

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

NUMERO 469448

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION 1978

(Cas "A.2414+A.2415+A.2421+A.2422")

PATENTE DE INVENCIÓN

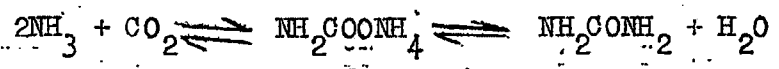
30 PRIORIDADES:		33 PAIS
31 NUMERO	32 FECHA	
23.213 A/77	5 Mayo 1977	Italia
23.214 A/77	5 Mayo 1977	Italia
23.710 A/77	18 Mayo 1977	Italia
23.711 A/77	18 Mayo 1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFC	
64 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"PROCEDIMIENTO DE DOBLE RECICLO ISOBARICO PERFECCIONADO, CON SU DISPOSITIVO DE REALIZACION, PARA LA SINTESIS DE UREA".		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Giorgio PAGANI.		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento mejorado, con un reciclado doble isobárico para la síntesis de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono, con la forma-

- 5. oión intermedia de carbamato amónico, según la ecuación:



siendo la primera reacción exotérmica, mientras que la otra es ligeramente endotérmica; como se sabe la conversión de

- 10. carbamato a urea no es cuantitativa y el carbamato residual se descompone, usualmente, en los compuestos de partida, NH_3 y CO_2 , que se reciclan a la síntesis, según distintos métodos que caracterizan el tipo del procedimiento.

Según la patente estadounidense nº 3.356.723,

- 15. se utiliza un pequeño exceso de NH_3 (relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ en los reactores, entre 2,5:1 y 3:1); la descomposición del carbamato y el desplazamiento del exceso de NH_3 del producto líquido a la fase gaseosa se lleva a cabo tratando el producto, a la presión de síntesis y en un intercamb-
- 20. biador de calor de capa delgada ("falling film stripper", según la terminología inglesa), por medio de un suministro de calor y por medio de una corriente de CO_2 como agente de separación ("stripping"). Esta patente previó también el reciclado inmediato a la síntesis de dicha fase gaseosa;
- 25. la igual presión en la síntesis y zonas de destilación ha sugerido definir el procedimiento como "procedimiento de reciclado total isobárico". Si bien ello representa un paso hacia delante en comparación con el arte anterior, este procedimiento tiene algunos inconvenientes. La can-

- tividad de gas de separación está en efecto limitada a la exigencia de CO_2 estequiométrica y por consiguiente está limitada la cantidad de sustancia que puede desplazarse de la fase líquida a la fase gaseosa, a menos que se lleve a cabo un vigoroso calentamiento, lo que no obstante implica un consumo excesivo de vapor a elevada presión. El exceso de NH_3 en la zona de síntesis debe por consiguiente mantenerse bajo cierto nivel y no puede ejercer toda la influencia beneficiosa conocida en el curso de la síntesis;
5. los rendimientos no son muy elevados (55 - 60%) y, por consiguiente, las cantidades de carbamato residual en la solución que abandona el reactor alcanzan niveles bastante elevados. Además de éste existen otros procedimientos basados en la separación (stripping) de NH_3 (véase por ejemplo la patente estadounidense 3.049.563 y patente italiana 684.929); estos procedimientos pueden operar según superiores relaciones molares $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ (3,5-3,8) y esto permitirá obtener mayores rendimientos de conversión (62-64%).

- La ventaja de un mayor rendimiento se anula no obstante por la mayor cantidad de NH_3 presente en la solución de urea que abandona el separador (22-25% de NH_3 y 5-6% de CO_2 en peso), lo que requiere una sección de recuperación de NH_3 excesivamente grande a bajas presiones, usualmente de 18-20 atm. Por consiguiente, estos procedimientos de separación (stripping), si bien ofrecen apreciables ventajas, debido a la descomposición de gran parte del carbamato residual a la presión de síntesis, no están exentos de inconvenientes vinculados a la elección del agente de destilación y al rendimiento de con-
- 20.
- 25.

versión relativamente bajo en el reactor.

Un objeto de este invento consiste en reducir la extensión de los inconvenientes antes citados; todavía otros objetos resultarán aún más evidentes a partir de la descripción que sigue.

En su forma mas amplia el invento consiste en un procedimiento de doble reciclo isobárico para la sintetización de urea, bajo formación intermedia de carbamato amoniacal, que comprende la reacción entre amoníaco y dióxido de carbono según elevadas relaciones de $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, un tratamiento térmico del producto de síntesis, sustancialmente a la misma presión que la síntesis y en presencia de un gas de separación, y dos reciclos isobáricos distintos de las substancias residuales y de las substancias en exceso, liberadas de dicho producto de síntesis; cuyo procedimiento se caracteriza porque:

- a) dicho tratamiento del producto de síntesis se lleva a cabo en dos etapas consecutivas que son isobáricas con respecto a la síntesis, en la primera de estas etapas dicho producto se calienta, con lo que se descompone sustancialmente todo el carbamato residual y los productos de descomposición se desplazan junto con parte del exceso de NH_3 , mientras que en la segunda etapa la parte restante del exceso de NH_3 se desplaza suministrando calor adicional o inyectando una corriente de CO_2 ;
- b) la fase gaseosa separada en la primera etapa se recicla inmediatamente a la síntesis y la fase gaseosa separada en la segunda etapa se somete a una conden-

sación y a una purga de gas residual antes de reciclarse también, en estado líquido, a la síntesis.

- La temperatura de síntesis debe oscilar entre 170° y 205°C, de preferencia entre 180° y 200°C; contra
5. mayor es la temperatura mas facil resulta la separación (stripping) sucesiva de los gases por medio de la corriente de CO₂ y menor el calor requerido para la separación. La presión de síntesis debe estar comprendida entre 100 y 250 kg/cm², de preferencia entre 180 y 225 kg/cm², siendo
 10. preferidas las presiones superiores en presencia de las temperaturas superiores. De conformidad con una modalidad particular, el amoníaco alimentado se precalienta y la corriente de CO₂, alimentada a la segunda etapa de tratamiento, está comprendida entre 10 y 100% de la exigencia de síntesis.
 15. De preferencia la gama debe estar comprendida entre 50 y 90%, alimentándose directamente la parte restante a la síntesis o a la primera separación.

- Evidentemente el procedimiento de conformidad con el invento puede modificarse por medio de algún otro
20. cambio nuevo y mejorado; por ejemplo, la síntesis de urea puede llevarse a cabo en dos zonas de reacción distintas, subsiguientes y superpuestas a la primera de las cuales, superpuesta a la segunda, se alimentan los dos recíolos isobáricos, con lo que se efectúa la deshidratación a urea
 25. de la mayor parte del carbamato, mientras que en la segunda zona, operando según relaciones de NH₃:CO₂ iguales o superiores a las de la zona precedente, se lleva a cabo el completado de la deshidratación, sustancialmente hasta alcanzar el nivel de equilibrio. Adicionalmente puede mo-

mejorarse, bajo ciertas condiciones operativas, la descomposición del carbamato en la primera etapa del tratamiento isobárico, mediante la inyección de cierta cantidad de amoníaco separador.

5. La relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ durante la síntesis debe oscilar, apropiadamente, entre 2,5 y 10, de preferencia entre 4 y 7.

Cuando la síntesis se lleva a cabo en dos zonas distintas (superpuestas), la relación debe ser, preferentemente, de 4 a 7 en la zona primera y superior y de 5 a 8 en la segunda: en este caso el tiempo de residencia de la mezcla de síntesis en la zona segunda e inferior debe estar comprendido entre 3 y 15 minutos, de preferencia entre 5 y 8.

15. El procedimiento, de conformidad con el invento, permite obtener una solución de urea casi libre de NH_3 y CO_2 residual, lo que hasta ahora solo ha sido posible con el costo de excesivos consumos de calor, cuando la relación $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ en el área de reacción es demasiado baja debido a bajos rendimientos y elevadas cantidades de carbamato que ha de descomponerse. Aún cuando el calor se recupere en parte en un condensador, la recuperación de calor se produce a una temperatura inferior, implicando por tanto una elevación de entropía.

25. Cuando se utilizan elevadas relaciones de $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ mejoran los rendimientos, pero resulta excesiva la cantidad de NH_3 residual en la solución de urea, lo que conduce a un aumento indeseable tanto del número como del volumen de los aparatos corriente abajo del ciclo isobárico.

- Constituye un mérito del presente invento el haber conciliado dos exigencias hasta ahora en contraste: por una parte la necesidad de obtener soluciones prácticamente exentas de reactivos residuales y por otra parte
5. la necesidad de utilizar elevadas relaciones $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ para obtener superiores rendimientos y un menor consumo de calor. Otra ventaja del invento consiste en la extrema facilidad de controlar los no infrecuentes trastornos térmicos, de naturaleza temporal y oscilante, descritos en la publicación de patente Holandesa 68/84-72. Proporcionando las corrientes procedentes de la primera y segunda etapa de separación es posible obtener un perfil óptimo de las tonalidades térmicas, que estabiliza el fenómeno temporal.

