

406183

29



406183

Int. Cl.:	C07C

P.- 51.942

2437 S/WR

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de STAMICARBON N.V.

entidad holandesa

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UREA"

(Clase Internacional C07c)

406183

51042

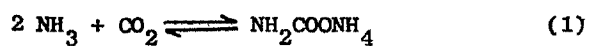
29



2-137

La invención se refiere a un procedimiento para preparar urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono.

La formación de urea a partir de tales materias primas lleva consigo la producción de carbamato amónico como producto intermedio de acuerdo con la ecuación:



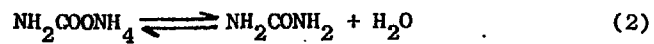
Esta reacción es fuertemente exotérmica y transcurre con rapidez hasta verificarse por completo si la presión y la temperatura son superiores a 90 atmósferas y 155 °C, respectivamente. La urea se forma a partir del carbamato amónico por deshidratación de acuerdo

406183

29 AGO



con la ecuación de reacción:



Esta reacción es una reacción de equilibrio endotérmica. El equilibrio químico se establece de modo relativamente lento y está desplazado hacia la derecha, con aumento de presión y de la proporción urea/agua. En la práctica, la síntesis de urea se lleva a cabo usualmente a una temperatura comprendida entre 160° y 200 °C y a una presión comprendida entre 100 y 250 atmósferas. La solución de síntesis que sale de la zona de síntesis de urea contiene carbamato amónico sin convertir, que generalmente se separa de la solución descomponiéndolo en amoníaco y dióxido de carbono gaseoso en una pluralidad de etapas de presión y separando el gas junto con el exceso de amoníaco introducido en el reactor y la cantidad de vapor de agua de equilibrio. En la mayoría de los casos, la mezcla de gas resultante se recircula después de condensación y/o absorción en agua o en una solución acuosa en dichas etapas de presión. En tales procedimientos de recirculación, algo de agua se hace volver inevitablemente a la zona de síntesis de urea, lo cual tiende a inhibir la conversión del carbamato amónico en urea. Por tanto, es deseable restringir todo lo posible la cantidad de agua recirculada.

De acuerdo con un procedimiento conocido, la descomposición del carbamato amónico sin convertir y la separación de los gases liberados se efectúan por calentamiento de la solución de síntesis de urea a alta presión utilizando dióxido de carbono como agente de separación por arrastre, después de lo cual la mezcla gaseosa

406183



separada se condensa a presión elevada. La temperatura de condensación aumenta con la presión a la que se efectúa la condensación. El calor de condensación se puede retirar entonces a un nivel de temperatura más alto y puede utilizarse para la producción de vapor de agua.

5 Por otra parte, a temperaturas inferiores a 153°C , es decir, inferiores al punto de solidificación del carbamato amónico, la cantidad de agua necesaria para mantener el carbamato amónico en solución (agua que, consiguientemente, se devuelve a la zona de síntesis de urea) es menor conforme se eleva la temperatura. La
10 condensación se efectúa preferiblemente a una temperatura mayor de 153°C dado que entonces no se requiere cantidad adicional alguna de agua.

Otra razón para la utilización de la temperatura de condensación más alta posible es que a temperaturas mayores se
15 consigue una mejor conversión del carbamato amónico en urea. No obstante, la presión de condensación está limitada por la presión máxima permisible a la que se puede efectuar la separación por arrastre, dado que es indeseable comprimir la mezcla de gas separada, debido al riesgo de que se deposite carbamato amónico sólido en el
20 compresor y en las tuberías, y al elevado coste de la compresión. La presión máxima permisible de separación por arrastre está relacionada directamente con el nivel de temperatura a la que se puede suministrar todavía el calor de descomposición sin causar una hidrólisis indeseable de la urea y la formación de biuret, y es
25 considerablemente menor que la presión óptima de síntesis.

406183

29 AG



Para satisfacer estas limitaciones, se ha propuesto previamente bombear la solución de carbamato amónico formada en la zona de condensación a la zona de síntesis de urea a una presión que sea favorable para la conversión del carbamato amónico en urea.

