

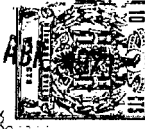
413658

PATENTE DE INVENCION

413658

94173.

13



Int. Cl.: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UREA

Solicitante: SELAS OF AMERICA (NEDERLAND) N.V., entidad holandesa,
residente en Gevers Deynootweg 134, DEN HAAG, Holanda.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción conjunta de urea y 1,2-alcanodiolos. Más específicamente, el objeto de la invención es un procedimiento para la producción de urea y 1,2-alcanodiolos, ha

5. ciendo reaccionar en primer lugar óxido de alquileo con



5. dióxido de carbono y a continuación el carbonato de alquileo resultante con amoniaco, teniendo lugar esta reacción con o sin catalizadores básicos, tales como sodioamida, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias así como otros catalizadores tales como aquellos que, de acuerdo con la literatura, favorecen la formación de carbonatos de alquileo, a temperaturas de 0 a 300°C y presiones de 1 a 300 atmósferas.
10. Como ya se conoce a partir de la literatura anterior, desde 1950 ha progresado enormemente la tecnología de la producción de urea por síntesis directa a partir de amoniaco y dióxido de carbono, pero no se ha podido salir del hecho de que la urea se forma por dos reacciones sucesivas de las cuales la primera, la formación del carbamato amónico, es exotérmica, mientras que la segunda, la descomposición del carbamato amónico a urea y agua, es endotérmica. La reacción es reversible y también a las presiones elevadas (hasta 300 atmósferas) y temperaturas elevadas (aproximadamente 200°C) en las cuales se opera, el grado de conversión por paso no es superior al 70 %. Solamente cuando se eleva la temperatura a 220°C, tal y como se practica en un proceso conocido, el rendimiento por paso (basado en el dióxido de carbono) llega a ser del 85-90 %. De cualquier modo, es necesario reciclar los componentes de reacción, a menos que se utilicen procesos de un solo paso, hoy en día generalmente abandonados. El reciclo impone la adopción de varios dispositivos ya que no se puede comprimir conjuntamente el amoniaco y dióxido de carbono sin la formación de carbamato amónico sólido.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Otra desventaja importante se debe a la formación de agua en la segunda etapa, lo cual implica operaciones, no solo

413658

- 3 -



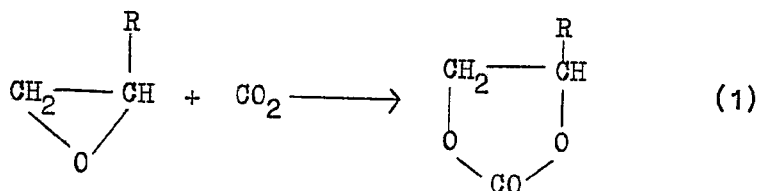
- a causa de que el agua ejerce una acción de masas contra la descomposición de carbamato, sino también debido a que contribuye a que la mezcla de reacción sea altamente corrosiva, de modo que en algunos procesos el reactor ha sido revestido con
5. titanio y en el proceso que opera a 220°C se ha llegado hasta utilizar un revestimiento de zirconio. En adición, se debe recuperar urea de soluciones acuosas a una concentración de aproximadamente 75 %, imponiendo ésto una cierta descomposición de urea a los reactantes originales y la degradación a biuret.
10. El hecho de que no exista ningún procedimiento totalmente satisfactorio, se comprueba por el hecho de que, aunque han sido abandonados unos cuantos procedimientos, existe todavía una mitad de procesos que compite en el mercado.
- La presente invención está basada en un ciclo del
15. cual está excluida la presencia de agua y en el que el dióxido de carbono y el amoniaco se reciclan por separado. De este modo, se evitan tanto la corrosión de la instalación como la degradación de la urea.
- Estas ventajas son obtenidas combinando la síntesis
20. de urea con la hidratación de óxido de alquileo a 1,2-alcandioles.
- Ya se sabe que el proceso utilizado casi exclusivamente para la producción de etilenglicol, por ejemplo, consiste en la hidratación de óxido de etileno. Esto se consigue haciendo reaccionar agua con óxido de etileno en presencia de
25. 0,5 % de ácido sulfúrico a 90-95°C, o sin catalizador, pero a 200-220°C y 14-22 atmósferas. Parece ser que el segundo procedimiento es en la actualidad el favorito, a pesar de las condiciones más severas de temperatura y presión, teniendo en cuenta
30. la naturaleza corrosiva del catalizador y las dificultades en-



