



382368

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

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 MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, de nacionalidad jurídi-  
 ca japonesa, domiciliada en Tokio (Japón), 2-5, Kasumigaseki 3-chome,  
 Chiyoda-Ku - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MATERIALES NO REACCIONADOS DE UN EFLUEN-  
 TE DE SINTESIS DE UREA "

El presente invento se refiere a un procedimiento de baja pre-  
 sión para separar completamente los materiales no reaccionados, que  
 permanecen en un efluente de síntesis de urea, del que la porción  
 principal de materiales no reaccionados se ha separado por destila-  
 ción de alta presión.

5

Un procedimiento conocido de síntesis de urea de repetición de  
 ciclo total incluye las siguientes fases: se hacen reaccionar amonia-  
 co y dióxido de carbono con altas temperaturas y presiones; el efluen-  
 te resultante de síntesis de urea es sucesivamente destilado en fa-  
 ses de alta presión y baja presión para separar materiales no reac-

10

382368



5 cionados, como una mezcla gaseosa en cada fase; la mezcla gaseosa de la destilación de baja presión es absorbida en un absorbente para obtener un absorbato; el absorbato se somete a presión y se usa para absorber la mezcla gaseosa de la destilación de alta presión y el resultante absorbato de alta presión se devuelve al ciclo del reactor de síntesis de urea. Al absorber los materiales no reaccionados en el absorbente, el equilibrio de fase se determina por una combinación de la presión de absorción, cantidad del absorbente y temperatura de absorción. Es preferible reducir al mínimo la cantidad de absorbente usado. Por lo tanto, una presión absorbente, que es sustancialmente igual a la presión de destilación, se prefiere, con el fin de mantener un deseado equilibrio de absorción. Las cantidades de materiales residuales no reaccionados en el destilado de la destilación de alta presión pueden fluctuar sustancialmente.

15 Durante la destilación de baja presión, si los materiales no reaccionados no se separan de la solución, que contiene urea, se reduce sustancialmente la eficacia del procedimiento. Sin embargo, si la cantidad del absorbente, usado en la absorción de baja presión, se limita, la presión de la destilación de baja presión, que es sustancialmente la misma que la presión de absorción, tiene que incrementarse considerablemente a causa del equilibrio requerido para la absorción. Convencionalmente, las presiones de 1 a 5 kg/cm<sup>2</sup> de manómetro, que se usan en la destilación de baja presión, dan por resultado la separación incompleta de los materiales no reaccionados de la solución acuosa de urea después de la destilación de baja presión y da por resultado una pérdida de los materiales no separados. Por lo tanto, ha sido necesario separar los restantes materiales no reaccionados por ulterior destilación a baja presión y recuperar los materiales separados no reaccionados por absorción en el absorbente.

30 Es conocido el barrer los materiales no reaccionados de un efluente de síntesis de urea a una presión por encima de 10 kg/cm<sup>2</sup> usando

382368

31 JUN



dióxido de carbono. Sin embargo, si se usa este método para separar materiales no reaccionados residuales a una presión más baja, se incrementa sustancialmente la cantidad de agua en la mezcla gaseosa, que contiene los materiales separados de la destilación de baja presión, por el agua evaporada por el dióxido de carbono. Por lo tanto, el licor madre de la fase de cristalización de urea, que se usa como absorbente de baja presión, se diluye indeseablemente por esta agua.

Un objeto del presente invento es procurar un procedimiento para separar en esencia completamente el dióxido de carbono y amoníaco no reaccionados, que queden en un efluente de síntesis de urea, como una mezcla gaseosa, teniendo un bajo contenido de agua.

El presente invento comprende una separación completa de dióxido de carbono y amoníaco, que restan en un efluente de síntesis de urea, después de eliminar la mayor parte de estos materiales no reaccionados desde el efluente de síntesis de urea por destilación de alta presión. El efluente de síntesis de urea, conteniendo los restantes materiales no reaccionados, se introduce en una zona de rectificación de baja presión, mantenida a una presión de manómetro de 0 a 5 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de cabeza de 60 a 120°C.; después dentro de una zona de calentamiento, mantenida de 100 a 140°C. y finalmente barriendo con el efluente de síntesis de urea de 0,01 a 0,2 moles de dióxido de carbono por mol de urea, contenido en dicho efluente de síntesis de urea en una zona de barrido, con el fin de eliminar sustancialmente todo el amoníaco y dióxido de carbono contenidos en el efluente de síntesis de urea.