5 En este procedimiento el calor generado por la formación de la solución de carbamato amónico en la zona de condensación se retira por intercambio de calor con agua. No obstante, por este medio el calor está solamente disponible a un nivel bajo de temperatura y su utilidad está, por consiguiente, notablemente limitada. Por otra

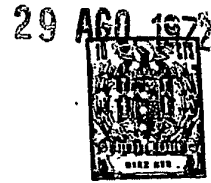
10 parte, se retira también el calor que se libera en la formación de carbamato amónico a partir de amoníaco y dióxido de carbono de nuevo aporte. Una desventaja adicional es que se requiere el suministro de calor procedente de fuentes exteriores para la conversión del carbamato amónico en urea y para el tratamiento de separación por arrastre. En

15 la práctica, este procedimiento implicaría la conversión de una parte considerable de vapor de agua valioso a alta presión, utilizado como agente de calentamiento, en vapor de agua de baja presión, de valor mucho menor.

La invención tiene por finalidad proporcionar un procedimiento

20 para preparar urea que limita la magnitud de esta degradación del calor, por lo que la formación de urea se efectúa en dos etapas de presión, y seleccionar tales presiones en las dos etapas que se obtenga una mayor eficiencia de conversión que en el procedimiento conocido.

406183



La invención proporciona un procedimiento para preparar urea que comprende hacer reaccionar amoníaco y dióxido de carbono en una zona de formación de carbamato amóniaco a una presión comprendida entre 90 y 140 atmósferas para formar carbamato amónico, hacer pasar el carbamato amónico a una primera zona de formación de urea sustancialmente a la misma presión hasta que se ha formado al menos el 40 % de la cantidad de urea en equilibrio, y la solución obtenida en dicha primera zona de reacción de formación de urea se hace pasar a una zona ulterior de formación de urea en la cual se continúa la formación de urea para formar una solución de síntesis de urea a una presión de al menos 160 atmósferas hasta que se ha formado al menos el 85 % de la cantidad de urea en equilibrio que se puede alcanzar en dicha zona ulterior, separar los gases de la solución de síntesis de urea, y recircular dichos gases a dicha zona de formación de carbamato.

La solución de síntesis de urea se puede expandir parcialmente y puede separarse por arrastre, p.ej., con dióxido de carbono, para eliminar de ella el amoníaco y el dióxido de carbono.

La realización de la síntesis de urea en dos etapas de presión de acuerdo con la invención, hace posible que se forme una proporción considerable, p.ej., más de la mitad, de la cantidad total de urea, a una presión relativamente baja, por lo que el calor necesario para esta parte de la formación de urea se puede suministrar a un nivel de temperatura bajo en comparación con el

406183

29 A



procedimiento de la técnica anterior. Tal calor se obtiene preferiblemente a partir del calor liberado en la condensación del gas separado en una zona de separación por arrastre, efectuando la condensación parcialmente en dicha primera zona de formación de urea. Así, pues, este calor se utiliza directamente, es decir, que no es necesario convertirlo primeramente en vapor de agua de baja presión. El excedente de vapor de agua de baja presión se ve así reducido considerablemente, lo cual constituye una ventaja si no existe una utilización suficiente de este vapor de agua en puntos distintos de la planta de urea. La cantidad de calor necesaria en dicha zona ulterior de formación de urea, se obtiene preferiblemente por conversión de al menos parte del amoníaco, y dióxido de carbono necesarios en el procedimiento en carbamato amónico en esta zona de reacción.

La primera etapa de formación de urea, el tratamiento de separación por arrastre y la condensación de la mezcla de gas separada se pueden llevar a cabo a una presión relativamente baja por el procedimiento de acuerdo con la invención, consiguiéndose así economías en la instalación. La presión en dicha zona de formación de carbamato es la suficientemente alta para que el calor de condensación de la mezcla gaseosa introducida esté disponible a un nivel de temperatura al que es posible la producción de vapor de agua de baja presión, p.e.j., de 2 a 5 atmósferas. El volumen total de los recipientes de la reacción de síntesis de urea que se requiere es prácticamente el mismo. Adicionalmente, la cantidad necesaria

24.8.72
FC

- 6 -

**POOR
QUALITY**

406183

29 A



de carbamato amónico a descomponer es menor, dado que se consiguen mayores eficiencias de conversión a la presión más alta reinante en dicha zona adicional de síntesis de urea. Como resultado de esto, y del hecho de que parte del amoniaco y del dióxido de carbóno no
5 convertidos se desprenden expandiendo la solución de síntesis de urea de la zona de reacción a alta presión, es suficiente una menor superficie de intercambio de calor en la columna de separación por arrastre y se necesita una menor cantidad de vapor de agua de alta presión para el tratamiento de spearación por arrastre.