- contradas en su separación. La reacción con agua no conduce nunca exclusivamente a monoetilenglicol, sino a una mezcla con etilenglicoles superiores. Puesto que la demanda hacia el monoetilenglicol es mucho más elevada que la demanda hacia los glicoles superiores, se limita su formación mediante el empleo de un elevado exceso de agua; pero incluso con una relación molecular de agua/óxido de etileno de 16/1, para 35 partes de monoetilenglicol se producen 4 partes de dietilenglicol y 1 parte de trietilenglicol. Hay que tener en cuenta que se debe evitar este elevado exceso de agua y que esta operación sería demasiado costosa en el caso de que no se combinase la producción de glicol con la producción de óxido de etileno al objeto de utilizar el calor generado en esta reacción para eliminar por evaporación el agua todavía presente en el glicol al final de la hidratación.

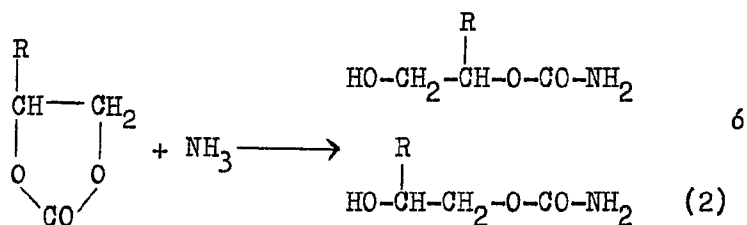
Con la presente invención se obtienen urea anhidra y monoetilenglicol y ningún glicol superior, utilizando el proceso más adelante descrito.

- A través de tres operaciones químicas, se obtiene la transformación de óxido de alquileo a glicol y, al mismo tiempo, de amoniaco y dióxido de carbono a urea. El dióxido de carbono y los óxidos de alquileo se convierten totalmente a 160-180°C y a 100 atmósferas aproximadamente, en presencia de sales de amonio o piridinio cuaternario, u otras sales, para formar carbamatos de alquileo, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

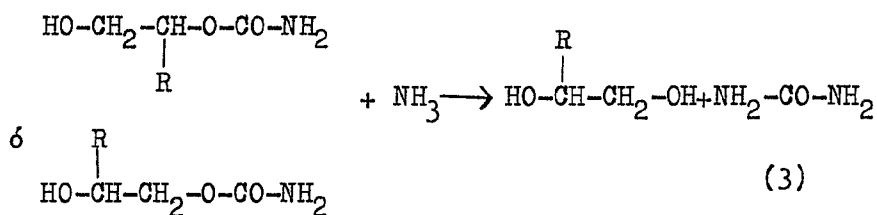




5. Los carbamatos resultantes reaccionan completamente con amoníaco a cualquier presión (1-200 atmósferas) a temperaturas de 0 a 100°C, con o sin catalizadores básicos (sodioamida, alcacoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias y también otros catalizadores tales como aquellos que, de acuerdo con la literatura, favorecen la formación de carbonatos de alquileo). La reacción puede ser esquematizada del siguiente modo:



