

357094



MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la en-
tidad TOYO KOATSU INDUSTRIES, INCORPORATED, de nacionalidad jurídi-
ca japonesa, domiciliada en TOKYO (Japón), 10,2-banchi, 4-chome,
Nihonbashi Hongokucho, Chuo-Ku - - - - -

p o r

"PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SINTESIS DE
UREA"

=====

Este invento se refiere a un nuevo y perfeccionado proceso de
recuperación del amoniaco existente entre los productos de la sín-
tesis de urea en la que se utiliza un exceso de amoniaco.

5 En la síntesis de urea utilizando exceso de amoniaco, dicho ex-
ceso de amoniaco es separado de las sustancias efluentes de la sín-
tesis de urea. Estas sustancias son: urea, agua, exceso de amoniaco
y carbamato amónico sin reaccionar. La separación se verifica median-
te una expansión adiabática del efluente de la síntesis de urea a
una presión manométrica de 10 a 30 Kg/cm². Mediante un método ade-
10 cuado, tal como lavado con agua, se separa una pequeña cantidad de



anhidrido carbónico contenido en el amoniaco separado. A continuación, el amoniaco es enfriado y pasado a estado líquido. Este amoniaco líquido resultante se recircula junto con amoniaco fresco, que entra por primera vez en la síntesis. También, el efluente de la síntesis de urea, que contiene urea, exceso de amoniaco acuoso y carbamato amónico sin reaccionar, puede ser sometido a una destilación a alta presión (de 10 a 30 Kg/cm²), de tal forma que el exceso de amoniaco y la mayor parte del carbamato amónico sin reaccionar se separan como mezcla de amoniaco, anhídrido carbónico y vapor de agua. La mezcla gaseosa procedente de la destilación a alta presión es lavada con un absorbente de tal forma que sea absorbida la totalidad del anhídrido carbónico y una parte de amoniaco. El exceso de amoniaco que no ha sido absorbido se enfria, hasta estado líquido, con agua y se recicla en el proceso junto con amoniaco fresco. En estos casos, la condensación del amoniaco se verifica entre 20° y 50° C. Por tanto, el calor transferido al agua de refrigeración no se puede utilizar y constituye una pérdida.

Por otra parte, en el caso de la síntesis de urea en la que se utiliza exceso de amoniaco y el carbamato amónico que no reacciona se recircula en forma de solución acuosa, las entradas y salidas de calor no se aprovechan en el reactor de la síntesis de urea. Es corriente suministrar calor mediante precalentamiento del amoniaco líquido entrante al reactor. La temperatura varia, dependiendo del exceso de amoniaco y de la cantidad de carbamato amónico sin reaccionar recirculados. Suele oscilar entre 60° y 120°C, generalmente alrededor de los 80° C.

De esta forma, en el proceso habitual de síntesis de urea con reciclado en forma de solución, síntesis en la que se utiliza exceso de amoniaco, este exceso debe ser enfriado para recuperarse, y precalentado de nuevo al entrar en el reactor. Esto es claramente



desventajoso en cuanto a economía de calor. Además se necesita un sistema refrigerante para la recuperación del amoniaco, así como un precalentador que ofrezca las mayores garantías posibles respecto a resistencia a la presión, para poder verificar eficazmente el precalentamiento del amoniaco.

Uno de los objetivos del presente invento es el de proporcionar un método perfeccionado de recuperación del exceso de amoniaco en el proceso de síntesis de urea.

Otro objetivo del presente invento es asimismo el de proporcionar a tal método de recuperación de amoniaco una gran economía de calor.

En el presente invento se utilizan los hechos fundamentales que siguen. Primeramente, cuando la presión de condensación del amoniaco gaseoso es ligeramente elevada, la temperatura de condensación se eleva ostensiblemente, según la Tabla 1.

Tabla 1: Relaciones entre presión de condensación y temperatura de condensación.

Temperatura de condensación en °C.	Presión de condensación en Kg/cm ² .
20	8.68
30	11.83
40	15.76
50	20.61
25	26.5
70	33.5
80	41.9
90	51.8
100	63.4
30	93.0



Es decir, cuando se va a obtener el amoniaco líquido a 80° C, la presión de condensación puede ser de 41,90 Kg/cm² y también, si se condensa gas amoniaco a 63,40 Kg/cm² se obtiene amoniaco líquido a 100° C.

5 En segundo lugar, se sabe que la cantidad de calor a eliminar para la condensación es función de la temperatura. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura de condensación menor es la cantidad de calor a eliminar. Esta cantidad se hace ^{cero} a la temperatura crítica. O sea, a mayor temperatura de condensación, menor cantidad de calor generado en ella. Las relaciones entre calor y temperatura de
10 condensación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Relaciones entre temperatura y calor de condensación.

15	Temperatura de condensación en °C.	Calor de condensación en Kcal/Kg.
	20	284
	30	274
	40	263
	50	250
20	60	235
	70	225
	80	209
	90	191
	100	170
25	110	144
	120	111
	133	0

En tercer lugar, el calor específico del amoniaco líquido es considerablemente grande, según muestra la Tabla 3, y cuanto más
30 alta es la temperatura, mayor es el calor específico.



9 AGO. 1968

Tabla 3: Calor específico del amoniaco líquido.