- Cuando la síntesis se lleva a cabo en dos zonas
15. distintas (superpuestas), el amoníaco precalentado alimentado a la zona inferior de la síntesis aumenta la relación $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, en dicha zona de reacción inferior, sobre el nivel de dicha relación en la zona superior precedente. Con el aumento de la relación $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ se eleva el nivel de
 20. deshidratación de carbamato debido al efecto deshidratante del amoníaco, que se combina con el agua reaccional y forma un poco de hidróxido amónico disociado (NH_4OH), promoviendo por tanto el completado de la síntesis. En general, el aumento de la relación $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ implica algunos aspectos
 25. negativos, tal como, por ejemplo, la necesidad de operar a presiones superiores y a temperaturas reducidas (una necesidad ligada al superior exceso de NH_3) y el mayor consumo de calor para el desplazamiento y reciclado de dicho mayor exceso de NH_3 . Cuando se desea superar estos

- inconvenientes, el valor óptimo de la relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ no debe exceder, según la opinión corriente, 5:1, sin embargo, la peticionaria ha descubierto que es posible aumentar adicionalmente, y con ventaja, dicha relación
5. aún por encima de 7:1 o mas, siempre que el aumento tenga lugar en la segunda e inferior de las dos zonas de síntesis. La presión parcial de amoníaco sobre la fase líquida, en la zona de síntesis inferior, puede ser mayor, con respecto a la zona superior, según una cantidad correspondiente a alrededor de la presión parcial de los gases inertes, mas la presión correspondiente a la columna de líquido sobreaconte; esto es lo que permite aumentar la relación molar de $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ aún hasta 7:1 o mas y por tanto el rendimiento de conversión del carbamato, un rendimiento que puede
 10. alcanzar valores muy elevados, por ejemplo del 80% y aún más. Evidentemente, el mayor exceso de amoníaco solubilizado en la fase líquida debe recuperarse en la primera de las dos etapas de separación y alimentarse luego a la zona de síntesis superior; puede obtenerse un valor intermedio
 15. de la relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, comprendido por ejemplo entre 5:1 y 8:1 alimentando parte del amoníaco precalentado a la zona superior y parte a la zona inferior.

El proceso mejorado de la peticionaria se ilustra también por medio cuatro dibujos, en los que:

25. - La figura 1 representa un equipo del procedimiento de conformidad con el invento;
- la figura 2 ilustra un cambio consistente en la división del espacio de síntesis en dos zonas de síntesis superpuestas;

- la figura 3 ilustra la adición en ocasiones útil de una inyección de amoníaco en la primera separación;

- la figura 4 es una alternativa de la figura 2, con la adición de una inyección de amoníaco a la primera separación.

5.

De conformidad con la figura 1 se sintetiza urea en un reactor cilíndrico vertical, equipado con cubetas de tamiz para mantener homogéneo el flujo axial, evitando por tanto una remezcla del líquido reaccional.

10.

El producto líquido intermedio fluye, debido a la gravedad, por el conducto (4), para pasar a un intercambiador de calor de haz de tubos verticales, con entrada por el fondo, calentado por medio de vapor (10), en donde se descompone casi por completo el carbamato residual; los

15.

gases de descomposición y una porción del exceso de NH_3 retrocede al reactor a través del conducto (3). La solución (6) que fluye del tanque separador de gas-líquido (17), conectado a la cabeza del intercambiador, pasa a un segundo intercambiador, un separador de película en cascada, ca-

20.

lentado con vapor (11); en este segundo intercambiador, el 75% del CO_2 requerido, precalentado separa casi todo el NH_3 residual y la solución que fluye del fondo pasa, a través del conducto (7), a ulteriores y usuales etapas de proceso.

25.

La corriente gaseosa (9) que abandona la cabeza del segundo separador fluye en un condensador junto con los gases (13) procedentes de la cabeza del reactor y con una solución (8) procedente de etapas de elaboración sucesivas; el calor de condensación permite la pro-

ducción de vapor (12).

Los gases residuales se purgan del condensador a través del conducto (14), mientras que la solución que ha de reciclarse al reactor abandona debido a la gravedad - el condensador a través del conducto (5).

El NH_3 precalentado y alimentado se conduce al reactor a través del conducto (1). A través del conducto (1), ramificado del tubo colector (16), se alimenta directamente al reactor el 25% restante del CO_2 requerido, sin precalentamiento.

Evidentemente el primer separador puede ser alternativamente del tipo de película en cascada, como se indica por ejemplo en las figuras 3 y 4. Las figuras restantes (2, 3 y 4) se explican por sí mismas y se describen exhaustivamente en los ejemplos 3, 8 y 10.

El invento, además de referirse a un procedimiento, se refiere también a un aparato particular para llevarlo a cabo; con referencia a la figura 1 dicho aparato comprende:

20. a) un reactor cilíndrico y vertical equipado con dispositivos para la entrada, a través del conducto (1), de una corriente de alimentación, con otra tobera de entrada opcional conectada con el conducto (15) en el fondo del reactor, con una tobera de reciclo de líquido conectada con el conducto (5) en el fondo del reactor, con una tobera de reciclo gaseoso conectada con el conducto (3) en la base del reactor, con una tobera de purga conectada con un conducto (13) en la cabeza del reactor y con un tubo de descenso de rebo-

- sadero que conecta la cabeza del reactor con el separador (b) expuesto a continuación;
- b) un primer separador, constituido por un intercambiador de haz de tubos vertical con entrada por el fondo, conectado con un tanque separador (17), en donde tiene lugar la separación de una fase gaseosa de la fase líquida;
 - 5. c) un segundo separador, constituido por un segundo intercambiador de calor, equipado con una tobera para la entrada del agente separador, conectada con un conducto (2) y dispuesta en la parte inferior del aparato, siendo dicho segundo separador, de preferencia, un intercambiador de calor de película en cascada de haz de tubos;
 - 10. d) un condensador para los gases que fluyen del segundo separador.
 - 15.

Cuando la síntesis se lleva a cabo en dos zonas diferentes, el reactor expuesto en a) debe subdividirse, según la figura 2, en dos secciones superpuestas y debe proporcionar

- 20. proporcionarse con medios apropiados para la admisión alternativa o simultánea en las dos secciones, a través de los conductos (1) y/o (19), de una corriente de alimentación procedente del tubo colector (20), con otra tobera de admisión conectada al conducto (15) del fondo de la sección superior, con una tobera de reciclaje de líquido conectada al conducto (5) del fondo de la sección superior, con una tobera de reciclaje gaseoso conectada al conducto (3) en el fondo de la sección superior, con una tobera de purga conectada al conducto (13) en la cabeza de la sección su-
- 25.

perior, con una tobera de salida para el producto conectada al conducto (4) en la cabeza de la sección inferior y con un tubo de descenso de rebosadero (18) que conecta, directamente, la cabeza de la sección superior con el fondo de la sección inferior.

Evidentemente, en este aparato pueden introducirse algunas variantes. Son de citar, por ejemplo, el empleo de intercambiadores de calor de capa delgada tanto para el condensador como para el primer separador y el empleo de un intercambiador de calor de haz de tubos vertical (con entrada por el fondo) para el segundo separador; además, si se desea, las dos secciones del reactor pueden estar constituidas por dos reactores independientes, siempre que uno esté superpuesto al otro. El empleo de un reactor con dos secciones sobreyacentes, de conformidad con el invento, permite evitar los voluminosos y molestos andamiajes usualmente requeridos para la superelevación de los reactores con respecto al equipo sucesivo para el tratamiento del ofluente procedente de la síntesis.

En caso de que se prevea una inyección de amoníaco para el primer separador, este separador debe presentar obviamente, de conformidad con las figuras 3 y 4, una tobera adicional, en la porción inferior, conectada al conducto (21),

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el invento sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

Los datos que siguen se refieren a una instalación que tiene una capacidad de rendimiento de 350

t/d de urea. De conformidad con la figura 1 se sintetiza urea a 200 kg/cm^2 y a 190°C en un reactor cilíndrico vertical, equipado con cubetas de tamiz aptas para mantener homogéneo el flujo axial, evitando por tanto un remezclado

5. del líquido de reacción; la relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ en el reactor es de alrededor de 5 y la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ es de alrededor de 0,5. Se obtuvo un rendimiento global del 75%. El producto líquido intermedio fluye debido a la gravedad, a través del conducto (4), en un intercambiador de calor de haz de tubos vertical, con entrada por el fondo, calentado por vapor (10) hasta 210°C , en donde el carbamato residual se descompone casi por completo. Los gases de descomposición y una porción del exceso de NH_3 se reciclan al reactor a través del conducto (3). La solución

10. (6) que fluye del tanque separador de gas-líquido (17), conectado a la cabeza del intercambiador, pasa a un segundo intercambiador, un separador de película en cascada, calentado con vapor (11); en este segundo intercambiador, el 75% del CO_2 requerido, precalentado a 200°C , separa

15. casi todo el NH_3 residual y la solución que fluye del fondo pasa, a través del conducto (7), a ulteriores y usuales etapas de elaboración. En el segundo separador la temperatura en la cabeza es de alrededor de 210°C y la presión de alrededor de 200 kg/cm^2 . La corriente gaseosa (9) que

20. abandona la cabeza del segundo separador fluye en un condensador junto con los gases (13) procedentes de la cabeza del reactor y con una solución (8) procedente de etapas de elaboración sucesivas; el calor de condensación permite la producción de vapor (12).