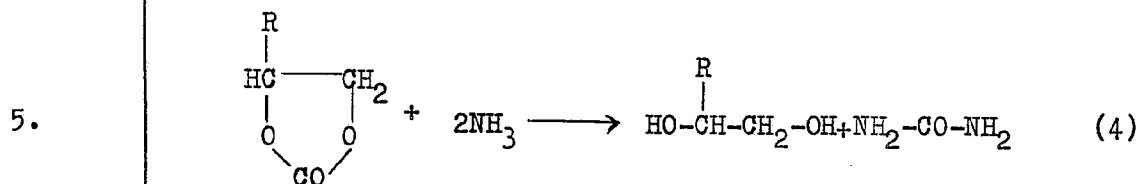
10. Los hidroxí-uretanos resultantes se convierten completamente, mediante amoníaco, a una presión de 1-300 atmósferas y a temperaturas de 50 a 300°C, con o sin catalizadores, en urea y glicoles:



15. Los catalizadores apropiados para esta etapa son los mismos catalizadores empleados en la etapa (2) y, además, los óxidos de metales del segundo grupo del Sistema Periódico de elementos. El óxido de magnesio, constituye un catalizador particularmente adecuado y preferido para esta etapa. El óxido de magnesio puede obtenerse adecuadamente descomponiendo carbonato de magnesio a una baja temperatura.
- 20.



Las reacciones (2) y (3) pueden realizarse al mismo tiempo, con amoniaco a cualquier presión (1-200 atmósferas), a temperaturas de 0 a 300°C y en presencia de los catalizadores usuales mencionados para las reacciones (2) y (3):



En este caso, sin embargo, puede formarse también carbamato amónico.

10. La separación de urea y glicol puede efectuarse sometiendo a destilación, a presión reducida, los productos de las reacciones (3) y (4) o, preferiblemente, tratando los productos de estas reacciones con un disolvente que disuelva selectivamente uno de dichos productos. Utilizando acetona, metil-etilcetona, metilisobutilcetona, la urea precipita, por ejemplo, a temperatura ambiente a partir de la mezcla de productos

15. de reacción, tras lo cual el precipitado se filtra y se lava, se añade el licor de lavado al filtrado, destilándose este último a presión atmosférica o reducida al objeto de recuperar la cetona y el glicol.

20. La invención se ilustrará a continuación por los siguientes ejemplos los cuales intentan clarificar la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

25. En un reactor se introduce 1 mol de óxido de etileno y se añaden 0,2 g de cloruro de decil-piridinio; a continuación, se introduce dióxido de carbono. El reactor se calienta a 160°C aproximadamente y después de 1 hora aproximadamente desde el

413658

- 7 -



- comienzo del calentamiento a una presión total de 90-100 atmósferas (CO_2 + óxido de etileno) se obtiene un mol de carbonato de etileno. El reactor se enfría, se ventila el CO_2 residual, se introduce amoníaco y se agita el reactor durante 1 hora. Se obtiene 1 mol de hidroxietil-uretano ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}_2$). El reactor se calienta ahora a 100°C , se agita entonces a esta temperatura, siendo la presión de amoníaco de 15 atmósferas, durante 2 horas, obteniéndose urea y etilenglicol. El amoníaco residual se ventila y, después de enfriar, se añade acetona al producto de reacción, se filtra la urea, y se destilan la acetona y a continuación el glicol. Rendimiento en urea: 95,7 %; rendimiento en glicol: 98 %.

EJEMPLO 2

- Se procede como en el ejemplo 1 pero hasta la formación del carbonato de etileno. A continuación, el carbonato de etileno se extrae y purifica por destilación a presión reducida y se vuelve a introducir en el reactor. Se añade entonces amoníaco y el reactor se calienta a 50°C durante 30 minutos agitándose al mismo tiempo, tras lo cual se obtiene 1 mol de 2-hidroxietil-uretano. La temperatura se eleva entonces a 150°C y, a esta temperatura, se agita el reactor durante 30 minutos, siendo la presión de amoníaco de 30 atmósferas. Rendimiento en urea: 95,4 %; rendimiento en glicol: 98 %.

EJEMPLO 3

- Se procede como en el ejemplo 2 hasta la segunda etapa. Se introducen entonces 0,4 g de sodioamida y amoníaco. El reactor se calienta a 50°C durante 30 minutos, a la vez que se agita, obteniéndose 1 mol de 2-hidroxietil-uretano. La temperatura se eleva entonces a 150°C y, a esta temperatura, se agita el reactor durante 12 minutos, siendo la presión de amoníaco



de 30 atmósferas. Rendimiento en urea: 95 %; rendimiento en glicol: 98 %.