	Temperatura en °C	Calor específico en Kcal/kg.
5	20	1.13
	30	1.14
	40	1.16
	50	1.18
	60	1.21
10	70	1.25
	80	1.29
	90	1.36
	100	1.48
	110	1.61

15 Cuando se combinan los tres hechos anteriormente descritos, se logra un nuevo e importante método de recuperación del exceso de amoniaco. Es decir, cuando se eleva la presión para separar el exceso de amoniaco hasta una presión mayor que la habitual, la temperatura de condensación del amoniaco se eleva considerablemente, y la
20 cantidad de calor liberado se hace por tanto pequeña. Por otra parte, el amoniaco líquido a unos 30° se puede suministrar de nuevo al reactor con iguales propiedades que el amoniaco fresco recién obtenido en una planta de síntesis de amoniaco. La cantidad es sensiblemente parecida a la de amoniaco recuperado cuando la proporción
25 de exceso de amoniaco es del 100 al 150%. Por tanto, la cantidad de calor generado al condensar el exceso de amoniaco suministra el calor necesario para elevar la temperatura del amoniaco líquido fresco que entra al reactor, hasta su temperatura de condensación. Al crecer la temperatura de condensación decrece el calor de con-
30 densación (Tabla 2), y por otra parte, la cantidad de calor para



elevar la temperatura del amoniaco líquido fresco entrante crece con
siderablemente (Tabla 3) y por tanto, el equilibrio térmico se alcan-
za a una determinada temperatura.

De acuerdo con el presente invento, se ha ideado un proceso pa-
5 ra recuperación del exceso de amoniaco en la síntesis de urea, en el
cual el anhídrido carbónico reacciona estequiométricamente con un
exceso de amoniaco para dar urea, a una presión y temperatura deter-
minadas. El exceso de amoniaco de esta resultante síntesis de urea,
se separa en forma de amoniaco gaseoso a una presión inferior a la
10 que se formó la urea. Este gas es enfriado y licuado, recirculándo-
se a la síntesis de urea, caracterizada porque el exceso de amonia-
co en ella se separa a una presión sensiblemente igual a la presión
de vapor del amoniaco a la temperatura de condensación. La cantidad
de calor generada en dicha condensación del amoniaco gaseoso se uti-
15 liza para elevar la temperatura del amoniaco fresco, mezclándose de
esta forma el amoniaco gaseoso con el fresco, líquido, condensándo-
se, proporcionando el calor y elevando la temperatura.

Al separar el exceso de amoniaco, la materia efluente de la
síntesis de urea puede ser expansionada a una presión más baja que
20 la de la síntesis y sometida a una destilación a alta presión, de
tal forma que parte del carbamato amónico que no ha reaccionado se
pueda descomponer en una mezcla gaseosa de amoniaco y anhídrido car-
bónico, y destilados juntos con el exceso de amoniaco. La mezcla
gaseosa se lava con agua o solución acuosa de amoniaco, urea, carba-
25 mato amónico o urea-carbamato amónico para absorber prácticamente
todo el anhídrido carbónico y una parte del amoniaco. La destila-
ción a sobre presión es sensiblemente verificada a la presión de
vapor del amoniaco a su temperatura de condensación, a la cual, la
cantidad de calor generado en la condensación proporciona la eleva-
30 ción de la temperatura del amoniaco líquido fresco.

- 9 AGO 1958

A continuación se explicará claramente el presente invento, haciendo referencia a los esquemas que lo acompañan.

La figura 1 es un diagrama de flujo ilustrando el caso de separación del exceso de amoniaco de las materias efluentes mediante simple expansión. El anhídrido carbónico, solución a reciclar y amoniaco líquido, son introducidos en una autoclave de síntesis de urea -4-, respectivamente por las líneas -1-, -2- y -3-, reaccionando a una temperatura de 160° a 200° C y a una presión manométrica de 150 a 300 Kg/cm². La razón molar MH_3/CO_2 del total de amoniaco al total de anhídrido carbónico introducidos en el reactor oscila entre 2,5 a 1 y 6 a 1. El efluente de la síntesis de urea, que sale del autoclave -4- (reactor) es expansionado adiabáticamente a una presión de 40 a 120 Kg/cm² a través de una válvula de reducción -5- y es introducido en un separador a alta presión -6-, donde el exceso de amoniaco es separado a una temperatura de 130° a 170° sin calentamiento. El efluente del cual se ha separado el exceso de amoniaco sufre una expansión a una presión de 10 a 30 Kg/cm² mediante otra válvula de reducción -7- y es introducido a una columna de destilación a sobrepresión -8-, donde la mayor parte del carbamato amónico que no ha reaccionado se destila bajo forma de mezcla gaseosa de amoniaco y anhídrido carbónico a la temperatura de 110° a 160° C. La columna puede funcionar, bien con platos, bien con relleno. En este caso, la temperatura en la cabeza de la columna es de 110° a 140°, y la de la zona inferior entre 130° y 170° C. Una tubería de calefacción -9- se halla en dicha zona inferior. El efluente, del que se ha separado la mayor parte del carbamato amónico sin reaccionar, se saca, a través de una línea -10- y se expansiona a una presión manométrica de 0 a 5 Kg/cm². Prácticamente, todo el resto de carbamato amónico que no ha reaccionado, ha sido ya separado en la destilación, y la solución acuosa