Los gases residuales que contienen sustancias inertes (por ejemplo nitrógeno) se purgan del condensador a través del conducto (14), mientras que la solución que ha de reciclarse al reactor abandona - debido a la gravedad

5. - el condensador a 170°C a través del conducto (5).

El NH_3 precalentado y alimentado se conduce al reactor a través del conducto (1). A través del conducto (15), ramificado del tubo colector (16), se alimenta directamente sin precalentamiento al reactor el 25% restante

10. del CO_2 requerido. El reactor se alimenta con:

- 7,878 kg de amoníaco precalentado a 140°C, a través del conducto (1),

- 22,093 kg de solución de carbamato a 170°C, a través del conducto (5), que tiene la composición siguiente:

15. NH_3 46,31% en peso

CO_2 43,28% en peso

H_2O 10,41% en peso

- 11.607 kg de vapores a 200°C, a través del conducto (3), que tienen la composición siguiente:

20. NH_3 78,69% en peso

CO_2 16,24% en peso

H_2O 4,64% en peso

inertes 0,43% en peso

- 2.570 kg de CO_2 a 100°C, a través del conducto (15).

25. A través del conducto (4), abandonan el reactor

43.609 kg de solución de urea a 190°C, que tiene la composición que se expone a continuación:

NH_3 42,98% en peso

CO_2 8,00% en peso

H₂O 16,29% en peso
urea 32,69% en peso
inertes 0,04% en peso

A través del conducto (6) fluyen del primer separador 32,035 kg de solución de urea a 210°C que tiene la composición que se expone a continuación:

NH₃ 30,00% en peso
CO₂ 5,00% en peso
H₂O 20,50% en peso
10. urea 44,50% en peso

Además de la solución de urea, 7.888 kg de CO₂ entran en el segundo separador a través del conducto (2) mientras que a través del conducto (7) salen 23,042 kg de solución de urea, a 210°C, que tiene la composición que se expone a continuación:

15. NH₃ 5,97% en peso
CO₂ 4,97% en peso
H₂O 27,20% en peso
urea 61,86% en peso

20. así como, a través del conducto (9), 16.879 kg de vapores a 210°C que tienen la composición siguiente:

NH₃ 48,79% en peso
CO₂ 49,10% en peso
H₂O 1,78% en peso
25. inertes 0,33% en peso

La exigencia de calor de los separadores se satisface suministrándoles, a través del conducto (10) 5.700 kg y, a través del conducto (11), 2.800 kg de vapor saturado a 20 kg/cm² abs. (11.800 kg de vapor de 6

kg/cm² abs. se generan en el condensador de carbamato).

EJEMPLO 2.

Se repitió el ejemplo 1 utilizando, como primer separador, un intercambiador de capa delgada de haz de tubos vertical; se obtienen resultados análogos a los del ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

Los datos que siguen se refieren a una planta que tiene una capacidad de rendimiento de 240 t/día de urea.

10. De conformidad con la figura 2, se sintetiza urea a 200 kg/cm² y 190°C, en un reactor cilíndrico vertical subdividido en dos secciones sobroyacentes equipadas con cubetas de tamiz que tienen un flujo axial establecimiento homogéneo, evitando la remezcla del líquido de reacción.
15. La relación molar NH₃:CO₂ en la sección superior del reactor es de alrededor de 5 mientras que la relación molar H₂O:CO₂ se mantiene alrededor de 0,5. El rendimiento global es del 78%. El producto líquido intermedio fluye por gravedad en la sección de reactor subyacente a través del
20. conducto (18), y a partir de esta sección pasa luego, a través del conducto (4), a un intercambiador de calor a través de una admisión del fondo, calentándose este intercambiador de calor con vapor (10) hasta 210°C, con lo que se descompone casi por completo el carbamato residual;
25. los gases de descomposición y parte del exceso de NH₃ fluye de nuevo en el reactor a través del conducto (3). La solución (6), que fluye por el fondo del separador (17), entra en un segundo intercambiador de calor (capa delgada), calentado por vapor (11). En este segundo intercambiador

el 80% del CO_2 requerido, precalentado hasta 200°C , separa casi todo el NH_3 residual, mientras que la solución procedente del fondo fluye a través del conducto (7) hacia ul-

5. teriores y usuales etapas del proceso. En el segundo intercambiador de calor existe una temperatura máxima de alrededor de 210°C y una presión de alrededor de 200 kg/cm^2 .

- La corriente gaseosa que abandona la cabeza del segundo intercambiador fluye en un condensador junto con los gases (13) procedentes de la cabeza del reactor y con una solución (8) procedente de las etapas sucesivas del producto; el calor de condensación permite la producción de vapor (12). Mientras que la purga de los gases residuales del condensador abandona éste a través del conducto (14), la solución que ha de reciclarse al reactor abandona el condensador por gravedad a 170°C a través del conducto (5). Se precalienta el NH_3 requerido y luego se alimenta al reactor a través del conducto (1) procedente del tubo colector (20); el 20% restante del CO_2 requerido se alimenta directamente, sin precalentamiento, al reactor a través del conducto (15) que parte del tubo colector (16). El reactor se alimenta con:

- 5670 kg de amoníaco precalentado a 140°C , a través del conducto (1);
 - 15330 kg de solución de carbamato a 170°C , a través del conducto (5), mostrando la composición siguiente:
- | | |
|----------------------|---------------|
| NH_3 | 44,1% en peso |
| CO_2 | 45,3% en peso |
| H_2O | 10,6% en peso |
- 7110 kg de vapores a 200°C , a través del conducto (3),

mostrando la composición siguiente:

NH_3 80,5% en peso

CO_2 13,3% en peso

H_2O 6,2% en peso

5. - 1500 kg de CO_2 a 100°C , a través del conducto (15).

Del reactor, a través del conducto (4) salen 29610 kg de solución de urea a 190°C , que tiene la composición siguiente

NH_3 42,4% en peso

10. CO_2 6,9% en peso

H_2O 17,1% en peso

urea 33,8% en peso

Del primer separador salen a 210°C , a través del conducto (6), 22500 kg de solución de urea que tiene la

15. composición siguiente:

NH_3 30% en peso

CO_2 5% en peso

H_2O 20,5% en peso

urea 44,5% en peso

20. En el segundo separador fluyen, además de la solución de urea, 5830 kg de CO_2 a través del conducto (2) mientras que a través del conducto (7) salen 16080 kg de solución de urea a 200°C , que tiene la composición siguiente:

25. NH_3 6,0% en peso

CO_2 5,0% en peso

H_2O 26,8% en peso

urea 62,2% en peso

mientras que 12,250 kg de vapores a 200°C salen por el

conducto (9), mostrando la composición siguiente:

NH_3 47,2% en peso

CO_2 50,1% en peso

H_2O 2,7% en peso

5. La exigencia de calor de los separadores se satisface enviando 3400 kg, a través del conducto (10), y 1900 kg, a través del conducto (11), de vapor saturado a 20 kg/cm² (absolutos).

En el condensador de carbamato se producen 9000 kg de vapor a 6 kg/cm² (absolutos).

EJEMPLO 4.

- Se repitió el ejemplo utilizando como primer separador un intercambiador de capa delgada como el utilizado para la segunda etapa de separación; de este modo se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo 3, que fueron del todo satisfactorios.

EJEMPLO 5.

- Se repitió el ejemplo 3, alimentando todo el NH_3 precalentado (a 170°C) a la base de la sección inferior del reactor, a través del conducto (19) procedente del tubo colector (20); de este modo fue posible obtener una relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ en dicha sección (inferior) de 7:1, obteniéndose con ello un rendimiento de conversión del 80%.

25. EJEMPLO 6.

Se repitió el ejemplo 5 utilizando como primer separador un intercambiador de calor de capa delgada de haz de tubos vertical que tiene una tobera (para la entrada del efluente procedente del reactor)

acoplada en la cabeza del intercambiador de calor y una tobera para la salida del producto, conectada al conducto (6), en la porción inferior del intercambiador de calor; de este modo se obtuvieron resultados análogos a los del ejemplo 5.

EJEMPLO 7.

Se repitió el ejemplo 4 enviando el 45% de amoníaco precalentado alimentado (a 170°C) a la base de la sección de reacción inferior, mientras que la parte restante se condujo (a 140°C) a la base de la sección superior; de este modo se obtuvieron resultados que fueron intermedios entre los resultados del ejemplo 4 y los resultados del ejemplo 6.

EJEMPLO 8.