EJEMPLO 4

5. Una cantidad de 2-hidroxietil-uretano, obtenido en la forma descrita en el ejemplo 2, se calienta en presencia de óxido de magnesio en forma pulverulenta, a una temperatura de 150°C, durante media hora, a la vez que se mantiene una presión de amoniaco de 20 atmósferas. Rendimiento en urea: 98,5 %; rendimiento en glicol: 98,5 %.

10. Se repite este procedimiento, con la excepción de que la temperatura de calentamiento fué de 170°C. Al cabo de 15 minutos, se obtuvo un rendimiento en urea del 98,6 % y en glicol del 98,6 %.

EJEMPLO 5

15. Se repite el ejemplo 2 hasta la segunda etapa. Se introduce entonces amoniaco y el reactor se calienta a 150°C y se mantiene a esta temperatura mientras se agita, durante 30 minutos, siendo la presión de amoniaco de 30 atmósferas. Rendimiento en urea: 51 %; rendimiento en glicol: 53 %.

EJEMPLO 6

20. Se introduce un mol de óxido de propileno en el reactor y se añaden 0,2 g de cloruro de decil-piridinio; a continuación, se introduce dióxido de carbono y el reactor se calienta a 160°C; Después de 1 hora desde el inicio del calentamiento, a una presión total de 90-100 atmósferas, (CO₂ + óxido de propileno), se obtiene 1 mol de carbonato de propileno. El reactor se enfría, se ventila el CO₂ residual, se introducen amoniaco y 0,4 g de sodioamida y se aplica calor para elevar y mantener la temperatura, durante 30 minutos, a 50°C, a la vez
25. que se agita el reactor. Se obtiene 1 mol de 2-hidroxipropil-
30.



- (y/o isopropil)-uretano ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-CO-NH}_2$ ó $\text{CH}_2\text{OH-CH(CH}_3\text{)-O-CO-NH}_2$). El reactor se calienta entonces a 150°C y se mantiene a esta temperatura, mientras se agita, durante 10 minutos, siendo la presión de amoniaco de 30 atmósferas. Rendimiento en urea: 95,4 %; rendimiento en glicol: 98 %.
5. Los ejemplos antes mencionados se refieren a un proceso discontinuo, pero debe entenderse que el alcance de protección de esta invención se extiende asimismo a los procedimientos continuos; a continuación, se describe una forma preferida de realización de un procedimiento continuo, cuya descripción representa un ejemplo sin tener ningún valor limitativo. El diseño adaptado para esta forma de operación, se ilustra en el diagrama adjunto.
10. La operación continua en la forma ilustrada, establece la preparación de carbonatos de alquileno en el reactor vertical I, en el cual el óxido de alquileno 2 y la solución catalítica en carbonato de alquileno 3 se introducen desde arriba, mientras que el dióxido de carbono 4, a la presión elegida, se introduce desde abajo. El reactor está equipado con medios 5 que permiten el calentamiento a la temperatura elegida al comienzo de la reacción, y medios 6 que permiten la eliminación del calor generado, una vez que la reacción ha comenzado; igualmente, el reactor está equipado con medios para asegurar un contacto íntimo entre las fases líquidas y gaseosas.
15. La velocidad de alimentación del óxido de alquileno 2 y la relación a la solución catalítica y la concentración de esta última, se regulan de tal modo que a la salida se haya consumido todo el óxido de alquileno, proporcionando también el exceso de dióxido de carbono alimentado al reactor.
20. A la salida del reactor, el producto se disminuye a
- 25.
- 30.



una presión interior, de modo que el dióxido de carbono disuelto se ventile 7 y, junto con el exceso que sale por la parte superior del reactor, se comprime 2 y se recicla. El líquido se envía a una columna de destilación 9, en donde se mantiene una presión suficientemente baja para que no se alcance la temperatura de descomposición del carbonato de alquileno. El carbonato de alquileno abandona la columna 9 por la parte superior, el catalizador, disuelto en una cierta cantidad de carbonato de alquileno que actúa como disolvente, sale por el fondo, y esta solución se recicla 3 al primer reactor I.