sa de urea resultante se trata, en general, de una forma convencio-
nal y general para obtener de ella urea. Por otra parte, una mezcla
gaseosa de amoniaco, anhídrido carbónico y vapor de agua, destilada
en la columna -8-, es introducida a una columna de absorción a sobre
5 presión -12- mediante una línea -11- y es absorbida en agua, solu-
ción acuosa de urea o solución acuosa de carbamato amónico, obteni-
da absorbiendo la mezcla gaseosa procedente de la columna de desti-
lación a baja presión en agua o solución acuosa de urea, introduci-
da por la línea -13-. Absorbente y absorbido se comprimen con una
10 bomba -14- y se introducen como solución de reciclo en el autocla-
ve -4- a través de la línea -2-. La columna de absorción a alta pre-
sión se refrigera con un serpentín -15- en la parte inferior, de tal
forma que la temperatura en la parte inferior de la columna se man-
tenga de 80° a 120° C. El amoniaco gaseoso no absorbido en la colum-
na de absorción a sobrepresión -12- es enfriado con agua en un pri-
15 mer condensador de amoniaco -16- y convertido en amoniaco líquido.
Este es comprimido con una bomba -18-, a través de una línea -17-,
que conduce, junto con el amoniaco líquido fresco de la línea -19-,
a un segundo condensador de amoniaco -21- mediante una línea -20-.

20 Por otra parte, el exceso de amoniaco gaseoso, separado en el
separador a alta presión -6-, es lavado con agua, solución acuosa
de amoniaco, solución acuosa de carbamato amónico o solución acuosa
de urea y carbamato amónico. Si es necesario, y para eliminar el me-
nor contenido posible de anhídrido carbónico, se introduce en un
25 segundo condensador de amoniaco -21-, mediante una línea -22- y se
licua como mezcla con amoniaco líquido introducido mediante la lí-
nea -20- para formar en total amoniaco líquido. El amoniaco líquido
es comprimido a continuación con una bomba -25- hasta la presión de
la síntesis de urea; se precaliente si es necesario hasta una mayor
30 temperatura y se introduce en la autoclave -4- mediante -3-. Tras



esto, parte de amoniaco, no condensado, en el condensador -21- se licua mediante refrigeración con agua (este refrigerador no viene en la figura) y se devuelve al condensador -21-. Una pequeña cantidad de amoniaco en gas inerte contenido en el amoniaco líquido fresco y que es descargado fuera del refrigerante, es, por fin, lavada con agua y recuperada como solución acuosa de amoniaco.

Siendo Q_1 la cantidad de amoniaco líquido fresco introducido en el segundo condensador, -21-; Q_3 la cantidad de amoniaco líquido recuperado de dicho condensador -21- y Q_2 la cantidad de amoniaco gaseoso introducido en el mismo, se puede determinar la presión en el separador de alta presión -6- como sigue:

El calor de condensación L viene expresado por

$$L = F_1(t) = 32.94 \sqrt{133 - t} - 0.59(133 - t).$$

La cantidad de calor generado es

$$Q_2 L = Q_2 F_1(t)$$

Si la temperatura del amoniaco líquido es 30°C , la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de $Q_1 + Q_3$ del amoniaco líquido hasta $t^\circ \text{C}$ viene expresada por

$$\int_{30}^t (Q_1 + Q_3) C_p dt$$

expresión en la que C_p es igual a:

$$2.78 - 0.0146(273 + t) + 0.0000304(273 + t)^2.$$

Por tanto, la temperatura de condensación queda determinada como solución de la ecuación

$$Q_2 F_1(t) = (Q_1 + Q_3) \int_{30}^t C_p dt.$$

Si la temperatura de condensación está determinada, la presión manométrica $P \text{ Kg/cm}^2$ en el separador de alta presión viene dada por la ecuación



$$\log_{10} P = 27.376 - 1914.957/(273 + t) - 8.460 \log(273 + t) + 2.393 \times 10^{-3}(273 + t) + 2.955 \times 10^{-6}(273 + t)^2$$

En el caso concreto del presente invento, Q_3 es una constante que se puede elegir arbitrariamente. Es decir, en caso de que todo el exceso de amoniaco sea separado en el separador de alta presión, Q_3 vale cero y se puede llevar a cabo el cálculo. Se considera que $Q_2 + Q_3$ es la cantidad total de exceso de amoniaco, teniendo en cuenta que Q_3 puede ser muy variable. Cuanto menor sea Q_3 , mayor será la presión en el separador de alta presión, y por tanto también mayor la temperatura del amoniaco líquido entrante en el autoclave. Por el contrario, para mayor Q_3 , menor presión, y menor temperatura del amoniaco líquido. Por tanto Q_3 debe fijarse a partir de una temperatura de precalentamiento elegida, junto con unas condiciones de operación del separador previamente determinadas.