10 Como la eficiencia del tratamiento de separación por arrastre es mayor, con lo cual se retiene menos carbamato amónico en la solución de síntesis, la denominada etapa de recirculación a baja presión, en la cual se descompone dicho carbamato amónico y se separan y condensan los gases de disociación, puede ser
15 también más pequeña. El tratamiento de separación por arrastre se efectúa a una temperatura más baja, con lo cual se produce una menor corrosión en el material de construcción de la columna de separación por arrastre. El equipo de condensación correspondiente a la mezcla de gas separada en el tratamiento de separación por
20 arrastre puede tener también una menor superficie de intercambio de calor, a medida que es más pequeña la cantidad de gas a condensar.

A continuación se describe e ilustra una realización de la invención en el dibujo que se acompaña, que es una
25 representación esquemática de las etapas del procedimiento.

406183

29 A



Haciendo referencia al dibujo, se proporciona un condensador de carbamato amónico 1, un primer reactor de síntesis de urea 2, una bomba 3, un segundo reactor de síntesis de urea 4, una columna de separación por arrastre 5, una etapa de recirculación a baja presión 6, y una columna de lavado 7, junto con dos bombas de amoníaco 8 y 9, un compresor de dióxido de carbono 10, válvulas reductoras de presión 11, 12 y 13, un eyector 14, y una bomba 15.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de la manera siguiente:

10 En el condensador de carbamato amónico 1 se forma una solución de carbamato amónico a una presión comprendida entre 90 y 140 atmósferas, en la cual se retienen cantidades sustanciales de amoníaco y dióxido de carbono gaseosos, p.ej., de 20 a 40 % de las cantidades introducidas inicialmente en aquél. A las presiones 15 indicadas, el calor de condensación se libera a un nivel de temperatura tal que puede ser utilizado para la producción de vapor de agua. La mezcla gas-líquido formada en el condensador 1 fluye, a través de la tubería 16, al primer reactor de síntesis de urea 2, en el que una parte del carbamato amónico se convierte en urea 20 asimismo a una presión comprendida entre 90 y 140 atmósferas. El calor requerido para este fin se obtiene por condensación de los componentes gaseosos de reacción que están presentes todavía. La cantidad de gas a condensar y el tiempo de retención en el reactor de síntesis de urea 2 se seleccionan de tal manera que, a la presión 25 indicada, se alcanza del 40 al 90 % del equilibrio químico. Es

406183



posible condensar por completo la mezcla de gas en el condensador de carbamato amónico 1 y transferir una parte del calor de condensación indirectamente al reactor de síntesis de urea 2 por la vía de un sistema de intercambio de calor, o bien suministrar la

5 totalidad o una parte del calor requerido en el reactor de síntesis de urea 2 procedente de fuentes externas. Por medio de una tubería de rebose 17, se descarga del reactor 2 una solución de urea, carbamato amónico no convertido y amoníaco no combinado en agua. Por la parte superior del reactor 2, se descarga una mezcla de

10 gases de expansión que contiene los gases incondensables, los cuales se han introducido principalmente en el procedimiento junto con el amoníaco y el dióxido de carbono de nuevo aporte, a través de la tubería 18. Esta mezcla de gases de expansión se hace pasar a la columna de lavado 7 para recuperar el amoníaco y el

15 dióxido de carbono contenidos todavía en aquélla. El gas residual se expande mediante la válvula reductora de presión 13.