Los datos que siguen se refieren a una planta que tiene una capacidad de rendimiento de 350 t/d de urea. Según la figura 3 se sintetiza urea a 200kg/cm² y a 190°C en un reactor cilíndrico vertical, provisto con cubetas de tamiz que mantienen homogénea el flujo axil, evitándose de este modo una remezcla del líquido de reacción; la relación molar NH₃:CO₂ en el reactor es de alrededor de 5 y la relación molar H₂O:CO₂ es de alrededor de 0,5. El producto líquido intermedio fluye, debido a la gravedad, a través del conducto (4) en un intercambiador de calor de haz de tubos vertical, calentado por vapor (10) hasta 210°C, con lo que el carbamato residual se descompone casi por completo, con la ayuda de una corriente de amoníaco (21) precalentado a 200°C, igual al 50% de la necesidad estequiométrica. Los

- gases de descomposición y una porción del exceso de NH_3 se reciclan de nuevo al reactor a través del conducto (3). La solución (6) que sale del intercambiador, pasa a un segundo intercambiador, un separador de películas en cascada, calentado con vapor (11); en este segundo intercambiador, el 75% del CO_2 requerido, precalentado a 200°C , separa casi todo el NH_3 residual y la solución que sale del fondo pasa, a través del conducto (7), a ulteriores y usuales etapas de proceso. En el segundo separador la temperatura en la cabeza es de alrededor de 210°C y la presión de alrededor de 200 kg/cm^2 . La corriente gaseosa (9) que abandona la cabeza del segundo separador fluye en un condensador junto con los gases (13) procedentes de la cabeza del reactor y con una solución (8) procedentes de etapas de proceso sucesivas; el calor de condensación permite la producción de vapor (12). Los gases residuales se purgan del condensador a través del conducto (14), mientras que la solución que ha de reciclarse al reactor abandona - por gravedad - el condensador a 170°C a través del conducto (5).

- La porción restante del 50% del NH_3 alimentado, precalentado a 140°C , se conduce al reactor a través del conducto (1); a través del conducto (15), ramificado del tubo colector (16), el 25% restante del CO_2 requerido se alimenta directamente, sin precalentamiento, al reactor. El reactor se alimenta con:
- 3.939 kg de amoníaco precalentado a 140°C , a través del conducto (1);

- 24.778 kg de solución de carbamato a 170°C, a través del conducto (5), que tiene la composición siguiente:

	NH ₃	51,7% en peso
	CO ₂	39,0% en peso
5.	H ₂ O	9,3% en peso

- 13.008 kg de vapores a 210°C, a través del conducto (3), que tienen la composición siguiente:

	NH ₃	81,3% en peso
	CO ₂	14,5% en peso
10.	H ₂ O	4,2% en peso

- 2.537 kg de CO₂ a 100°C, a través del conducto (15).

A través del conducto (4), salen del reactor

43.593 kg de solución de urea a 190°C que tiene la composición expuesta a continuación:

15.	NH ₃	43,0% en peso
	CO ₂	8,0% en peso
	H ₂ O	16,3% en peso
	urea	32,7% en peso

A través del conducto (21), una corriente de

20. 3.939 kg de amoníaco precalentado a 200°C entra en el primer separador, del que, a través del conducto (6), salen 34.523 kg de solución de urea de la composición siguiente:

	NH ₃	35,0% en peso
25.	CO ₂	4,6% en peso
	H ₂ O	19,0% en peso
	urea	41,4% en peso

Además de la solución de urea entran en el segundo separador, a través del conducto (2), 7,847 kg

de CO_2 , mientras que a través del conducto (7), salen, a 210°C , 23,043 kg de solución de urea con la composición expuesta a continuación:

5. NH_3 6,0% en peso
 CO_2 5,0% en peso
 H_2O 27,1% en peso
urea 61,9% en peso

asi como, a través del conducto (9), 19,328 kg de vapores a 210°C con la composición siguiente:

10. NH_3 55,7% en peso
 CO_2 42,7% en peso
 H_2O 1,6% en peso

La exigencia de calor de los separadores se satisface enviándoles a través del conducto (10), 6.300 kg y, a través del conducto (11), 2.600 kg de vapor saturado a 20 kg/cm^2 abs. (12.000 kg de vapor a 6 kg/cm^2 abs. se generan en el condensador de carbamato). El rendimiento de conversión general es comparable al del ejemplo 1.

EJEMPLO 9

20. Se repitió el ejemplo alimentando 100% del CO_2 requerido al segundo separador; se obtuvieron resultados análogos a los del ejemplo 8.

EJEMPLO 10.

25. Los datos que siguen se refieren a una planta que tiene un rendimiento de 240 t/día de urea. Según la figura 4 se sintetiza la urea a 200 kg/cm^2 y a 190°C en un reactor cilíndrico vertical subdividido en dos secciones superpuestas equipadas con cubotas de tamiz que mantienen un flujo axial homogéneo, evitando la romozela del líquido de reac-

ción. La relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ en la sección superior del reactor es de alrededor de 5, mientras que la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ es de alrededor de 0,5. El producto líquido intermedio fluye por gravedad en la sección subyacente a través del conducto (18) y de aquí pasa, a través del conducto (4), y después de un tiempo de residencia de alrededor de 6 minutos, en un intercambiador de calor de haz de tubos de capa delgada vertical, calentando con vapor hasta 210°C , en donde se descompone casi totalmente el carbamato residual, también con la ayuda de corriente de amoníaco (21), precalentada a 180°C , igual a alrededor del 50% de la exigencia estequiométrica. Los gases de descomposición y parte del exceso de NH_3 fluyen de nuevo al reactor a través del conducto (3). La solución (6) que fluye al exterior a través del fondo del intercambiador de calor pasa a un segundo intercambiador de calor, asimismo del tipo de capa delgada, calentando con vapor (11); en este segundo intercambiador de calor alrededor del 80% de la exigencia de CO_2 , precalentando a 200°C , separa casi todo el NH_3 residual y la solución que sale del fondo pasa a través del conducto (7) hacia ulteriores y usuales etapas del proceso. En el segundo intercambiador de calor existe una temperatura máxima de alrededor de 210°C y una presión de alrededor de 200 kg/cm^2 .

5. La corriente gaseosa (9) que abandona la cabeza del segundo intercambiador de calor pasa a un condensador junto con gases de purga (13) procedentes de la cabeza del reactor y con una solución (8) procedente de etapas ulteriores del proceso. El calor de condensación permite la produ-

10.

15.

20.

25.

- ción de vapor (12). Los gases residuales se purgan a través del conducto (14) mientras que la solución, que ha de reciclarse de nuevo al reactor, abandona el condensador por gravedad a 170°C, a través del conducto (5). La totalidad de la parte restante del NH_3 alimentado y precalentado a 140°C se envía al reactor a través del conducto (1); por medio del conducto (15), que se deriva del tubo colector (16), el 20% residual del CO_2 requerido se alimenta directamente al reactor sin ningún precalentamiento. El reactor se alimenta con:
- 3,000 kg de amoníaco precalentado a 140°C, a través del conducto (1);
 - 16,210 kg de solución de carbamato a 170°C, a través del conducto (5), que tiene la composición siguiente:
- 15.
- | | |
|----------------------|---------------|
| NH_3 | 47,8% on peso |
| CO_2 | 42,1% on peso |
| H_2O | 10,1% on peso |
- 8.900 kg de vapores a 200°C, a través del conducto (3), de la composición siguiente:
- 20.
- | | |
|----------------------|---------------|
| NH_3 | 83,2% on peso |
| CO_2 | 11,9% on peso |
| H_2O | 4,9% on peso |
- 1,500 kg de CO_2 a 100°C, a través del conducto (15).
- Del reactor, a través del conducto (4), salen
25. 29,610 kg de solución de urea a 190°C, mostrando la composición siguiente:
- | | |
|----------------------|---------------|
| NH_3 | 42,2% on peso |
| CO_2 | 6,9% on peso |
| H_2O | 17,1% on peso |

urea 33,8% en peso

Una corriente de 2,670 kg de amoníaco, precalentado a 180°C entra a través del conducto (21) en el primer separador del que salen a través del conducto (6),

5. 23,380 kg de solución de urea que muestra la composición siguiente:

NH_3 32,1% en peso

CO_2 4,3% en peso

H_2O 20,8% en peso

10. urea 42,8% en peso

Además de la solución de urea, en el segundo separador entran 5,830 kg de CO_2 que fluyen a través del conducto (2), mientras que del mismo separador salen a 200°C, a través del conducto (7), 16,080 kg de solución

15. de urea mostrando la composición siguiente:

NH_3 6,0% en peso

CO_2 5,0% en peso

H_2O 26,8% en peso

urea 62,2% en peso

20. y 13,130 kg de vapores a 200°C, a través del conducto (9), mostrando la composición siguiente:

NH_3 51,7% en peso

CH_2 45,6% en peso

H_2O 2,3% en peso

25. Las exigencias de calor de los separadores se satisfacen enviando 3,600 kg a través del conducto (10) y 2,000 kg a través del conducto (11), respectivamente, de vapor saturado a 20 kg/cm² (absolutos); en el condensador de carbamato se producen 9,200 kg de vapor a 6

kg/cm² (absolutos). El rendimiento global de conversión en el reactor es de alrededor del 78%.