En el presente invento, el efluente de síntesis de urea teniendo la mayor porción de los materiales no reaccionados, separados, se destila a una baja presión en la zona de reactivación, y la solución de urea de la destilación de baja presión es calentada y después puesta en contacto con dióxido de carbono, para barrer sustancialmente todos

382368



los materiales no reaccionados de ello. Si los materiales no reaccionados, que permanecen en la solución de urea, se separan a baja presión, el contenido de agua de la mezcla gaseosa se incrementa por el dióxido de carbono. Por lo tanto, con el fin de controlar el incremento de agua, es preferible que la mezcla gaseosa se descargue a través de una zona de rectificación con un mínimo de temperatura de cabeza. En el presente invento, la temperatura de cabeza de la columna de destilación de baja presión se mantiene en un alcance de 60 a 120°C. Por lo tanto, cuando los materiales no reaccionados se separan con dióxido de carbono, el contenido de agua en la mezcla gaseosa se reduce al mínimo. Así, no obstante a la cantidad incrementada de mezcla gaseosa, la cantidad total de agua, que acompaña la mezcla gaseosa, se incrementa muy poco. La temperatura de la zona de calentamiento se mantiene preferentemente en el alcance de 100 a 140°C.

El dióxido de carbono es bastante más eficaz que el nitrógeno y el aire, como un gas para ser usado para barrer los materiales no reaccionados del efluente de síntesis de urea. Por lo tanto, la cantidad de dióxido de carbono necesaria es muy pequeña y puesto que el dióxido de carbono se disminuye, la cantidad del vapor de agua adjunta también es menor.

El dióxido de carbono introducido en la zona de barrido se absorbe junto con el amoníaco y dióxido de carbono no reaccionados en la fase de absorción de baja presión. El dióxido de carbono, usado para barrido, actúa para reducir la presión necesaria para el equilibrio en la fase de absorción de baja presión. Por lo tanto, la cantidad del absorbente, usado en la fase de absorción de baja presión, puede también reducirse. En un procedimiento convencional, la mayor parte de los materiales no reaccionados se separan por destilación de alta presión a una presión de manómetro de 10 a 100 kg/cm<sup>2</sup> como una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono y la mezcla gaseosa

382368

31



se absorbe en el absorbato de la absorción de baja presión. La cantidad del absorbente, presente en el absorbato de la absorción de baja presión por los procedimientos de la técnica anterior, es mayor que la cantidad requerida para la absorción de alta presión. Sin embargo, el procedimiento del presente invento corrige este defecto.

El dióxido de carbono, introducido en el barredor de baja presión, se usa como una parte de la primera materia para la síntesis de urea. La cantidad de dióxido de carbono tiene que ser de alrededor de 0,01 a 0,2 moles y preferentemente 0,02 a 0,1 moles por mol de urea introducido dentro de la zona barredora, con el fin de mantener el apropiado equilibrio de los reactantes de síntesis. Cantidades por encima de 0,2 moles de dióxido de carbono por mol de urea son más favorables para barrer la sustancia residual no reaccionada, pero la cantidad absoluta de agua, destilada fuera en la columna de rectificación de baja presión, aumenta; la cantidad de absorción de calor, en la fase de absorción de baja presión, aumenta, y la concentración del carbamato de amonio en el absorbato se hace tan grande que tienden a depositarse cristales de carbamato de amonio. Si la cantidad de dióxido de carbono usado es menor de 0,01 moles, la cantidad de los materiales no reaccionados, barridos en la zona de rectificación de baja presión, es pobre.

El procedimiento del presente invento usa preferentemente aparatos, que comprenden una columna integral, teniendo una zona de rectificación, una zona de calentamiento y una zona de barrido, de modo que el efluente de síntesis de urea, teniendo la mayor parte de los materiales no reaccionados, separados, pueda pasar sucesivamente a través de cada una de estas zonas. Sin embargo, una columna separada de rectificación, calentador y barredor pueden usarse.

