fueron montados sobre bastidores de ensayo inoxidables normalizados AISI 316, con aisladores de reflon. Los bastidores fueron instalados cerca de la parte superior del primer dispositivo de reacción de una serie de tres, en una instalación de urea en funcionamiento. Se determinó la pérdida de peso de las muestras a intervalos de aproximadamente 50 días, y se convirtieron en la cifra normalizada de corrosión de milésimas de centímetro por año. Se inyectó oxígeno en el sistema en la proporción de aproximadamente 0,01 a 0,05 volúmenes por ciento, basados en la cantidad de CO<sub>2</sub> utilizado.

Se realizaron cuatro ensayos de 50 días, pero no fueron sometidas a ensayo todas las aleaciones durante cada ensayo. Como al parecer algunos de los ensayos tenían condiciones más severamente corrosivas que otros, hubo una considerable dispersión en los resultados, pero de los datos pueden deducirse conclusiones concretas, y estos datos se resumen en la tabla II.

341669

11.7.67

TABLA II



Velocidades de corrosión

Aleación	Velocidad de corrosión milésimas de cm/año		
	Max.	Min.	Media
Incoloy 800		Total	
Incoloy 804	Total	2,25	-
Hastelloy C		Total	
Hastelloy X	129,75	28,5	58,5
Hastelloy F	28,0	10,5	18,25
Ni-O-Nel	5,25	2,75	4,25
Carpenter 20	90	90	90
AISI 430		Total	
AISI 446	30	8,25	13,5
AISI 202	Total	9,0	-
AISI 302		Total	
AISI 304L		Total	
AISI 305		Total	
AISI 309	Total	3,25	-
AISI 310	355	72	201,25
AISI 316L	116,75	5,5	28,25
AISI 329	4,5	2,5	3,25
A.L. AM-350	23,50	22,75	23,25
A.L. 19-9DL	27,25	27,25	27,25
Armco 21-6-9	5,5	3,75	4,5
Armco 15-7- MO	129,0	39,25	92,5
Tenelon	14,0	14,0	14,0

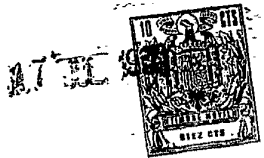
341669



La primera conclusión que puede deducirse es que no era satisfactoria ninguna aleación que contenía menos de 16% de cromo, y que las aleaciones austeníticas estabilizadas con níquel, que contenían más de 16% de Cr, requerían adiciones de molibdeno para conseguir un comportamiento satisfactorio. Una característica común de todas las mejores aleaciones era un contenido de cromo relativamente alto.

Los datos refutan de modo claro la sugerencia de la técnica anterior de que es necesario al menos un 8% de Ni. De hecho, la resistencia a la corrosión tiene una relación inversa con el contenido de níquel, al menos en ausencia de molibdeno. Si el contenido de cromo es relativamente alto y el contenido de níquel es bajo, como en el caso de la Armco 21-6-9, una aleación austenítica estabilizada con manganeso y nitrógeno, se consigue, sin adición de molibdeno, una excelente resistencia a la corrosión, significativamente mayor que la de las aleaciones estabilizadas con níquel de contenido de cromo similar o superior (309, 310 e Incoloy 800). De modo similar, la resistencia de la Tenelon, una aleación austenítica desprovista de níquel, es decididamente mejor que la de las aleaciones estabilizadas con níquel 302, 304 y 305, de contenido similar de cromo.

De una comparación de las velocidades de corrosión de las aleaciones con y sin molibdeno pueden sacarse varias conclusiones: la adición de molibdeno es de importancia fundamental con super-aleaciones que contienen cantidades sustanciales de níquel. Las aleaciones desprovistas de molibdeno y de bajo contenido de níquel, tales como las 446, Tenelon y Armco 21-6-9 muestran una resis-