El carbonato de alquileno recogido por cabeza y condensado en 9a, excepto una pequeña cantidad que se refluye a través de 9b, se bombea 10 a la parte superior de un segundo reactor vertical 11, en donde fluye en contracorriente con amoníaco 12. El reactor 11 está equipado también con medios 11a y 11b similares a los del reactor I y las condiciones de temperatura y presión son tales que se asegura la conversión de carbonato a uretano, pero ninguna otra conversión a urea. Igualmente, aquí se utiliza un exceso del componente gaseoso, en este caso amoníaco, y la velocidad de alimentación de carbonato es tal que la conversión a uretano se completa cuando el producto abandona la parte inferior de la columna.

El amoníaco en exceso se recicla, al igual que el dióxido de carbono en la fase precedente y se alimenta uretano, sin ningún tratamiento ulterior, a un tercer reactor 13, equipado con medios 13a y 13b, similares a los del reactor I y 11, colocado también verticalmente, en donde el uretano que fluye desde la parte superior se encuentra, en contracorriente, con el amoníaco alimentado desde la parte inferior; en este tercer reactor 13, las condiciones son tales que se asegura la conver-

413658

- 11 -



si3n de uretano a urea y glicol.

Los productos condensados que abandonan este reactor son conducidos hacia abajo en 15, en donde se ventila el amoniacado para su reciclado, tras lo cual se enfrían. El producto aparece entonces como una mezcla heterogénea de urea sólida y glicol líquido, a la cual se añade una cantidad suficiente de una cetona 16 en 18a, para asegurar la precipitación de urea practicamente completa. La mezcla se alimenta a un filtro rotativo 17 y el sólido, es decir urea, se raspa del filtro y, después de la adición de más cetona 18 en 18b, se alimenta a un segundo filtro del cual se raspa y se seca, se añade el licor de lavado a la solución procedente del primer filtro 17 y el licor combinado se alimenta a una columna de destilación continua de platos 20 que separa la cetona como destilado del glicol como residuo. Este puede rectificarse en una última columna de destilación 21. El diseño que se ha descrito anteriormente se refiere a un proceso continuo en el cual no se utilizan catalizadores en las segunda y tercera etapas de reacción (reactores 11 y 13). Sin embargo, pueden utilizarse varios catalizadores en una o ambas de dichas etapas, o el mismo catalizador para ambas etapas.

Por ejemplo, si se utiliza un catalizador para las etapas segunda y tercera o solamente para la tercera, el catalizador se separará entonces del glicol mediante destilación o mediante otro medio y se reciclará (línea 22 en el diagrama).

N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su



- principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con el nº 49599A/72 de 13 de abril de 1972 y adición italiana presentada con fecha 11 de agosto de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UREA; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la producción de urea, a partir de dióxido de carbono y amoníaco; caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar dióxido de carbono con un óxido hidrocarbonado; y en una segunda etapa, separada, se hace reaccionar amoníaco con el producto de la primera etapa.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa se efectúa con un exceso de dióxido de carbono y la segunda con un exceso de amoníaco (cuyos excesos favorecen las dos etapas), tras lo cual se reciclan el dióxido de carbono y el amoníaco, por sí mismos, a la primera etapa y a la segunda etapa, respectivamente.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los dos átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno en exceso contenidos en la mezcla estequiométrica de dióxido de carbono y amoníaco con relación a la molécula de urea, son fijados por dicho óxido hidrocarbonado, de modo que no se forma agua libre y se obtiene urea en forma cristalina y no en solución acuosa.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho óxido hidrocarbonado es un óxido de alquileo, el cual en la primera etapa, en presencia
- 25.
- 30.