La zona de rectificación se mantiene a las arriba descritas temperaturas de cabeza y estacionaria. Es preferible que esta zona de rectificación sea una columna de placa de una estructura, teniendo va-



382368

rias fases de bandejas de criba; bandejas de capuchón de burbuja tienen una función de estructura, que les corresponde. Sin embargo, la zona de rectificación no está limitada a columnas de placa, sino que también puede consistir en columnas empaquetadas.

5 La zona de calentamiento es preferentemente un cambiador térmico multitubular o caldera de recocción; del diseño de un paso o de película de caída. Si la hidrólisis de alguna urea y la producción de biuretano no causan trastorno, puede adoptarse una caldera ordinaria de repetición de cocción para la estructura de la zona calentadora. Sin  
10 embargo, en el caso de que sean críticas la hidrólisis de urea, la formación de biuretano y la cantidad de la sustancia residual no reaccionada, es preferible un calentador del diseño de película de caída o de paso único.

La zona de barrido es preferentemente una columna de paquete,  
15 provista de una admisión de dióxido de carbono en la parte inferior y no tiene ningún calentador.

El efluente de síntesis de urea, teniendo la mayor parte de los materiales no reaccionados separados, se hace expansionar a una presión de manómetro de 0 a 5 kg/cm<sup>2</sup> y se introduce en la zona de rectificación, mantenida en la temperatura arriba descrita. El efluente de síntesis de urea, es separado en la parte superior de la zona de rectificación de la mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono, formada por la expansión del efluente de síntesis de urea. El efluente líquido fluye bajando a través de la zona de rectificación y el efluente es  
25 calentado a una temperatura de 100 a 140°C en la zona calentadora para separarse como una mezcla gaseosa permaneciendo en la misma la mayor parte de los materiales no reaccionados. La mezcla gaseosa, separada de la zona calentadora, asciende a través de la zona de rectificación, en flujo de contracorriente respecto al efluente de síntesis de urea.  
30 Una parte del vapor de agua de la zona calentadora se condensa en la



382368

zona de rectificación y el resto es descargado de la parte superior de la zona de rectificación con los gases no reaccionados. Como se ha descrito arriba, el calentador es preferentemente del tipo de película de caída y la mezcla gaseosa separada de amoniaco y dióxido de carbono no sube en contracorriente contra el efluente de síntesis de urea, que baja fluyendo como una película y a través de la zona de rectificación. Alternativamente, la mezcla gaseosa separada puede descender cocurrentemente con el efluente de síntesis de urea, que fluye hacia abajo y después se hace pasar a través de la zona de rectificación.

Se prefiere que la cantidad de amoniaco, que resta en la solución de urea, sea menor cuando el calentamiento sea cocurrente, la mezcla gaseosa separada desciende cocurrentemente con el efluente de síntesis de urea, después en el caso de calentamiento de contracorriente, la mezcla gaseosa separada asciende en contracorriente contra el efluente de síntesis de urea, que fluye hacia abajo, como se ilustra en la siguiente tabla.

NH<sub>3</sub> en % de peso restante en la solución de urea  
desde la zona de calentamiento a presión de manómetro de 2kg/cm<sup>2</sup>

Método de calentamiento	Temperatura	
	125°C.	130°C.
Contracorriente	0,60	0,4
Cocurrente	0,46	0,30

Al comparar una caldera de repetición de ebullición para calentar, y un calentador del tipo de película de caída, se ha hallado que la presión de funcionamiento, necesaria para obtener un contenido de 0,9 de peso por ciento de amoniaco restante en la solución de urea, después de calentar a la misma temperatura

382368

31 J



de calentamiento, es de 4,5 a 4,8 kg/cm<sup>2</sup> de manómetro con un calentador de película de caída, pero 1,7 a 1,9 kg/cm<sup>2</sup> de manómetro con el calentador de caldera de repetición de ebullición.

5 Así, a una presión más alta, los materiales no reaccionados pueden ser separados en la misma extensión con un diseño de película de caída. Por lo tanto, la presión de absorción de la mezcla gaseosa para la destilación de baja presión, se incrementa deseablemente y la cantidad de absorbente se reduce.