La solución de síntesis de urea procedente del reactor 2 se hace pasar por medio de la bomba 3, pasando por la tubería 19, al reactor adicional de síntesis de urea 4 a una presión de al

20 menos 160 y, preferiblemente, de 180 a 200 atmósferas. Este reactor se alimenta con amoníaco, que se suministra procedente de la fuente 20 y se lleva a la presión requerida por medio de las bobas 8 y 9, y con dióxido de carbono, suministrado procedente de la fuente 21 y comprimido a la presión requerida por medio del compresor 10,

25 mediante las tuberías 22 y 23, respectivamente. El calor liberado

406183

29 A



en la formación del carbamato amónico a partir de dichos amoníaco
y dióxido de carbono es requerido, a fin de que, a la presión
seleccionada y en el tiempo de retención fijado, se alcance al
menos un 85 % del equilibrio químico del sistema contenido en
5 este reactor. La cantidad de dióxido de carbono así requerida es,
por ejemplo, del 10 al 15 % de la cantidad total necesaria en el
procedimiento, y la cantidad de amoníaco es, por ejemplo, del 40
al 60 % de la cantidad total.

La solución de síntesis de urea que sale del reactor 4
10 y que contiene, además de urea, carbamato amónico, agua y
amoníaco libre, se expande en la tubería 24, por medio de la
válvula reductora de presión 11, hasta aproximadamente la presión
del condensador de carbamato amónico 1 y del primer reactor de
síntesis de urea 2, y se introduce por el extremo superior de la
15 columna de separación por arrastre 5. La solución circula en
sentido descendente a lo largo de esta columna mediante tubos
verticales dispuestos en contracorriente con relación a un medio
de separación por arrastre, p.ej., dióxido de carbono, que se
suministra por la tubería 25 desde una etapa de presión intermedia
20 del compresor 10. Los tubos se calientan por medio de vapor de agua
a una presión de, por ejemplo, 15 a 25 atmósferas. La solución de
síntesis de urea que se ha sometido a la separación por arrastre
sale de la columna de separación por arrastre 5 por la tubería 26 y,
después que se ha reducido su presión hasta dejarla comprendida
25 entre 2 y 4 atmósferas en la válvula reductora de presión 12, se

406183

29



trata ulteriormente de modo conocido en la etapa de baja presión 6 para separar el carbamato amónico contenido todavía en aquella.

La solución acuosa de urea así obtenida se descarga por la tubería 27 y se hace pasar a, por ejemplo, una sección de

5 evaporación o sección de cristalización (no representada) para su tratamiento ulterior. La solución diluida de carbamato amónico formada en la etapa de baja presión 6 se hace pasar por la tubería 28, mediante la bomba 15, a la columna de lavado 7, en la que se utiliza como líquido lavador.

10 La mezcla de gases que se recoge en el extremo superior de la columna de separación por arrastre 5, constituida por amoníaco, dióxido de carbono, vapor de agua, y componentes inertes, se hace pasar por la tubería 29 al condensador de carbamato amónico 1, en el que, como se ha descrito anteriormente en esta

15 memoria, se efectúa sólo una condensación parcial con el fin de efectuar la condensación al nivel de temperatura más alto posible, la solución diluida de carbamato amónico descargada de la columna de lavado 7 se hace pasar al condensador 1 mediante tuberías 30 y 31. Para este fin se hace uso del aspirador 14 movido por medio del

20 amoníaco líquido suministrado por la bomba 8 y la tubería 33. De este modo se consigue en el condensador la proporción de amoníaco a dióxido de carbono requerida para una temperatura de condensación óptima. Si se desea, se puede retirar del reactor de síntesis de urea 2 una solución que contiene urea y carbamato amónico mediante

25 tuberías 32 y 31 por medio del aspirador 14, dado que éste es

406183



también un medio para la obtención de una elevación de la temperatura de condensación en el condensador 1. Estas medidas hacen posible la producción de vapor de agua de presión y temperatura relativamente altas.

5 Se proporciona el Ejemplo práctico siguiente:

Se prepararon 101,6 toneladas de urea por día por el procedimiento descrito anteriormente en esta memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña, utilizando 57,5 toneladas de NH_3 y 74,5 toneladas de CO_2 .

10 Las presiones utilizadas fueron 110 atmósferas en el condensador de carbamato amónico 1, en el reactor de baja presión 2, y en la columna de separación por arrastre 5, y 180 atmósferas en el reactor de alta presión 4.