cia satisfactoria. Las aleaciones sin molibdeno, de contenido moderado a alto de níquel, tales como la 304, 309, 310, Incoloy 800 e Incoloy 804 son no satisfactorias, o están al borde de serlo (marginales), incluso con contenidos de cromo de hasta 30,5%. Las aleaciones de la misma composición en níquel y en cromo a las que se añade 2,7% o más de molibdeno muestran una resistencia de satisfactoria a excelente. En esta clase se encuentran la Ni-O-Nel y la Hastelloy F. Además, la resistencia de las aleaciones de contenido moderado a alto de níquel alcanza un máximo para un contenido de molibdeno situado entre 3 y 6%, y después disminuye a medida que se aumenta más el contenido de molibdeno. Esto puede observarse examinando los datos obtenidos con Carpentier 20, Ni-O-Nel, Hastelloy F y Hastelloy X. La Resistencia, muy pobre, de la Hastelloy C es debida en parte, indudablemente, a su bajo contenido de cromo; sin embargo, la comparación con el comportamiento de la Armco 15-7 MO indica que el 16% de Mo en la Hastelloy C es la principal razón de su deficiente comportamiento.

Los criterios generales para seleccionar o desarrollar una aleación de coste moderado que tenga al mismo tiempo propiedades de fabricación satisfactorias y excelentes resistencia a la corrosión en presencia de oxígeno, pueden ser enumeradas como sigue:

1. El contenido de cromo ha de ser al menos de 16% y preferiblemente ha de ser muy próximo a 20%, o estar ligeramente en exceso de esta proporción.
2. Ha de añadirse suficiente estabilizador de austenita para proporcionar una estructura completamente

11.7.67

341669



austenita.

3. Si el níquel es el único estabilizador de la austenita, es imprescindible la adición de aproximadamente 3% de molibdeno para conseguir una satisfactoria resistencia a la corrosión, y esto aliviará un poco el requerimiento de cromo.

4. Si gran parte del níquel está sustituido por nitrógeno y manganeso, la adición de molibdeno es menos importante. Puede obtenerse una excelente resistencia a la corrosión sin molibdeno si el contenido de níquel se reduce a menos de aproximadamente 7%. No obstante, la adición de molibdeno a estas aleaciones aliviará seguramente el requerimiento de cromo.

Las aleaciones disponibles en el comercio que cumplen los criterios anteriores son la Ni-O-Nel, Tenelon y Armco 21-6-9. Las aleaciones tales como la 446 (ferrítica) y la muestran una resistencia a la corrosión de buena a excelente, pero su empleo en forma forjada estaría limitado por problemas de fabricación. El empleo de 329, probablemente la aleación más resistente ensayada, en forma de caja o en forma de tubería da excelentes resultados. Los resultados de este programa indican que la 316L es de utilidad marginal en las condiciones empleadas. Sólo muestra sufrió corrosión a una velocidad que era satisfactoria, pero todas las muestras mostraron un ataque acelerado cuando fueron protegidas por los separadores de Teflón, lo que indica probablemente la importancia de un suministro adecuado de oxígeno. Todas las muestras de 316 fueron cubiertas con una película negra adherente, de la que no es deseable suponer que es la responsable de la resistencia a

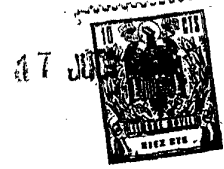
**341669**



5 La corrosión, o contribuye a la misma, Parece razonable la  
hipotesis de que un deterioro de esta película por acción  
mecánica o térmica aceleraría la corrosión. Estos fenómenos  
tanto el ataque acelerado alrededor del criterio central  
como la formación de una película adherente visible, no es-  
10 taban presentes, o sólo estaban presentes en mucho menor  
grado, en las muestras de Armco 21-9-6, Ni-0-Nel y 329,  
todas las cuales conservaban un aspecto muy parecido al  
del estado que tenían cuando fueron preparadas. Por tanto,  
estas aleaciones están expuestas a deterioro por las varia-  
ciones al azar en el funcionamiento de la instalación, y por  
los arranques y paradas.

15 La corrosión acelerada o la ausencia de corrosión  
de algunas muestras alrededor del orificio central, cuando  
la muestra estaba protegida por los separadores de Teflón,  
es de importancia. La corrosión acelerada alrededor del  
orificio central fué con mucho la más severa en las mues-  
tras de 316L, pero estaba presente en cierto grado en la  
mayoría de la serie 300. No existe ninguna señal de esta  
20 corrosión en las aleaciones armco 21-6-9 y Tenelón estabi-  
lizadas con manganeso; en el caso de la Armco 21-6-9, las  
ligeras rebabas producidas por el taladro aún eran eviden-  
tes después de un periodo de ensayo de 50 días.