10 La solución de urea de la zona de calentamiento todavía contiene una pequeña cantidad de materiales no reaccionados. Esta solución de urea es introducida dentro de la cima de la zona de barrido y se pone en contacto de contracorriente con el dióxido de carbono, mientras fluye a través de la zona de empaquetado para separar sustancialmente todos los materiales no reaccionados, que permanezcan en la misma, y la  
15 mezcla gaseosa del amoníaco y dióxido de carbono se descarga fuera de la cima de la zona de barrido. La solución de urea de la zona calentadora no se calienta ulteriormente en el barredor, y los materiales no reaccionados se barren por el calor residual de la solución de urea, al contacto con el dióxido de carbono. La mezcla gaseosa de amoníaco y  
20 dióxido de carbono separada en el barredor se mezcla preferentemente con aquella de la zona calentadora y una parte del vapor de agua contenido en la misma, se condensa en la zona de rectificación, mientras que todos los gases son descargados fuera de la cima de la zona de rectificación. Como un ejemplo para ilustrar la ventaja de hacer pasar  
25 la mezcla gaseosa a través de la zona de rectificación, un efluente de síntesis de urea, teniendo la mayor parte de los materiales no reaccionados, separados, se introdujo dentro de una zona de rectificación, trabajando a una presión de manómetro de 2 kg/cm<sup>2</sup>, y una zona calentadora, trabajando a 125°C. La cantidad de efluente de síntesis de urea alimentada  
30 fue de 848 partes de peso, y la cantidad de dióxido de carbono,



382368

5 usada para barrer, fue de 23 partes de peso. El contenido de agua en los gases fue de 23,6% se peso, cuando la mezcla gaseosa de las zonas de calentamiento y de barrido se hizo pasar a través de la zona de rectificación, pero se incrementó a 38,7% de peso, cuando no se hizo pa  
sar a través de la zona de rectificación.

10 La mayor parte de los materiales no reaccionados se separa del efluente de síntesis de urea por una destilación de alta presión, preferentemente de 10 a 100 kg/cm<sup>2</sup> de manómetro. La destilación de alta presión puede ser una destilación simple, pero se rectifica preferen-  
15 temente introduciendo el efluente de síntesis de urea dentro de la cima de una columna de rectificación de alta presión, mantenida a una temperatura de cabeza de 90 a 150°C y una temperatura estacionaria de 130 a 180°C. También, el exceso de amoniaco puede ser separado sin ca-  
20 lentar, haciendo expansionarse el efluente de síntesis de urea antes de la destilación de alta presión. La destilación de alta presión puede conducirse en una pluralidad de fases de presión sucesivamente reducida. También, la sustancia no reaccionada puede ser barrida fuera con dióxido de carbono o amoniaco a alta presión, tal como la presión de síntesis de urea, en adición o en lugar de la destilación de alta presión.

25 Al poner en práctica el procedimiento del presente invento, los materiales sin reaccionar en el efluente de síntesis de urea, después de haberse separado la porción principal de la sustancia sin reaccionar, pueden ser en esencia completamente separados a una presión, y la cantidad del absorbente necesaria es menor que aquella de la desti-  
lación convencional de baja presión con dos fases de presión. Por lo tanto, la proporción de reactante para la síntesis de urea es mejorada, así como el ahorro de consumo de vapor y de energía eléctrica.

30 En el siguiente ejemplo del presente invento, las partes son de peso y la presión es presión de manómetro.

382368



EJEMPLO

Materiales no reaccionados, contenidos en un efluente de síntesis de urea, de una columna de destilación de alta presión, fueron separados usando una columna de baja presión a  $2 \text{ kg/cm}^2$  teniendo una zona de  
5 rectificación con cuatro bandejas de criba en la porción superior, una zona calentadora, teniendo un calentador del tipo de película de caída en la porción central, y una zona de barrido, teniendo una columna empaquetada, con una altura de 3 m en la porción inferior.