EJEMPLO 11.

5. Se repitió el ejemplo 10 alimentando 100% del CO₂ en el segundo separador; se obtuvieron casi los mismos resultados que con el ejemplo 10.

EJEMPLO 12.

10. Se repitió el ejemplo 10 alimentando 50% del NH₃ alimentado y precalentado a 170°C a la base de la sección inferior del reactor, a través del conducto (19); de este modo fue posible obtener una relación molar NH₃:CO₂ en dicha sección inferior igual a 7:1, obteniéndose así un rendimiento de alrededor del 80%.

EJEMPLO 13.

15. Se repitió el ejemplo 10 enviando 25% del amoníaco alimentado y precalentado a 170°C a la base de la sección inferior del reactor y la misma cantidad de amoníaco precalentado a 140°C a la base de la sección superior; de este modo se obtuvieron resultados intermedios entre los resultados del ejemplo 10 y los resultados del ejemplo 12.

= . . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento de doble reciclo isobárico perfeccionado con su dispositivo de realización para la síntesis de urea, esencialmente bajo formación interme-

diaria de carbamato amoniacal, que comprende la reacción entre amoníaco y dióxido de carbono según elevadas relaciones de $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, un tratamiento térmico del producto de síntesis, sustancialmente a la misma presión que la síntesis y en presencia de un gas de separación, y dos reciclbs isobáricos distintos de las sustancias residuales y de las sustancias en exceso, liberadas de dicho producto de síntesis; caracterizado porque en su realización comprende:

10. a) llevar a cabo dicho tratamiento del producto de síntesis en dos etapas consecutivas que son isobáricas con respecto a la síntesis, en la primera de estas etapas dicho producto se calienta, con lo que se descompone sustancialmente todo el carbamato residual y los productos de descomposición se desplazan junto con parte del exceso de NH_3 , mientras que en la segunda etapa la parte restante del exceso de NH_3 se desplaza suministrando calor adicional o inyectando una corriente de CO_2 ; y
15. b) reciclar inmediatamente la fase gaseosa separada de la primera etapa, a la síntesis y someter la fase gaseosa separada en la segunda etapa, a una condensación y a una purga de gas residual, antes de reciclarse también en estado líquido, a la síntesis;
20. b) reciclar inmediatamente la fase gaseosa separada de la primera etapa, a la síntesis y someter la fase gaseosa separada en la segunda etapa, a una condensación y a una purga de gas residual, antes de reciclarse también en estado líquido, a la síntesis;

25. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de síntesis está comprendida entre 170° y 205°C , de preferencia entre 180° y 200°C .

3. Procedimiento, de conformidad con la reivin-

dicación 1, caracterizado porque la presión de síntesis está comprendida entre 100 y 250 kg/cm², de preferencia entre 180 y 225 kg/cm².

4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el amoníaco alimentado se precalienta y la corriente de CO₂, alimentada a la segunda etapa de tratamiento, está comprendida entre 10 y 100% de la exigencia de síntesis.

5. Procedimiento mejorado, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado en que la corriente de CO₂, alimentada a la segunda etapa de tratamiento (segunda separación), está comprendida entre 50 y 90% de la exigencia de síntesis, alimentándose directamente la parte restante a la síntesis o a la primera etapa de tratamiento (primera separación).

6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la síntesis de urea se lleva a cabo en dos zonas subsiguientes y superpuestas diferentes, a la primera de las cuales, sobre la segunda, se alimentan los dos reciclos isobáricos, con lo que se efectúa la deshidratación a urea de la mayor parte del carbamato, mientras que en la segunda zona, que opera según relaciones NH₃:CO₂ iguales o superiores a las de la zona precedente, se lleva a cabo el completado de la deshidratación, sustancialmente hasta alcanzar el nivel de equilibrio.

7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque durante la separación del exceso de NH₃ en la primera etapa del tratamiento isobárico se inyecta cierta cantidad de amoníaco en la solu-

ción que ha de separarse.

5. 8. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ durante la síntesis está comprendida entre 2,5 y 10, de preferencia entre 4 y 7.

10. 9. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 6 y 8, caracterizado porque la síntesis se lleva a cabo en dos zonas diferentes (superpuestas) y porque dicha relación está comprendida entre 4 y 7 en la zona primera y superior y entre 5 y 8 en la segunda zona.

15. 10. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el exceso de amoníaco solubilizado en la fase líquida se recupera en la primera de las dos etapas de separación y luego se alimenta a la zona de síntesis superior, obteniéndose un valor intermedio de la relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, comprendido entre 5:1 y 8:1, alimentando parte del amoníaco precalentado a la zona superior y parte a la inferior.

20. 11. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque la temperatura del NH_3 alimentado a la zona inferior es mayor con respecto a la zona superior.

25. 12. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que el dispositivo para su realización comprende:

a) un reactor cilíndrico y vertical equipado con dispositivos para la entrada, a través del conducto (1), de una corriente de alimentación, con otra tobera de entrada opcional conectada con el conducto (15) en el fondo del

- reactor, con una tobera de rocicelo de líquido conectada con el conducto (5) en el fondo del reactor, con una tobera de rocicelo gaseoso conectada con el conducto (3) en la base del reactor, con una tobera de purga con un conducto (13) en la cabeza del reactor y con un tubo de descenso de rebosadero que conecta la cabeza del reactor con el separador (b) expuesto a continuación;
5. b) un primer separador, constituido por un intercambiador de calor de haz de tubos vertical con entrada por el fondo, conectado con un tanque separador (17), en donde se produce la separación de una fase gaseosa de la fase líquida;
10. c) un segundo separador, constituido por un segundo intercambiador de calor, equipado con una tobera para la entrada del agente separador, conectado con un conducto (2) y dispuesto en la parte inferior del aparato, siendo dicho segundo separador, de preferencia, un intercambiador de calor de película en cascada de haz de tubos;
15. d) un condensador para los gases que fluyen del segundo separador.
- 20.

13. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en el citado dispositivo de realización dicho reactor expuesto en a) está subdividido en dos secciones superpuestas y está provisto con medios apropiados para la entrada alternativa o simultánea en las dos secciones, a través de los conductos (1) y/o (19), de una corriente de alimentación procedente del tubo coloc-

25.

tor (20), con otra tobera de entrada conectada al conducto (15) en el fondo de la sección superior, con una tobera de reciclo de líquido conectada al conducto (5) en el fondo de la sección superior, con una tobera de reciclo gaseoso conectada al conducto (3) en el fondo de la sección superior, con una tobera de purga conectada al conducto (13) en la cabeza de la sección superior, con una tobera de salida para el producto conectada al conducto (4) en la parte superior de la sección inferior y con un tubo de desenso de rebosadero (18) que conecta directamente la cabeza de la sección superior con el fondo de la sección inferior.

14. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en el citado dispositivo de realización se comprende un intercambiador de calor de capa delgada, como primer separador b).

15. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque en el citado dispositivo dicho primer separador b), constituido por un intercambiador de calor de capa delgada (película en cascada) está provisto con una tobera, en la porción inferior, y conectada al conducto (21), para la inyección complementaria de amoníaco o CO_2 , de existir.

16. Procedimiento de doble reciclo isobárico perfeccionado, con su dispositivo de realización, para la síntesis de urea.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

ME

Madrid, a 4 de Mayo de 1978
p.a.