15 A la presión de 100 atm y a una temperatura de 168 °C, se formó una mezcla gas-líquido en el condensador de carbamato amónico, constituida por:

125,7 toneladas de NH_3

117,0 toneladas de CO_2

18,3 toneladas de H_2O

20 junto con material inerte

En esta mezcla, más del 15 % del NH_3 y CO_2 se encontraba en estado gaseoso. En el reactor de baja presión 2, en el que la temperatura era de 172 °C, dicho NH_3 y el CO_2 análogamente se condensaron en carbamato amónico y se formaron 64 toneladas de



406183

Después que se hubo reducido la presión a 11.0 atmósferas por medio de la válvula reductora de presión, se obtuvo una solución de síntesis de urea de la siguiente composición por tratamiento de separación por arrastre con 63,4 toneladas de CO₂

5 en la columna de separación por arrastre 5:

- 101,6 toneladas de urea
- 10,2 toneladas de NH₃
- 13,2 toneladas de CO₂
- 44,8 toneladas de H₂O

10 De la columna de separación por arrastre 5, se hizo pasar al condensador de carbamato amónico 1 una mezcla gaseosa constituida por:

- 74,0 toneladas de NH₃
- 92,7 toneladas de CO₂
- 15 4,0 toneladas de H₂O

junto con material inerte

Se introdujeron 28,0 toneladas de NH₃ en el condensador de carbamato amónico 1 por medio del aspirador 14. Dicho aspirador aspiró la solución diluida de carbamato amónico formada en la

20 columna de lavado 7, constituida por:

- 23,6 toneladas de NH₃
- 24,2 toneladas de CO₂
- 14,3 toneladas de H₂O

El reactor de baja presión 2 y el reactor de alta presión

25 4 operaban, ambos, en condiciones virtualmente adiabáticas, no

406183

29



suministrándose ni retirándose calor alguno. La columna de separación por arrastre 5 se calentó por medio de vapor de agua saturado de 22 atmósferas manométricas. La cantidad requerida fue 78,7 toneladas.

5 El calor liberado en el condensador de carbamato amónico 1 se utilizó para producir 101,6 toneladas de vapor de agua de 3 atmósferas manométricas, de las cuales podían utilizarse de 81,2 a 91,4 toneladas en la etapa de recirculación de baja presión y en el tratamiento final, por lo que el sobrante de vapor de agua de
10 baja presión era de 10,2 a 20,4 toneladas.

Cada tonelada de urea producida requirió únicamente 775 kg de vapor de agua de 25 atmósferas manométricas, en tanto que quedaron disponibles 100 a 200 kg de vapor de agua de baja presión para otros fines.

406183

29 AGO



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 2 de Septiembre de 1.971, bajo el número 71 12 061, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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

10

1.- Un procedimiento para preparar urea que comprende hacer reaccionar amoníaco y dióxido de carbono en una zona de formación de carbamato a una presión comprendida entre 90 y 140 atmósferas para formar carbamato amónico, hacer pasar el carbamato amónico a una primera zona de formación de urea sustancialmente a la misma presión hasta que se ha for-

15

24.8.72
FC

- 16 -



mado al menos el 40 % de la cantidad de urea correspondien-
te al equilibrio, y hacer pasar la solución obtenida en di-
cha primera zona de reacción de formación de urea a una zo-
na ulterior de formación de urea en la cual se continúa la
5 formación de urea para formar una solución de síntesis de
urea a una presión de al menos 160 atmósferas hasta que se
ha formado al menos el 85 % de la cantidad de urea corres-
pondiente al equilibrio que se puede alcanzar en dicha zo-
na ulterior, separar gases de la solución de síntesis de
10 urea y recircular dichos gases de dicha zona de formación
de carbamato.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1, en el que se forma en dicha primera zona de
reacción de formación de urea del 70 % al 95 % de la canti-
15 dad de equilibrio de urea.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1, ó la reivindicación 2, en el que la solución
de síntesis de urea se expande parcialmente y se separan de
la misma por arrastre amoníaco y dióxido de carbono.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con cual-
quiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el calor re-
querido para la formación de urea en dicha primera zona de
formación de urea se obtiene por conversión incompleta de dió-
xido de carbono en carbamato amónico en dicha zona de formación
25 de carbamato y efectuando la parte restante de la formación de

**POOR
QUALITY**

24.8.72
FC

4 0 6 1 8 3

29



carbamato amónico en dicha primera zona de formación de urea.