Un efluente de síntesis de urea, descargado desde una columna  
10 de destilación de alta presión, conteniendo 204,5 partes de urea, 26,3 partes de amoniaco, 8,6 partes de dióxido de carbono y 107,8 partes de agua, se alimentó en la parte superior de la zona de rectificación y se dejó fluir hacia abajo a través de las bandejas de criba. El efluente entonces fue calentado, mientras caía como una delgada película sobre la superficie de un tubo calentador a  $125^{\circ}\text{C}$  en la zona calentadora  
15 a un separador de gas, en la parte inferior de la zona calentadora, donde se separaron materiales gaseosos. La solución después fluyó a través de la zona barredora y se puso en contacto con 9,0 partes de dióxido de carbono, introducidas en la parte inferior de la zona. Sustancialmente todo el amoniaco y el dióxido de carbono en el efluente se separaron y se obtuvo una solución de urea, conteniendo 204,5 partes de urea y 89,8 partes de agua. La solución, que fue descargada desde la zona de barrido, tuvo una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ .  
20

Una mezcla gaseosa comprendiendo el dióxido de carbono introducido desde la zona de barrido; amoniaco y dióxido de carbono, separados  
25 en la zona de barrido, y amoniaco y dióxido de carbono, separados en la zona calentadora, se hicieron pasar a través de la zona de rectificación, donde la mezcla gaseosa, fue puesta en contacto con el suministro de efluente de síntesis de urea y se deshidrató. Una mezcla de gas,  
30 comprendiendo 26,3 partes de amoniaco, 17,6 partes de dióxido de carbono



382368

no y 18,0 partes de agua, se descargó desde la cima de la columna de destilación.

N O T A

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

10 1ª.- Procedimiento para separar materiales no reaccionados de un efluente de síntesis de urea, en que amoníaco y dióxido de carbono se hacen reaccionar a temperaturas y presiones, formadoras de urea, para formar un efluente de síntesis de urea, conteniendo urea, agua y amoníaco y dióxido de carbono sin reaccionar, separándose la mayor parte de dichos materiales no reaccionados a una alta presión, como una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono, dejando un efluente agotado de síntesis de urea y los restantes materiales no reaccionados, 15 contenidos en dicho efluente agotado de síntesis de urea, se separan a una baja presión, caracterizado por la mejora de introducir dicho efluente agotado de síntesis de urea en una zona de rectificación de baja presión, mantenida a una presión de manómetro de 0 a 5 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de cabeza de 60 a 120°C, calentando la solución de urea de la zona de rectificación en una zona calentadora, mantenida 20 a una temperatura de 100 a 140°C, para expulsar la mayor parte de dichos materiales no reaccionados restantes en la forma de una mezcla gaseosa de amoníaco y dióxido de carbono, y barriendo la solución de urea desde dicha zona calentadora a una zona barredora por contacto 25 con 0,01 a 0,2 moles de dióxido de carbono por mol de urea, contenida en la solución de urea, por lo que se separan sustancialmente todos los materiales no reaccionados, contenidos en el efluente de síntesis de urea.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por que la mayor parte del amoníaco y dióxido de carbono no reaccionados,

382368



contenidos en el efluente de síntesis de urea, se separa por destilación de alta presión a una presión de manómetro de 10 a 100kg/cm<sup>2</sup>.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mayor parte del amoniaco y dióxido de carbono no reaccionados, contenidos en el efluente de síntesis de urea, se separa barriendo con dióxido de carbono a la presión de síntesis de urea.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento de la solución de urea desde la zona de rectificación, se conduce por contacto con un cambiador térmico multitubular.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento de la solución de urea desde la zona de rectificación se conduce por contacto con tipo de película de caída para separar una mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono fluye cocurrentemente con la solución de urea.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono fluye en contracorriente respecto a la solución de urea.

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono desde dicha zona calentadora se hace pasar a través de dicha zona de rectificación.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono de la zona barredora se hace pasar a través de la zona de rectificación.

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono de dicha zona calentadora se hace pasar a través de dicha zona de rectificación en combinación con la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de carbono de dicha zona barredora.

382368



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

p o r

5 " PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MATERIALES NO REACCIONADOS DE UN EFLUENTE DE SINTESIS DE UREA "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1970

P.A.

PEDRO FELIU MAÑA  
P.A.