p.p. VAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

ME

A.2414+A.2415+A.2421+A.2422

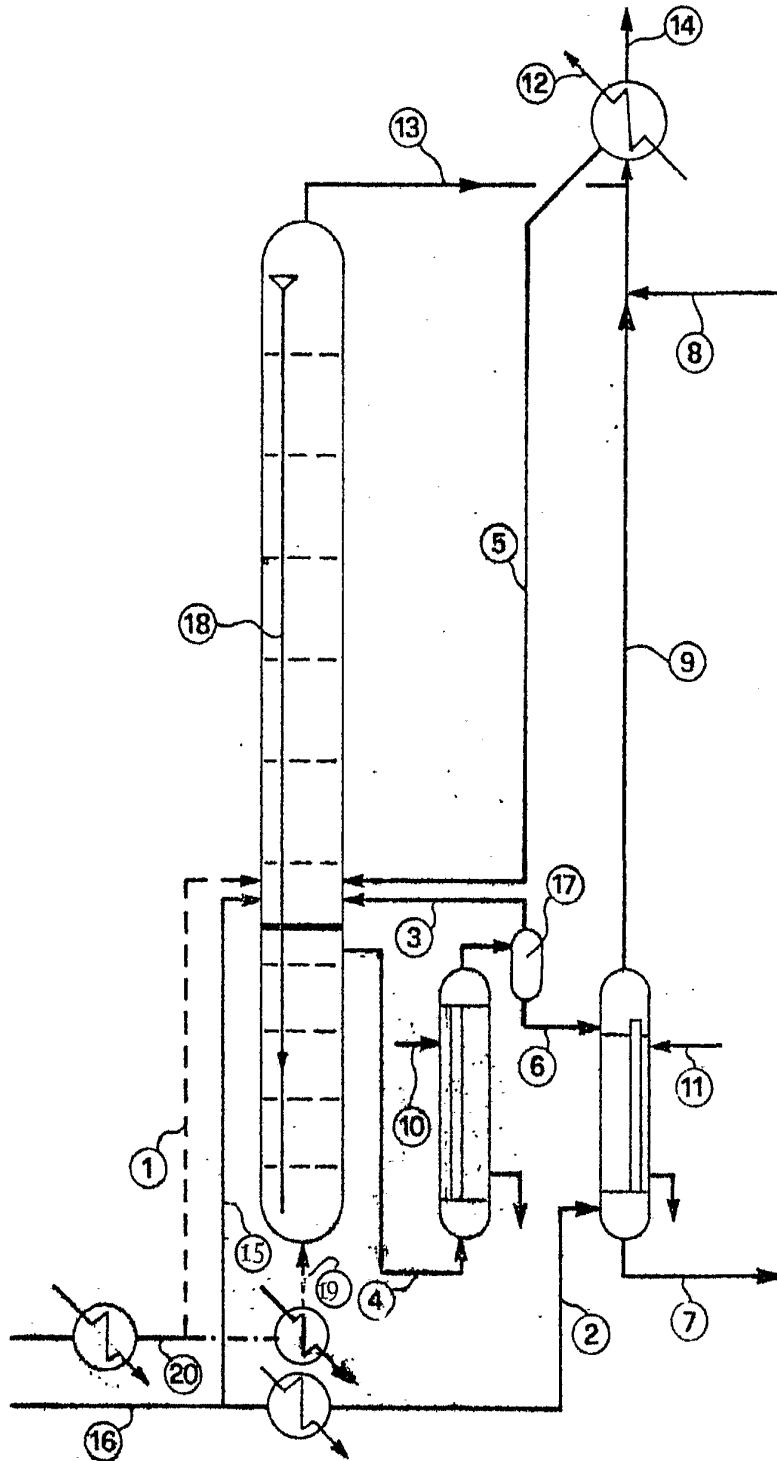


Fig. 2.

Madrid, a 4 MAYO 1978

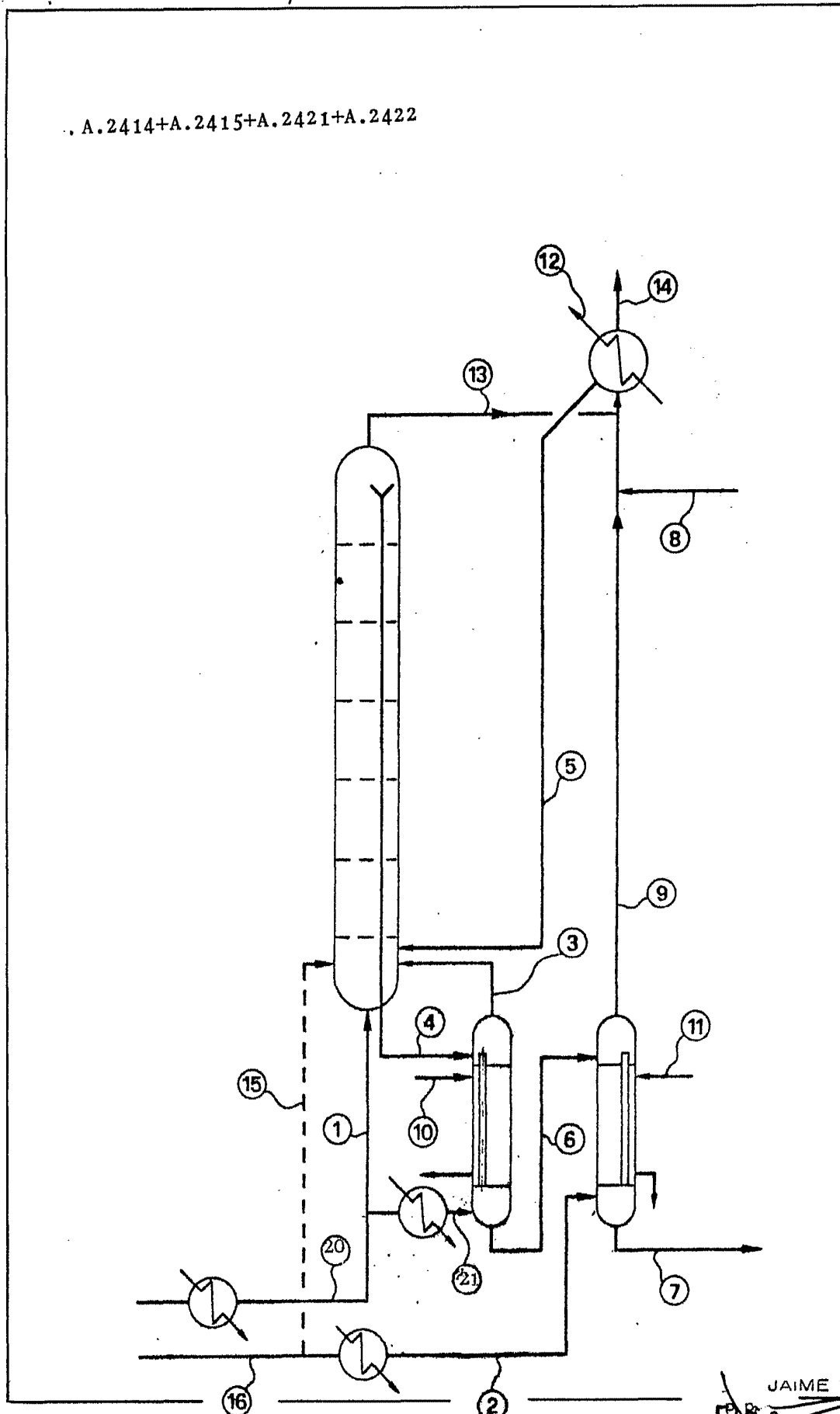
p.a.