5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el calor
5 requerido para la formación de urea en dicha segunda zona de formación de urea se obtiene directamente por la formación adicional de carbamato amónico de nueva aporte a partir de amoníaco y dióxido de carbono en dicha zona.

6.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UREA.

10 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.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

29 AGO. 1972

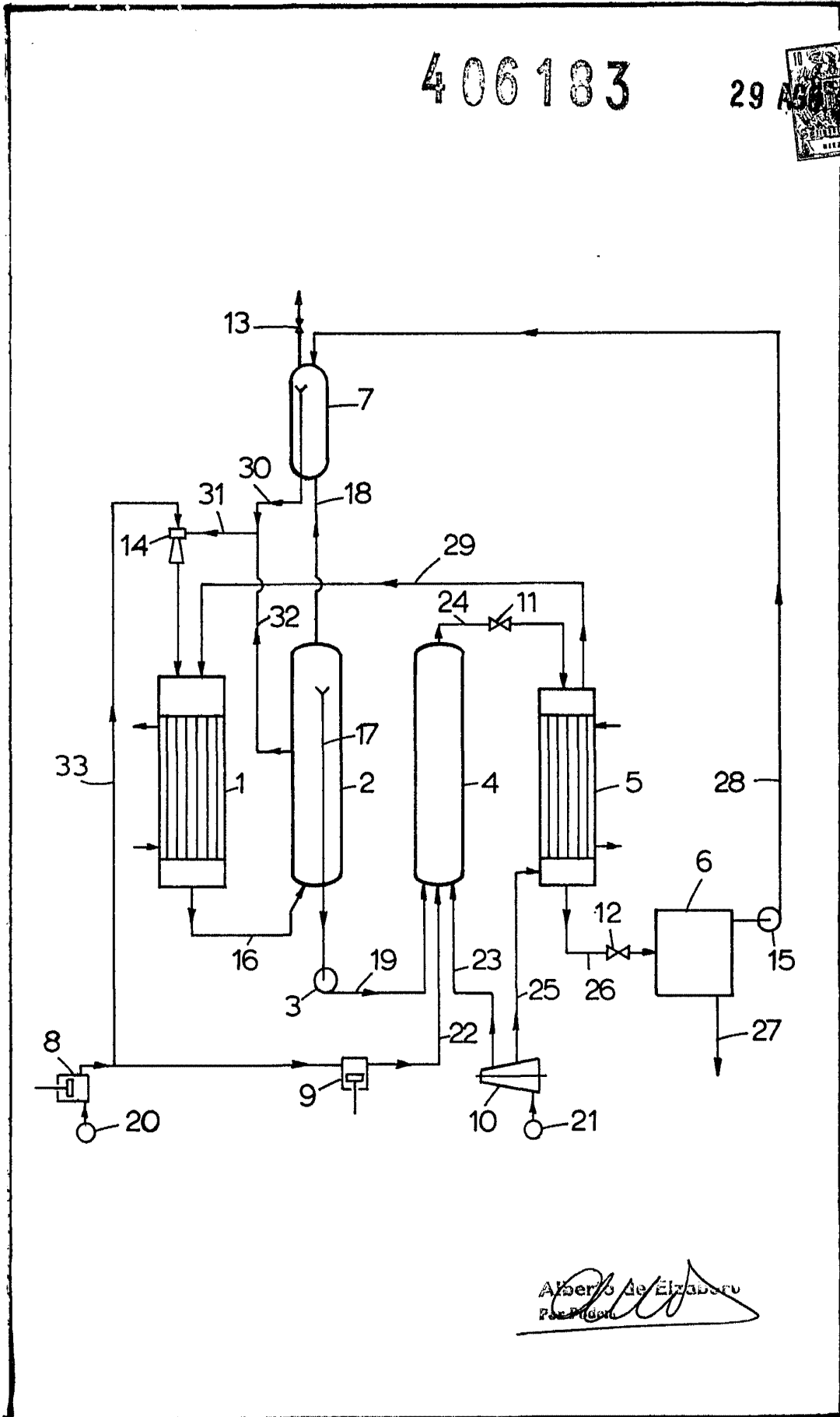
P.A.

Alberio de Eizaburo
Por Ezer

24.8.72
FC

406183

29



Alber's de Elzabero
P. de Elzabero