La figura 2 es el diagrama de flujo de separación del exceso de amoniaco junto con una porción de carbamato amónico, mediante destilación a sobrepresión del efluente de la síntesis de urea. Por las líneas -1-, -2- y -3- respectivamente, se introducen en el autoclave -4- anhídrido carbónico, una solución de recicló obtenida en la etapa de absorción anteriormente descrita y amoniaco líquido, reaccionando a una temperatura de 160° a 220° C y a presión manométrica de 150 a 300 Kg/cm². La fracción molar MH_3/CO_2 de la totalidad de amoniaco a la de anhídrido carbónico introducidos en el autoclave oscila desde 2,5 a 1 hasta 6 a 1.

El efluente de la síntesis de urea del autoclave -4- se expande a una presión manométrica de 30 a 150 Kg/cm²; preferible entre 40 y 120 Kg/cm², con una válvula -6- a través de la línea -5- y es introducido en una columna de destilación a sobrepresión -7-.

El carbamato amónico que no ha reaccionado y el exceso de amoniaco son separados por destilación como mezcla gaseosa de amoniaco,



anhidrido carbónico y vapor de agua, a una temperatura superior a 130° C; preferiblemente entre 140° y 180° C -8- es una tubería de calefacción, mediante la cual la columna de destilación a sobrepresión se conserva a la temperatura anteriormente mencionada. Dicha
5 columna puede ser bien de platos o de relleno. En este caso, la temperatura del fondo de la columna se mantiene de 140° a 180°C, y la temperatura de cabeza entre 128° y 160° C. En dicha columna, la mayor parte del exceso de amoníaco se separa, pero la razón de descomposición de carbamato amónico sin reaccionar varia con las condi-
10 ciones operatorias.

El efluente de la columna -7- se expansiona mediante una válvula -9-. A continuación se recoge a través de la línea -10- y se separa el carbamato amónico sin reaccionar que quedaba, mediante un proceso conocido, de tal forma que se obtenga urea cristalina o
15 bien en forma granular. Es decir, por ejemplo, el efluente de la columna -7- se expansiona a una presión de 10 a 30 Kg/cm². La mayor parte del carbamato amónico sin reaccionar se separa del efluente por destilación. El efluente es expansionado a continuación, a una presión de 0 a 5 Kg/cm² y sometido a destilación para separar
20 el carbamato amónico sin reaccionar restante. La mezcla gaseosa destilada se absorbe en agua o solución acuosa de amoníaco o urea. Una vez absorbida, se comprime, y la mezcla gaseosa, separada a una presión de 10 a 30 Kg/cm², se absorbe de nuevo en esta sustancia. El absorbato obtenido se trata como anteriormente se ha descrito. O
25 bien, el efluente de la columna -7- se somete a destilación a baja presión en una o varias etapas, a fin de destilar la totalidad de carbamato amónico sin reaccionar. La mezcla gaseosa de amoníaco y anhídrido carbónico separada se puede utilizar para producción de sulfato amónico, ácido nítrico, nitrato amónico o fosfato amónico,
30 o bien se pueden separar el amoníaco y el anhídrido carbónico con



un disolvente selectivo, como la estanolamina, para ser recirculados a la síntesis de urea.

Por otra parte, la mezcla gaseosa de amoniaco y anhídrido carbónico destilada en la columna -7- se introduce por la parte inferior de una columna de absorción a sobrepresión -12-, a través de una línea -11-, y se pone en contacto con agua o solución acuosa de amoniaco, urea, carbamato amónico o carbamato amónico-urea introducidos por la parte superior de la columna a través de -13-, de tal forma que son absorbidos prácticamente todo el anhídrido carbónico y parte del amoniaco de dicha mezcla gaseosa, -14- es una tubería de refrigeración, colocada en la columna de absorción -12-. Con esta tubería, el calor de absorción es utilizado como generador de calor para producción de vapor u otro uso. La temperatura de la parte inferior de la columna se mantiene de 120° a 180° C. Por supuesto, en caso de que la cantidad de anhídrido carbónico contenido en el gas de la columna -7- sea pequeña, esta tubería puede ser suprimida. El absorbato anteriormente descrito, obtenido a una presión de 10 a 30 Kg/cm², se puede introducir en la columna de absorción -12- a través de -13-. El absorbato obtenido en la columna -12- se comprime con una bomba -16- a través de una línea -15- y se recircula al autoclave -4- a través de -2-.

El exceso de amoniaco no absorbido en la columna -12- se lava con agua o solución acuosa de amoniaco o urea para separar la menor cantidad de anhídrido carbónico que pudiera quedar, y a continuación se introduce en un condensador de amoniaco -18- a través de -17-. Al mismo tiempo, el amoniaco fresco líquido se introduce a dicho condensador -18- a través de -19- y es puesto en contacto con el exceso de amoniaco introducido por -17-, enfriándolo y licuándolo. El amoniaco líquido resultante es comprimido con una bomba -21- a través de -20- e introducido en el autoclave -4- a través



de -3-. El amoniaco no condensado en -18- es posteriormente licua-
do mediante refrigeración acuosa (el refrigerante no aparece en la
figura) y reciclado al condensador -18-. El gas inerte contenido en
el amoniaco líquido fresco se saca del refrigerante y se lava con
5 agua para recuperar una pequeña cantidad de amoniaco contenida en
él; dicho amoniaco se recupera en forma de solución acuosa.