25 En resumen, de las super-aleaciones basadas en  
níquel, tanto L Ni-0-Nel como la Hastelloy F eran satisfac-  
torias; pero la primera se comportó considerablemente mejor  
a causa de su bajo contenido de molibdeno. Naturalmente, es-  
tas aleaciones son más caras que el acero inoxidable. De  
las aleaciones inoxidables sometidas a ensayo, la 329, la  
30 21-6-9 y la Tenelón eran las mejores, y todas ellas tenían



menos de 7% de níquel. Las adiciones de molibdeno y manganeso son beneficiosas. La aleación Am-350 no era tan buena pero la corrosión no fué realmente severa. Considerando todos los factores, incluyendo la facilidad defabricación y el coste, se creeque la aleación 21-6-9 de alto contenido de manganeso ha de ser el material a elegir.

5

Ha de entenderse que los expertos en la técnica pueden hacer varios cambios en losdetalles, operaciones y materiales que han sido expuestos en la Memoria para ilustrar la invención, manteniéndose dentro del principio y alcance de la invención, tal y como están definidos en las reivindicaciones anexas.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 13 de Junio de 1.966 con el número 556.915, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

N O T A

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

25

1.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la síntesis de urea en el que se hacen reaccionar amoníaco y dióxido de carbono en condiciones de síntesis de urea y en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, y en el que se obtiene como producto intermedio una masa

30

11.7.67

341669



fundida corrosiva de carbamato de amonio, caracterizadas por:

llevaraa cabo dicha síntesis en un aparato que tiene las superficies expuestas a los reaccionantes de la síntesis, a las condiciones de reacción y a los productos de reacción, fabricadas de una aleación que tiene la siguiente composición esencial, en tanto por ciento en peso: al menos 16% de cromo; menos de 7% de níquel; suficiente manganeso y nitrógeno para estabilizar la estructura austenítica; hasta 7% de molibdeno; el resto es hierro y las impurezas yaditivos ordinarios en proporciones muy pequeñas; con lo que se minimiza el efecto corrosivo de dicha masa fundida de carbamato de amonio.

2.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho contenido de cromo es de aproximadamente 20%.

3.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho contenido de cromo es de aproximadamente 26%, dicho contenido de níquel es de aproximadamente 4%, y dicho contenido de molibdeno es de aproximadamente 1'5%.

4.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho contenido de cromo es de aproximadamente 20%, dicho contenido de níquel es de aproximadamente 6'5%, y dicho contenido de manganeso es de aproximadamente 8%.

5.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho contenido de cromo es de aproximadamente 18%, dicho contenido de níquel es de aproximadamente 0'75% y dicho contenido de manganeso



es de aproximadamente 15%.

5 6.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, caracterizadas además porque dicho contenido de cromo es de aproximadamente 17%, dicho contenido de níquel es de aproximadamente 4% y dicho contenido de molibdeno es de aproximadamente 3%.

10 7.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la síntesis de urea en el que se hacen reaccionar amoniaco y dióxido de carbono bajo condiciones de síntesis de urea, y en el que se obtiene como producto intermedio una masa fundida corrosiva de carbamato de amonio, caracterizadas por: llevar a cabo dicha síntesis en un aparato que tiene la superficie expuesta a los reaccionantes de la síntesis, a las condiciones de reacción y a los productos de reacción, fabricadas de una aleación que tiene la siguiente composición esencial, en tanto por ciento en peso: 15 aproximadamente 20% de cromo; aproximadamente 40-45% de níquel; aproximadamente 3-6% de molibdeno; aproximadamente 0'5-1'5% de manganeso; menos de 1% de silicio; menos de 20 0'1% de carbono; el resto hierro y las impurezas ordinarias en pequeña concentración; con lo que se minimiza el efecto corrosivo de dicha masa fundida de carbamato de amonio.

25 8.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 7, caracterizadas además porque dicho contenido de níquel es de aproximadamente 41%, dicho contenido de molibdeno es de aproximadamente 3%, dicho contenido de manganeso es de aproximadamente 0'7%, y además por comprender menos de 2% de cobre y aproximadamente 1% de titanio.

30

341669

11.7.67



9.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la síntesis de urea. (Clase Internacional C07c).

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

5

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escrita a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUL. 1967

P.A.

Alberto de Ezaburu  
Por firma

341669