ME

413658

- 13 -



de un catalizador, reacciona con dióxido de carbono y se convierte a carbonato de alquileo, el cual en una segunda etapa se convierte en urea y alquilenglicol.

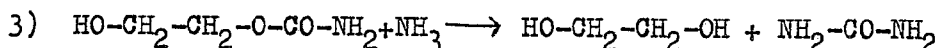
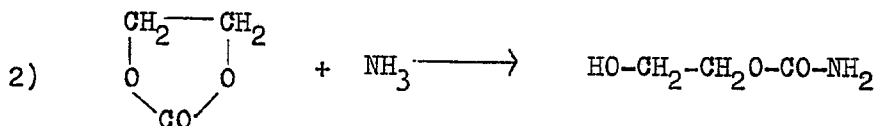
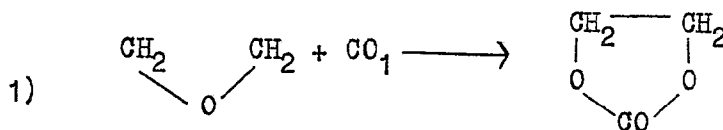
5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa, que establece la adición de dos moléculas de amoniaco, se divide en dos etapas sucesivas, produciendo la primera molécula de amoniaco un uretano y la segunda urea y glicol; por lo que las etapas son entonces tres.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque en la primera etapa se utilizan catalizadores y en las etapas sucesivas puede ser opcional el empleo de catalizadores, siendo generalmente estos últimos catalizadores básicos tales como sodioamida, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias así como otros catalizadores tales como aquellos que favorecen la formación de carbonatos de alquileo.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos catalizadores se utilizan en todas o en solo una de las etapas siguientes a la primera.
20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque en la tercera etapa se utiliza un catalizador sólido, tal como un óxido del segundo grupo, tal como óxido de magnesio.
25. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura y presión en cada una de las etapas, están comprendidas entre 0 y 300°C y entre 1 y 300 atmósferas, respectivamente.
30. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como óxido de alqui-

ME



413658

leno se elige óxido de etileno, siendo entonces las reacciones las siguientes:



- 5. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una vez obtenidas la urea y el glicol, se separan mediante destilación del glicol a presión reducida.
 - 10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la urea y el glicol se separan añadiendo un disolvente en el cual solamente es soluble una de dichas sustancias.
 - 15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza acetona u otra cetona como disolvente, que disuelve el glicol a la vez que se precipita la urea.
 - 20. 14.- Procedimiento para la producción de urea, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.
- Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

MCE

Madrid, 13 ABR. 1973
SELAS OF AMERICA (NEDERLAND) N. V.