De acuerdo con el presente invento, se licua un exceso de amo-
niaco mediante mezcla con el amoniaco líquido fresco; no es neces-
ario usar agua de refrigeración, y como el amoniaco resultante está
10 a temperatura superior a los 60° C no es necesario su precalentamien-
to antes de introducirlo al autoclave, o como máximo, basta con pre-
calentarlo ligerísimamente para el balance calorífico en el autocla-
ve. En caso de que se vaya a separar el exceso de amoniaco median-
te destilación a sobrepresión, la etapa de absorción a sobrepresión
15 es llevada a cabo a una temperatura superior a la del proceso nor-
mal, y por tanto, el calor de absorción generado puede ser aprove-
chado para vapor o cualquier otro uso. Posteriormente, aunque se
puede utilizar una solución de recicló, el balance calorífico en el
autoclave puede mejorarse si se recircula el absorbato a alta tem-
20 peratura al autoclave. De esta forma, también el amoniaco líquido,
introducido al autoclave de síntesis de urea, se hallará a mayor
temperatura.

A continuación se muestran ejemplos del presente invento.

EJEMPLO 1

25 Se introdujeron en un autoclave de síntesis de urea a 190° C
y 180 Kg/cm² de presión, 73,3 Kg/hora de anhídrido carbónico,
79,7 Kg/hr. de amoniaco a 150° C y 237,0 Kg/hr. de solución de re-
ciclo (compuesta por 100,7 Kg/hr. de amoniaco, 79,4 Kg/hr. de an-
hídrido carbónico y 56,9 Kg/hr. de agua) a 90° C. El efluente del
30 autoclave, compuesto por 100,0 Kg/hr. de urea, 123,7 Kg/hr. de amo



niaco, 79,4 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 86,9 Kg/hr. de agua se expansionó e introdujo en un separador a alta presión, mantenido a 55 Kg/cm² - 23,0 Kg/hr. de amoniaco gaseoso, separados en él, a 165° C, se condensaron y mezclaron con 56,7 Kg/hr. de amoniaco líquido fresco a 30° C en el condensador de amoniaco, obteniéndose 79,7 Kg/hr. de amoniaco líquido a 90° C. Este amoniaco líquido, calentado a 150° en un precalentador, fué introducido en el autoclave de sín tesis.

Por otra parte, el efluente de la parte inferior del separador a sobrepresión, compuesto por 100,0 Kg/hr. de urea, 100,7 Kg/hr. de amoniaco, 79,4 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 86,9 Kg/hr. de agua, fue expandido e introducido por la cabeza de una columna de destilación a sobrepresión, de platos, y mantenido a presión manométrica de 15 Kg/cm², con temperatura de 145° C en la parte inferior de la columna, a fin de destilar el exceso de amoniaco remanente y amoniaco no reaccionado y anhídrido carbónico.

El efluente de la parte inferior de la columna de destilación a sobrepresión consistía en 100,0 Kg/hr. de urea, 20,7 Kg/hr. de amoniaco, 17,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 80,0 Kg/hr. de agua. En la posterior etapa de recuperación a baja presión, el amoniaco no reaccionado y el anhídrido carbónico remanente en el efluente se recuperaron, obteniéndose urea como producto.

El gas procedente de cabeza de la columna estaba compuesto por 80,0 Kg/hr. de amoniaco, 62,4 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 6,9 Kg/hr. de agua. Este gas se introdujo en una columna de absorción a sobrepresión, mantenida a presión manométrica de 15 Kg/cm². En la etapa de recuperación a baja presión se obtuvieron 87,7 Kg/hr. de solución acuosa, compuesta por 20,7 Kg/hr. de amoniaco y 17,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico. Esta solución se introdujo en una columna de absorción a sobrepresión por la cabeza, para absorber todo el



gas procedente de la columna . Por la parte inferior de la columna de absorción a sobrepresión el absorbato consistia en 100,7 Kg/hr. de amoniaco, 79,4 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 56,9 Kg/hr. de agua. Se comprimió e introdujo en el autoclave de síntesis como solución de reciclo.

EJEMPLO 2

Se introdujeron en el autoclave de síntesis de urea, a 190° C y presión manométrica de 220 Kg/cm², 73,3 Kg/hr. de anhídrido carbónico, 131,7 Kg/hr. de amoniaco líquido a 100° C y solución de reciclo (compuesta por 43,2 Kg/hr. de amoniaco, 37,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 27,0 Kg/hr. de agua) a una temperatura de 100° C.

El efluente del autoclave, compuesto por 100,0 Kg/hr. de urea, 118,2 Kg/hr. de amoniaco, 37,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 57,0 Kg/hr. de agua se expansionó e introdujo en un separador a sobrepresión, mantenido a presión manométrica de 68 Kg/cm². En él se separaron 55,6 Kg/hr. de amoniaco gaseoso, a 150° C y se mezclaron en un segundo condensador con 56,7 Kg/hr. de amoniaco líquido fresco a 30° C y 19,4 Kg/hr. de amoniaco líquido a 30° C, introducidos desde un primer condensador de amoniaco. Se obtuvieron 131,7 Kg/hr. de amoniaco líquido a 100° C, que se introdujeron en el autoclave de síntesis de urea.