JAIME ISENA

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

A.2414+A.2415+A.2421+A.2422



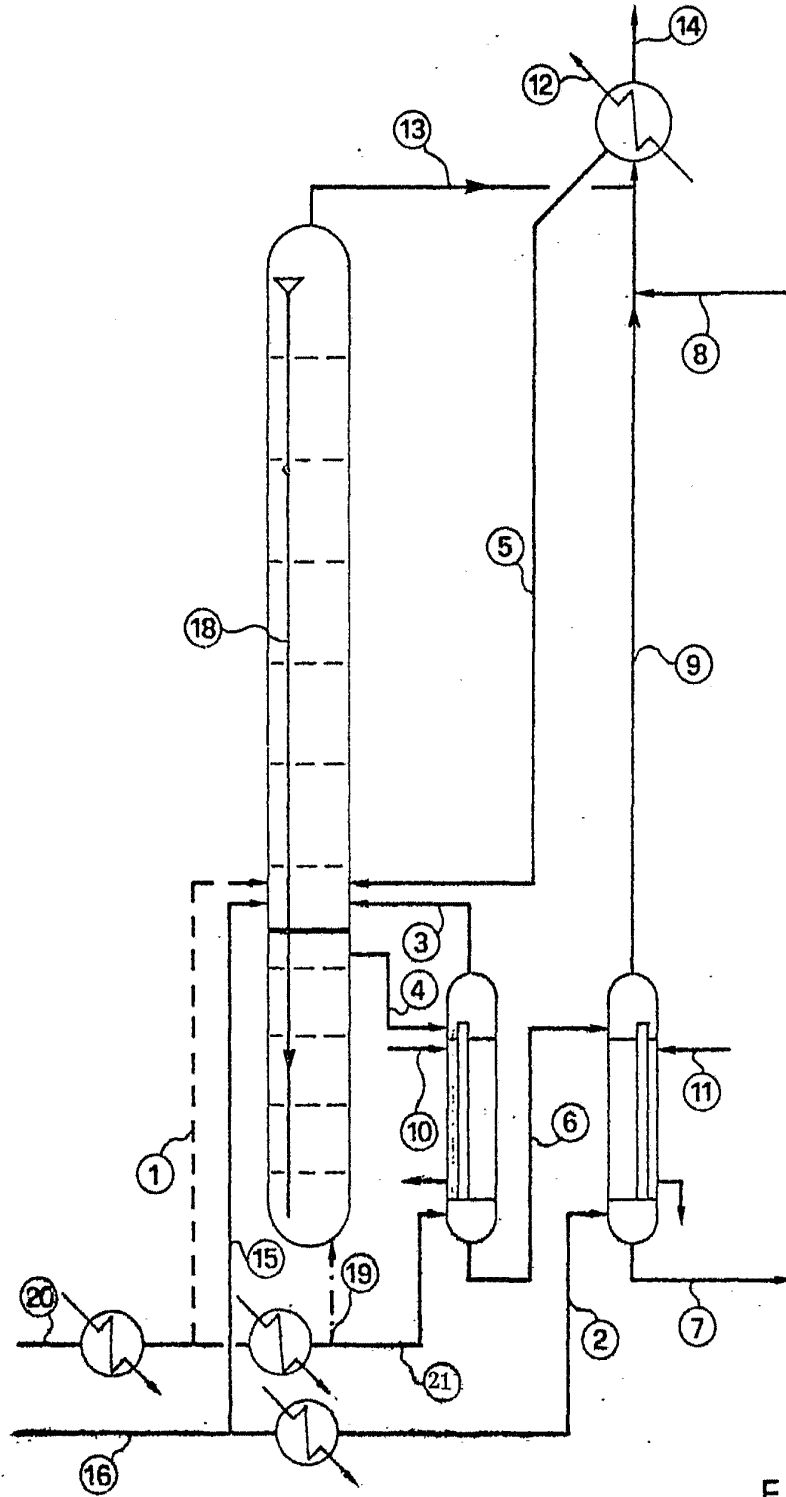
Madrid, a ~~14~~ ~~15~~ ~~16~~ ~~17~~ ~~18~~ ~~19~~ ~~20~~ ~~21~~ ~~22~~ ~~23~~ ~~24~~ ~~25~~ ~~26~~ ~~27~~ ~~28~~ ~~29~~ ~~30~~ ~~31~~ ~~32~~ ~~33~~ ~~34~~ ~~35~~ ~~36~~ ~~37~~ ~~38~~ ~~39~~ ~~40~~ ~~41~~ ~~42~~ ~~43~~ ~~44~~ ~~45~~ ~~46~~ ~~47~~ ~~48~~ ~~49~~ ~~50~~ ~~51~~ ~~52~~ ~~53~~ ~~54~~ ~~55~~ ~~56~~ ~~57~~ ~~58~~ ~~59~~ ~~60~~ ~~61~~ ~~62~~ ~~63~~ ~~64~~ ~~65~~ ~~66~~ ~~67~~ ~~68~~ ~~69~~ ~~70~~ ~~71~~ ~~72~~ ~~73~~ ~~74~~ ~~75~~ ~~76~~ ~~77~~ ~~78~~ ~~79~~ ~~80~~ ~~81~~ ~~82~~ ~~83~~ ~~84~~ ~~85~~ ~~86~~ ~~87~~ ~~88~~ ~~89~~ ~~90~~ ~~91~~ ~~92~~ ~~93~~ ~~94~~ ~~95~~ ~~96~~ ~~97~~ ~~98~~ ~~99~~ ~~100~~ ~~101~~ ~~102~~ ~~103~~ ~~104~~ ~~105~~ ~~106~~ ~~107~~ ~~108~~ ~~109~~ ~~110~~ ~~111~~ ~~112~~ ~~113~~ ~~114~~ ~~115~~ ~~116~~ ~~117~~ ~~118~~ ~~119~~ ~~120~~ ~~121~~ ~~122~~ ~~123~~ ~~124~~ ~~125~~ ~~126~~ ~~127~~ ~~128~~ ~~129~~ ~~130~~ ~~131~~ ~~132~~ ~~133~~ ~~134~~ ~~135~~ ~~136~~ ~~137~~ ~~138~~ ~~139~~ ~~140~~ ~~141~~ ~~142~~ ~~143~~ ~~144~~ ~~145~~ ~~146~~ ~~147~~ ~~148~~ ~~149~~ ~~150~~ ~~151~~ ~~152~~ ~~153~~ ~~154~~ ~~155~~ ~~156~~ ~~157~~ ~~158~~ ~~159~~ ~~160~~ ~~161~~ ~~162~~ ~~163~~ ~~164~~ ~~165~~ ~~166~~ ~~167~~ ~~168~~ ~~169~~ ~~170~~ ~~171~~ ~~172~~ ~~173~~ ~~174~~ ~~175~~ ~~176~~ ~~177~~ ~~178~~ ~~179~~ ~~180~~ ~~181~~ ~~182~~ ~~183~~ ~~184~~ ~~185~~ ~~186~~ ~~187~~ ~~188~~ ~~189~~ ~~190~~ ~~191~~ ~~192~~ ~~193~~ ~~194~~ ~~195~~ ~~196~~ ~~197~~ ~~198~~ ~~199~~ ~~200~~ ~~201~~ ~~202~~ ~~203~~ ~~204~~ ~~205~~ ~~206~~ ~~207~~ ~~208~~ ~~209~~ ~~210~~ ~~211~~ ~~212~~ ~~213~~ ~~214~~ ~~215~~ ~~216~~ ~~217~~ ~~218~~ ~~219~~ ~~220~~ ~~221~~ ~~222~~ ~~223~~ ~~224~~ ~~225~~ ~~226~~ ~~227~~ ~~228~~ ~~229~~ ~~230~~ ~~231~~ ~~232~~ ~~233~~ ~~234~~ ~~235~~ ~~236~~ ~~237~~ ~~238~~ ~~239~~ ~~240~~ ~~241~~ ~~242~~ ~~243~~ ~~244~~ ~~245~~ ~~246~~ ~~247~~ ~~248~~ ~~249~~ ~~250~~ ~~251~~ ~~252~~ ~~253~~ ~~254~~ ~~255~~ ~~256~~ ~~257~~ ~~258~~ ~~259~~ ~~260~~ ~~261~~ ~~262~~ ~~263~~ ~~264~~ ~~265~~ ~~266~~ ~~267~~ ~~268~~ ~~269~~ ~~270~~ ~~271~~ ~~272~~ ~~273~~ ~~274~~ ~~275~~ ~~276~~ ~~277~~ ~~278~~ ~~279~~ ~~280~~ ~~281~~ ~~282~~ ~~283~~ ~~284~~ ~~285~~ ~~286~~ ~~287~~ ~~288~~ ~~289~~ ~~290~~ ~~291~~ ~~292~~ ~~293~~ ~~294~~ ~~295~~ ~~296~~ ~~297~~ ~~298~~ ~~299~~ ~~300~~ ~~301~~ ~~302~~ ~~303~~ ~~304~~ ~~305~~ ~~306~~ ~~307~~ ~~308~~ ~~309~~ ~~310~~ ~~311~~ ~~312~~ ~~313~~ ~~314~~ ~~315~~ ~~316~~ ~~317~~ ~~318~~ ~~319~~ ~~320~~ ~~321~~ ~~322~~ ~~323~~ ~~324~~ ~~325~~ ~~326~~ ~~327~~ ~~328~~ ~~329~~ ~~330~~ ~~331~~ ~~332~~ ~~333~~ ~~334~~ ~~335~~ ~~336~~ ~~337~~ ~~338~~ ~~339~~ ~~340~~ ~~341~~ ~~342~~ ~~343~~ ~~344~~ ~~345~~ ~~346~~ ~~347~~ ~~348~~ ~~349~~ ~~350~~ ~~351~~ ~~352~~ ~~353~~ ~~354~~ ~~355~~ ~~356~~ ~~357~~ ~~358~~ ~~359~~ ~~360~~ ~~361~~ ~~362~~ ~~363~~ ~~364~~ ~~365~~ ~~366~~ ~~367~~ ~~368~~ ~~369~~ ~~370~~ ~~371~~ ~~372~~ ~~373~~ ~~374~~ ~~375~~ ~~376~~ ~~377~~ ~~378~~ ~~379~~ ~~380~~ ~~381~~ ~~382~~ ~~383~~ ~~384~~ ~~385~~ ~~386~~ ~~387~~ ~~388~~ ~~389~~ ~~390~~ ~~391~~ ~~392~~ ~~393~~ ~~394~~ ~~395~~ ~~396~~ ~~397~~ ~~398~~ ~~399~~ ~~400~~ ~~401~~ ~~402~~ ~~403~~ ~~404~~ ~~405~~ ~~406~~ ~~407~~ ~~408~~ ~~409~~ ~~410~~ ~~411~~ ~~412~~ ~~413~~ ~~414~~ ~~415~~ ~~416~~ ~~417~~ ~~418~~ ~~419~~ ~~420~~ ~~421~~ ~~422~~ ~~423~~ ~~424~~ ~~425~~ ~~426~~ ~~427~~ ~~428~~ ~~429~~ ~~430~~ ~~431~~ ~~432~~ ~~433~~ ~~434~~ ~~435~~ ~~436~~ ~~437~~ ~~438~~ ~~439~~ ~~440~~ ~~441~~ ~~442~~ ~~443~~ ~~444~~ ~~445~~ ~~446~~ ~~447~~ ~~448~~ ~~449~~ ~~450~~ ~~451~~ ~~452~~ ~~453~~ ~~454~~ ~~455~~ ~~456~~ ~~457~~ ~~458~~ ~~459~~ ~~460~~ ~~461~~ ~~462~~ ~~463~~ ~~464~~ ~~465~~ ~~466~~ ~~467~~ ~~468~~ ~~469~~ ~~470~~ ~~471~~ ~~472~~ ~~473~~ ~~474~~ ~~475~~ ~~476~~ ~~477~~ ~~478~~ ~~479~~ ~~480~~ ~~481~~ ~~482~~ ~~483~~ ~~484~~ ~~485~~ ~~486~~ ~~487~~ ~~488~~ ~~489~~ ~~490~~ ~~491~~ ~~492~~ ~~493~~ ~~494~~ ~~495~~ ~~496~~ ~~497~~ ~~498~~ ~~499~~ ~~500~~ ~~501~~ ~~502~~ ~~503~~ ~~504~~ ~~505~~ ~~506~~ ~~507~~ ~~508~~ ~~509~~ ~~510~~ ~~511~~ ~~512~~ ~~513~~ ~~514~~ ~~515~~ ~~516~~ ~~517~~ ~~518~~ ~~519~~ ~~520~~ ~~521~~ ~~522~~ ~~523~~ ~~524~~ ~~525~~ ~~526~~ ~~527~~ ~~528~~ ~~529~~ ~~530~~ ~~531~~ ~~532~~ ~~533~~ ~~534~~ ~~535~~ ~~536~~ ~~537~~ ~~538~~ ~~539~~ ~~540~~ ~~541~~ ~~542~~ ~~543~~ ~~544~~ ~~545~~ ~~546~~ ~~547~~ ~~548~~ ~~549~~ ~~550~~ ~~551~~ ~~552~~ ~~553~~ ~~554~~ ~~555~~ ~~556~~ ~~557~~ ~~558~~ ~~559~~ ~~560~~ ~~561~~ ~~562~~ ~~563~~ ~~564~~ ~~565~~ ~~566~~ ~~567~~ ~~568~~ ~~569~~ ~~570~~ ~~571~~ ~~572~~ ~~573~~ ~~574~~ ~~575~~ ~~576~~ ~~577~~ ~~578~~ ~~579~~ ~~580~~ ~~581~~ ~~582~~ ~~583~~ ~~584~~ ~~585~~ ~~586~~ ~~587~~ ~~588~~ ~~589~~ ~~590~~ ~~591~~ ~~592~~ ~~593~~ ~~594~~ ~~595~~ ~~596~~ ~~597~~ ~~598~~ ~~599~~ ~~600~~ ~~601~~ ~~602~~ ~~603~~ ~~604~~ ~~605~~ ~~606~~ ~~607~~ ~~608~~ ~~609~~ ~~610~~ ~~611~~ ~~612~~ ~~613~~ ~~614~~ ~~615~~ ~~616~~ ~~617~~ ~~618~~ ~~619~~ ~~620~~ ~~621~~ ~~622~~ ~~623~~ ~~624~~ ~~625~~ ~~626~~ ~~627~~ ~~628~~ ~~629~~ ~~630~~ ~~631~~ ~~632~~ ~~633~~ ~~634~~ ~~635~~ ~~636~~ ~~637~~ ~~638~~ ~~639~~ ~~640~~ ~~641~~ ~~642~~ ~~643~~ ~~644~~ ~~645~~ ~~646~~ ~~647~~ ~~648~~ ~~649~~ ~~650~~ ~~651~~ ~~652~~ ~~653~~ ~~654~~ ~~655~~ ~~656~~ ~~657~~ ~~658~~ ~~659~~ ~~660~~ ~~661~~ ~~662~~ ~~663~~ ~~664~~ ~~665~~ ~~666~~ ~~667~~ ~~668~~ ~~669~~ ~~670~~ ~~671~~ ~~672~~ ~~673~~ ~~674~~ ~~675~~ ~~676~~ ~~677~~ ~~678~~ ~~679~~ ~~680~~ ~~681~~ ~~682~~ ~~683~~ ~~684~~ ~~685~~ ~~686~~ ~~687~~ ~~688~~ ~~689~~ ~~690~~ ~~691~~ ~~692~~ ~~693~~ ~~694~~ ~~695~~ ~~696~~ ~~697~~ ~~698~~ ~~699~~ ~~700~~ ~~701~~ ~~702~~ ~~703~~ ~~704~~ ~~705~~ ~~706~~ ~~707~~ ~~708~~ ~~709~~ ~~710~~ ~~711~~ ~~712~~ ~~713~~ ~~714~~ ~~715~~ ~~716~~ ~~717~~ ~~718~~ ~~719~~ ~~720~~ ~~721~~ ~~722~~ ~~723~~ ~~724~~ ~~725~~ ~~726~~ ~~727~~ ~~728~~ ~~729~~ ~~730~~ ~~731~~ ~~732~~ ~~733~~ ~~734~~ ~~735~~ ~~736~~ ~~737~~ ~~738~~ ~~739~~ ~~740~~ ~~741~~ ~~742~~ ~~743~~ ~~744~~ ~~745~~ ~~746~~ ~~747~~ ~~748~~ ~~749~~ ~~750~~ ~~751~~ ~~752~~ ~~753~~ ~~754~~ ~~755~~ ~~756~~ ~~757~~ ~~758~~ ~~759~~ ~~760~~ ~~761~~ ~~762~~ ~~763~~ ~~764~~ ~~765~~ ~~766~~ ~~767~~ ~~768~~ ~~769~~ ~~770~~ ~~771~~ ~~772~~ ~~773~~ ~~774~~ ~~775~~ ~~776~~ ~~777~~ ~~778~~ ~~779~~ ~~780~~ ~~781~~ ~~782~~ ~~783~~ ~~784~~ ~~785~~ ~~786~~ ~~787~~ ~~788~~ ~~789~~ ~~790~~ ~~791~~ ~~792~~ ~~793~~ ~~794~~ ~~795~~ ~~796~~ ~~797~~ ~~798~~ ~~799~~ ~~800~~ ~~801~~ ~~802~~ ~~803~~ ~~804~~ ~~805~~ ~~806~~ ~~807~~ ~~808~~ ~~809~~ ~~810~~ ~~811~~ ~~812~~ ~~813~~ ~~814~~ ~~815~~ ~~816~~ ~~817~~ ~~818~~ ~~819~~ ~~820~~ ~~821~~ ~~822~~ ~~823~~ ~~824~~ ~~825~~ ~~826~~ ~~827~~ ~~828~~ ~~829~~ ~~830~~ ~~831~~ ~~832~~ ~~833~~ ~~834~~ ~~835~~ ~~836~~ ~~837~~ ~~838~~ ~~839~~ ~~840~~ ~~841~~ ~~842~~ ~~843~~ ~~844~~ ~~845~~ ~~846~~ ~~847~~ ~~848~~ ~~849~~ ~~850~~ ~~851~~ ~~852~~ ~~853~~ ~~854~~ ~~855~~ ~~856~~ ~~857~~ ~~858~~ ~~859~~ ~~860~~ ~~861~~ ~~862~~ ~~863~~ ~~864~~ ~~865~~ ~~866~~ ~~867~~ ~~868~~ ~~869~~ ~~870~~ ~~871~~ ~~872~~ ~~873~~ ~~874~~ ~~875~~ ~~876~~ ~~877~~ ~~878~~ ~~879~~ ~~880~~ ~~881~~ ~~882~~ ~~883~~ ~~884~~ ~~885~~ ~~886~~ ~~887~~ ~~888~~ ~~889~~ ~~890~~ ~~891~~ ~~892~~ ~~893~~ ~~894~~ ~~895~~ ~~896~~ ~~897~~ ~~898~~ ~~899~~ ~~900~~ ~~901~~ ~~902~~ ~~903~~ ~~904~~ ~~905~~ ~~906~~ ~~907~~ ~~908~~ ~~909~~ ~~910~~ ~~911~~ ~~912~~ ~~913~~ ~~914~~ ~~915~~ ~~916~~ ~~917~~ ~~918~~ ~~919~~ ~~920~~ ~~921~~ ~~922~~ ~~923~~ ~~924~~ ~~925~~ ~~926~~ ~~927~~ ~~928~~ ~~929~~ ~~930~~ ~~931~~ ~~932~~ ~~933~~ ~~934~~ ~~935~~ ~~936~~ ~~937~~ ~~938~~ ~~939~~ ~~940~~ ~~941~~ ~~942~~ ~~943~~ ~~944~~ ~~945~~ ~~946~~ ~~947~~ ~~948~~ ~~949~~ ~~950~~ ~~951~~ ~~952~~ ~~953~~ ~~954~~ ~~955~~ ~~956~~ ~~957~~ ~~958~~ ~~959~~ ~~960~~ ~~961~~ ~~962~~ ~~963~~ ~~964~~ ~~965~~ ~~966~~ ~~967~~ ~~968~~ ~~969~~ ~~970~~ ~~971~~ ~~972~~ ~~973~~ ~~974~~ ~~975~~ ~~976~~ ~~977~~ ~~978~~ ~~979~~ ~~980~~ ~~981~~ ~~982~~ ~~983~~ ~~984~~ ~~985~~ ~~986~~ ~~987~~ ~~988~~ ~~989~~ ~~990~~ ~~991~~ ~~992~~ ~~993~~ ~~994~~ ~~995~~ ~~996~~ ~~997~~ ~~998~~ ~~999~~ ~~1000~~

JAIME SERNI

EN 3.2

Firmado: JOSÉ F. NIETO

A.2414+A.2415+A.2421+A.2422



JAIMÉ IZERN

Madrid, a
p.o.

Firmado: JOSE F. NIETO