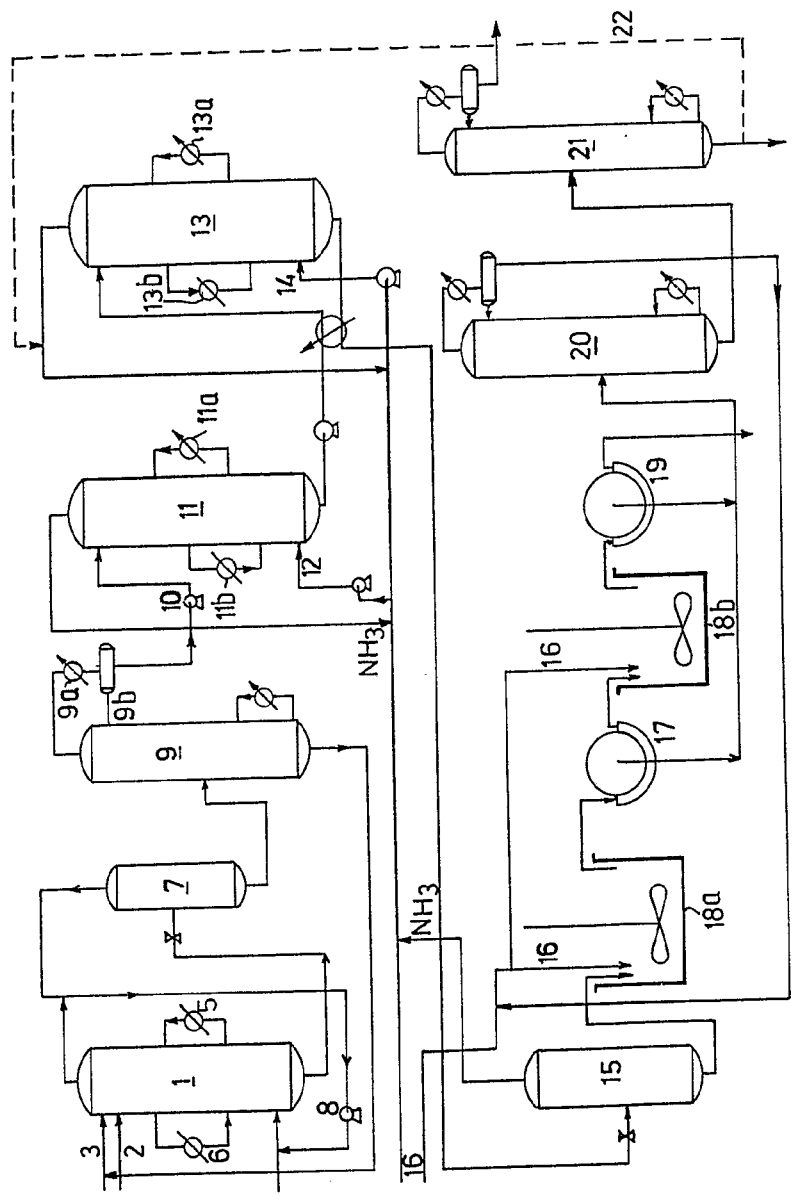
J. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. p. Firmador L. Goota Feroñades
[Signature]