El efluente de la parte inferior del separador a sobrepresión, compuesto por 100,0 Kg/hr. de urea, 62,6 Kg/hr. de amoniaco, 37,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 57,0 Kg/hr. de agua se expansionó e introdujo por cabeza en una columna de destilación a sobrepresión, de platos, mantenida a presión manométrica de 15 Kg/cm² y con temperatura de 150° C en la parte inferior, para destilar el exceso de amoniaco remanente, amoniaco no reaccionado y anhídrido carbónico.

El efluente de cola (parte inferior) de la columna de destila-



ción estaba compuesto por 100,0 Kg/hr. de urea, 13,5 Kg/hr. de amoniac, 9,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 52,2 Kg/hr. de agua. En la posterior etapa de recuperación a baja presión, el amoniac no reaccionado y el anhídrido carbónico remanente en el efluente fueron recuperados, y la urea obtenida como producto.

El gas procedente de cabeza de la columna a sobrepresión, compuesto por 49,1 Kg/hr. de amoniac, 28,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 4,8 Kg/hr. de agua, fué introducido en una columna de absorción a sobrepresión, a presión manométrica de 15 Kg/cm². Prácticamente todo el anhídrido carbónico y parte del amoniac se absorbieron en la solución introducida, procedente de la etapa de recuperación a baja presión y compuesta por 13,5 Kg/hr. de amoniac, 9,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 22,2 Kg/hr. de agua. El absorbato fué introducido al autoclave de síntesis como solución de recicl, compuesta por 43,2 Kg/hr. de amoniac, 37,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 27,0 Kg/hr. de agua a temperatura de 100° C, procedente de la parte inferior de la columna de separación a sobrepresión.

Por otra parte, la totalidad de los 19,4 Kg/hr. de amoniac gaseoso procedente de cabeza de la columna de absorción a sobrepresión, se condensaron en el primer condensador, dando amoniac líquido a 30° C. Este amoniac líquido fué a continuación introducido en el segundo condensador.

EJEMPLO 3

Se hicieron reaccionar en el autoclave de síntesis 141,8 Kg/hr de anhídrido carbónico, 267,2 Kg/hr. de solución de recicl procedente de la anteriormente descrita etapa de absorción a sobrepresión y 252,0 Kg/hr. de amoniac líquido. El efluente, compuesto por 236,2 Kg/hr. de urea, 240,4 Kg/hr. de amoniac, 70,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico, y 114,4 Kg/hr. de agua se expansionó mediante una válvula de reducción y se introdujo en una columna de destila-



5 ción a sobrepresión, mantenida a presión manométrica de 65 Kg/cm^2 . En esta columna se calentó mediante un calentador acoplado en la parte inferior de la columna, separándose una mezcla gaseosa a 160° C compuesta por $100,0 \text{ Kg/hr.}$ de amoniaco, $13,8 \text{ Kg/hr.}$ de anhídrido carbónico y $4,8 \text{ Kg/hr.}$ de agua. El efluente de la columna de sobrepresión fué expandido mediante una válvula de reducción, pasando a continuación a la unidad de recuperación. Al mismo tiempo, en la destilación a baja presión de la etapa de recuperación, se eliminó el anhídrido carbónico sometiendo a "stripping" una parte de la carga.

10 La mezcla gaseosa separada en la columna de destilación a sobrepresión se introdujo en una columna de absorción a sobrepresión, mantenida a $64,5 \text{ Kg/cm}^2$ y se lavó con solución a 100° C , suministrada desde la unidad de recuperación; y compuesta por $25,4 \text{ Kg/hr.}$ de urea, $92,8 \text{ Kg/hr.}$ de amoniaco, $69,0 \text{ Kg/hr.}$ de anhídrido carbónico y $46,4 \text{ Kg/hr.}$ de agua, para de esta forma absorber prácticamente la totalidad de anhídrido carbónico y parte del amoniaco. El calor generado en la absorción se utilizó, produciendo 15 Kg/hr. de vapor a presión de 2 Kg/cm^2 para mantener la temperatura de la solución a 140° C en el fondo de la columna. El absorbato obtenido en la columna, compuesto por $25,4 \text{ Kg/hr.}$ de urea, $107,8 \text{ Kg/hr.}$ de amoniaco, $82,8 \text{ Kg/hr.}$ de anhídrido carbónico y $51,2 \text{ Kg/hr.}$ de agua se comprimió con una bomba y se suministró al autoclave como la anteriormente descrita solución de reciclo.

25 Por otra parte, en el condensador, a presión de 64 Kg/cm^2 se introdujeron $85,0 \text{ Kg/hr.}$ de exceso de amoniaco gaseoso no absorbido en la columna de alta presión, sin contenido de anhídrido carbónico, condensándose en contacto con $167,0 \text{ Kg/hr.}$ de amoniaco líquido a 25° C suministrados conjuntamente (incluyendo $52,8 \text{ Kg/hr}$ de amoniaco líquido recuperado en la unidad de recuperación antes

30



descrita) y dando lugar a 252,0 Kg/hr. de amoniaco líquido a 100° C. El amoniaco líquido se comprimió con una bomba y se suministró al autoclave de síntesis como se ha descrito antes.

EJEMPLO 4

5 Se hicieron reaccionar en el autoclave de síntesis 141,8 Kg/hr. de anhídrido carbónico, 267,2 Kg/hr. de solución de reciclaje procedente de la unidad de absorción a sobrepresión, y 252,0 Kg/hr. de amoniaco líquido.

10 El efluente, compuesto por 236,2 Kg/hr. de urea, 240,4 Kg/hr. de amoniaco, 70,0 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 114,4 Kg/hr. de agua, se expansionó a través de una válvula y se introdujo en una columna de destilación a sobrepresión, mantenida a 80 Kg/cm², con calentador en la zona inferior. La mezcla gaseosa obtenida, a 165° C se componía de 152,8 Kg/hr. de amoniaco, 21,2 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 6,2 Kg/hr. de agua. El efluente de la columna de destilación a sobrepresión se expansionó por una válvula y se suministró a la unidad de recuperación. Al mismo tiempo, en la destilación a baja presión de la unidad de recuperación, se separó el anhídrido carbónico mediante "stripping" de una parte de la carga. La mezcla gaseosa separada en la columna de destilación a sobrepresión se introdujo en una columna de absorción a sobrepresión, mantenida a 79,5 Kg/cm² y se lavó con solución a 80° C, - suministrada desde la unidad de recuperación. La composición era: 25,4 Kg/hr. de urea, 92,8 Kg/hr. de amoniaco, 61,6 Kg/hr. de anhídrido carbónico y 45,0 Kg/hr. de agua. Se absorbió prácticamente todo el anhídrido carbónico, agua y parte de amoniaco. El calor generado se aprovechó, produciendo 20 Kg/hr. de vapor a presión de 2 Kg/cm² para mantener la temperatura de la solución en el fondo de la columna a 150° C. El absorbato obtenido en la columna de absorción a sobrepresión, compuesto por 25,4 Kg/hr. de urea, 107,8 Kg/hr. de amoniaco, 82,8 Kg/hr

15
20
25
30



de anhídrido carbónico y 51,2 Kg/hr. de agua se comprimió con una bomba suministrándose al autoclave como solución de reciclo.

Por otra parte, se introdujeron en un condensador, mantenido a 79 Kg/cm² de presión, 137,8 Kg/hr. de exceso de amoníaco gaseoso no absorbido en la columna de absorción a sobrepresión y sin anhídrido carbónico, condensándose en contacto con 114,2 Kg/hr. de amoníaco líquido a 25° C, suministrado al mismo tiempo, para dar lugar a 252,0 Kg/hr. de amoníaco líquido a 110° C. El amoníaco líquido se comprimió con una bomba y se introdujo en el autoclave de síntesis como anteriormente se ha descrito.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONÍACO EN LA SINTESIS DE UREA, en el que se hace reaccionar anhídrido carbónico estequiométricamente con exceso de amoníaco en la unidad de síntesis, a temperatura y presión en que se forma la urea. El exceso de amoníaco contenido en el efluente de la síntesis de urea se separa en forma gaseosa a una presión menor que la de la formación de urea, enfriándolo para obtener amoníaco líquido, que será recirculado a la unidad de síntesis. El perfeccionamiento consiste en separar dicho exceso de amoníaco del efluente de la síntesis de urea a una presión prácticamente igual a la presión de vapor del amoníaco a su temperatura de condensación, de forma que la cantidad de calor generada en la condensación de dicho amoníaco gaseoso se puede aprovechar, equivaliendo al calor necesario para elevar la temperatura del amoníaco fresco líquido entrante para síntesis. Mezclando así el amoníaco gaseoso separado con el amoníaco fresco líquido, el amoníaco gaseoso se condensa, para dar lugar a amoníaco



co líquido a alta temperatura.

2ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la
unidad de separación del exceso de amoniaco citado se mantiene a
5 una presión manométrica entre 40 y 120 Kg/cm².

3ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el
citado exceso de amoniaco se separa del efluente de la síntesis de
urea mediante expansión adiabática.

10 4ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el
citado exceso de amoniaco se separa sometiendo al efluente de la
síntesis de urea a una destilación a temperatura de 140º a 180º C,
que da lugar a una mezcla gaseosa de dicho amoniaco y parte de amo-
15 niaco que no ha reaccionado y anhídrido carbónico.

5ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que el
amoniaco gaseoso separado es purificado, antes de ser mezclado con
el amoniaco fresco líquido, con uno de los absorbentes del siguien-
20 te grupo: agua, solución acuosa de amoniaco, solución acuosa de car-
bamato amónico y solución acuosa de urea-carbamato amónico. Esto se
hace con el fin de eliminar la menor porción de anhídrido carbónico
que pueda contener el amoniaco gaseoso.

6ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
25 TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que la
citada mezcla gaseosa, antes de ser unida al amoniaco fresco líqui-
do, es puesta en contacto con un absorbente del siguiente grupo:
agua, solución acuosa de amoniaco, solución acuosa de carbamato
amónico y solución acuosa de urea-carbamato amónico para absorber
30 la totalidad del anhídrido carbónico contenido en la mezcla gaseo-



sa y también una parte de amoniaco.

7ª.- PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SIN
TESIS DE UREA, de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que el ca
lor de absorción generado es aprovechado para la producción de va-
por.