413658

413658

-7 MARZO 1978

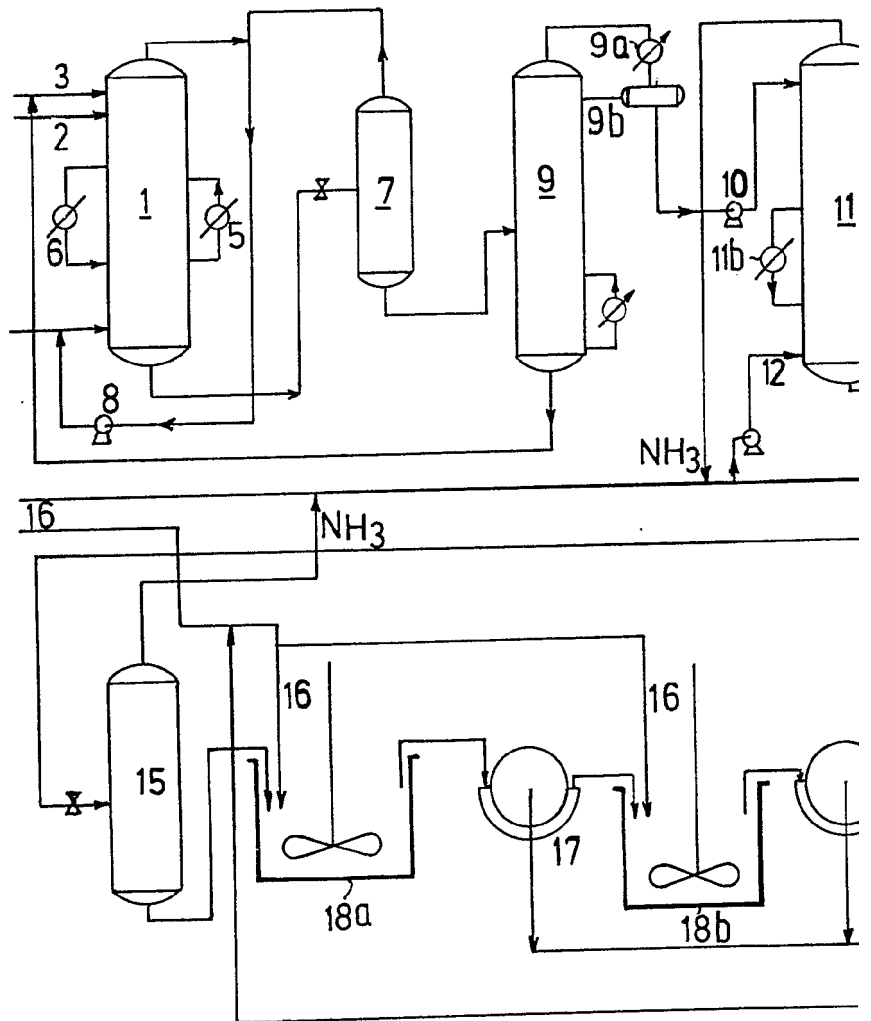
ESCALA-A
VALVULAS

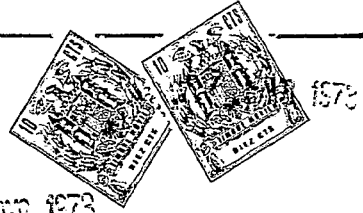


10 MARZO 1978

J. GOMEZ

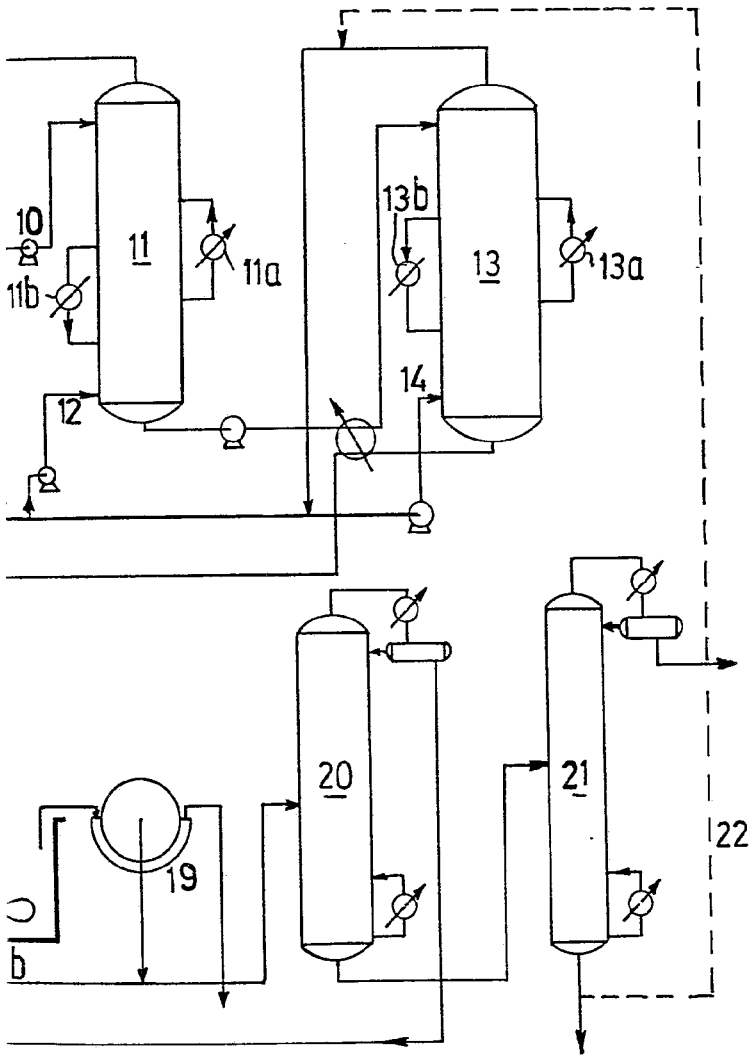
475058





- 7 MAYO 1973

413658



ESCALA
VARIABLE

- 7 MAYO 1973

INGENIERIA
E. GOMEZ AGUIRRE Y CIA. S.A.
Calle Elmadroal, Ciego de Avila, Cuba