5

8ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de
recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se so-
licita registrar para España, - - - - -

p o r

10 " PROCESO DE RECUPERACION DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA SINTESIS DE
UREA "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descrip-
tiva que consta de veintiuna hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola cara y planos que se acompañan.

15

Madrid, 9 de Agosto de 1.968.

P.A.,

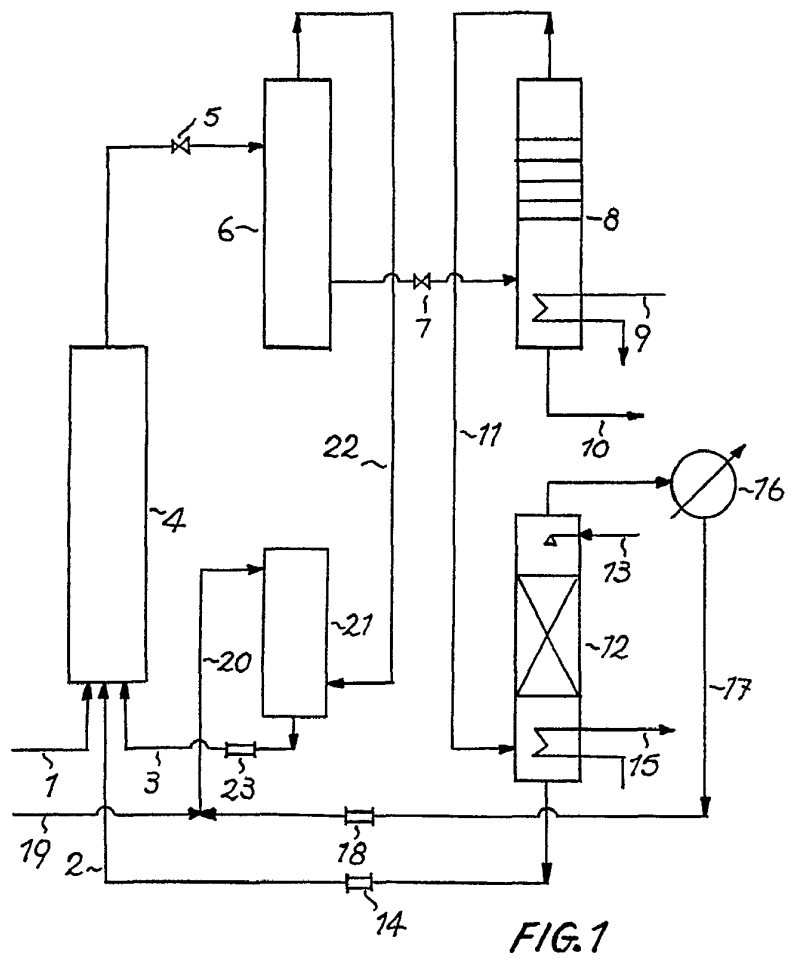


FIG. 1

Madrid, ...
P.A.,
...

ESCALA VARIABLE.

357077

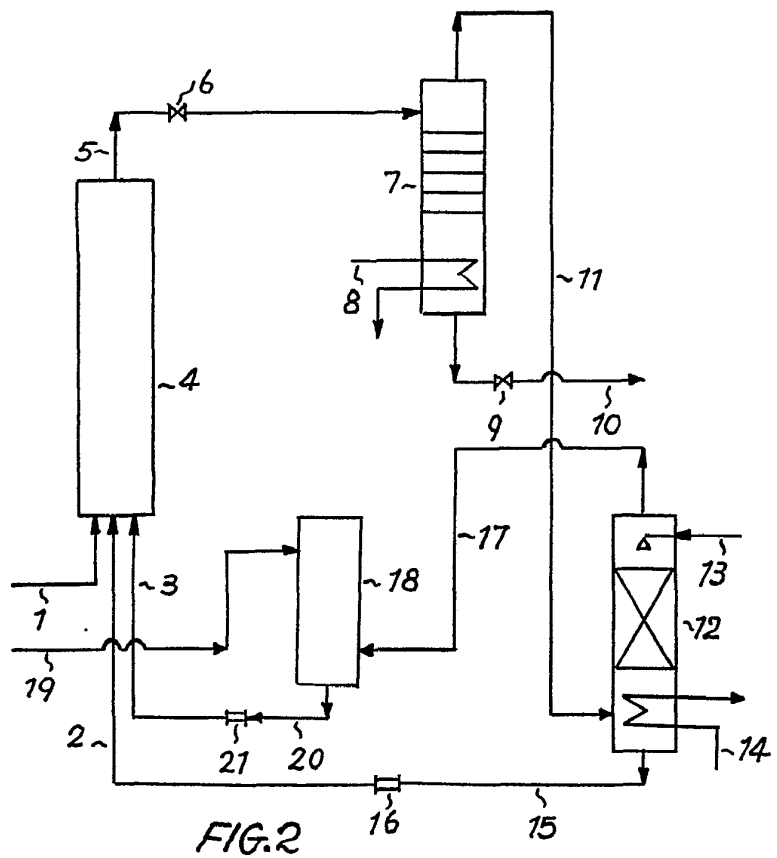


FIG. 2

Madrid, 9 AGO. 1968
P.A.

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE.