

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 400**

51 Int. Cl.:
B01J 19/26 (2006.01)
C05C 3/00 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05722087 .3**
96 Fecha de presentación: **02.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1861335**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **Reactor tubular e instalación para la fabricación de especialmente sulfato amónico-urea**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2012

73 Titular/es:
**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
BYGDOY ALLE 2, P.O.BOX 2464 SOLLI
0202 OSLO, NO**

72 Inventor/es:
**LEDOUX, FRANÇOIS;
DUPONCHEL, VINCENT y
VOGEL, EDMOND**

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 391 400 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reactor tubular e instalación para la fabricación de especialmente sulfato amónico-urea.

5 La invención se refiere al diseño de un reactor tubular selectivos y a una instalación para producir diversas mezclas que se enfrenta a un problema común: cómo hacer reaccionar preferentemente un ácido y una base dentro de un flujo de un componente o mezcla de componentes sensible al calor y/o a ácidos sin descomponerlos, o descomponiendo preferentemente uno de los componentes. Un reactor que podría utilizarse para la producción de sulfato amónico-urea (UAS) resulta de especial interés.

10 Los reactores tubulares para la preparación de sales amónicas son conocidos a partir de, por ejemplo, las patentes US nº 2.568.901, nº 2.755.176 y nº 5.904.906. Estos reactores permiten hacer reaccionar un ácido y una base, pero no pueden utilizarse para una reacción en la que se introduzca un tercer componente.

15 La producción comercial actual de sulfato amónico-urea (UAS) se consigue mezclando físicamente los dos compuestos mediante un procedimiento de adición de sulfato amónico sólido pulverizado a urea fundida en una etapa de granulación, tal como un tambor o una placa, tal como se describe en la patente US nº 3.785.796. Ésta se denomina "ruta sólida". Aparentemente es un procedimiento bastante sencillo. Sin embargo, adolece de graves desventajas, tanto desde un punto de vista económico como del procedimiento.

20 La reacción de síntesis del sulfato amónico (AS) en solución de urea se describe en la patente US nº 3.928.015 como una reacción en dos etapas. Una solución de bisulfato y amonio reacciona en la solución de urea, produciendo AS esencialmente anhídrido en una mezcla con urea fundida en un reactor simple y económico de tipo tanque o de tipo tubos.

25 El bisulfato corresponde al producto preparado mediante la reacción de un mol de ácido sulfúrico con un mol de amonio, mientras que el sulfato amónico corresponde al producto preparado haciendo reaccionar un mol de ácido sulfúrico con dos moles de amonio. La primera amonización de ácido sulfúrico (que conduce a bisulfato) es más exotérmica que la segunda.

30 Sin embargo, la producción *in situ* de AS en solución de urea es un reto, ya que el ácido reacciona rápidamente con urea, comportando pérdidas de la misma. Lo anterior limita significativamente las ventajas de cualquier ruta líquida respecto a la ruta sólida para la producción de UAS, en el caso de que las pérdidas sean excesivamente altas. El bisulfato es menos agresivo con la urea que el ácido sulfúrico. Según la patente US nº 3.928.015, el bisulfato se sintetiza separadamente con el fin de minimizar la descomposición de la urea. De esta manera no se aprovecha completamente el calor liberado por la primera amonización.

35 El objetivo de la invención consiste en diseñar un reactor que permita reaccionar un ácido y una base dentro de un flujo de calor y/o componente sensible a ácido sin descomponerlo. Otro objetivo consiste en diseñar un reactor adecuado para la producción de UAS. Un objetivo adicional consiste en diseñar una instalación especialmente para la producción de UAS.

40 Dicho objetivo y otros objetivos de la invención se alcanzan con el reactor descrito posteriormente, y la invención se define y caracteriza adicionalmente mediante las reivindicaciones de patente adjuntas.

45 La invención se ilustra adicionalmente haciendo referencia a las figuras, en las que:

la figura 1 muestra un reactor tubular con prerreactor, mezclador y lavadores.

la figura 2 muestra un reactor cruzado tubular estándar.

50 De esta manera, la invención se refiere a un reactor tubular tal como se describe en la reivindicación 1, especialmente para la producción de UAS, que comprende un cuerpo tubular y una cabeza de reactor, en el que la cabeza de reactor presenta medios para la inyección axial de ácido y medios para la inyección de amonio. El amonio puede encontrarse libre y/o ligado y/o mezclado. Además, presenta un medio para el suministro de urea y una cámara de reacción en la que se potencian las reacciones de ácido y amonio antes de entrar en contacto con la urea. El reactor tubular podría utilizarse para hacer reaccionar otro ácido y base con otros componentes sensibles al calor y/o a ácido que no son urea.

55 Resulta preferente que un prerreactor destinado a la neutralización previa del ácido se disponga antes de la cabeza del reactor. El prerreactor podría ser un reactor tubular o un neutralizador de cuba. Preferentemente el prerreactor es parte del reactor tubular principal y presenta una entrada para el amonio u otra base. El amonio puede encontrarse libre y/o ligado y/o mezclado. Puede disponerse un mezclador para la dilución de ácido anteriormente a la cabeza del reactor. La cabeza del reactor presenta una sección convergente en su extremo final. Los medios para la inyección de amonio u otra base incluyen una entrada correspondiente a una cámara anular circundante al inyector de ácido. La entrada preferentemente es tangencial. La cámara anular presenta un cono en su extremo final. Los medios para el suministro de urea u otro componente sensible comprenden una entrada y una cámara anular

circundante al amonio u otro inyector de base.

La invención se refiere asimismo a una instalación tal como se describe en la reivindicación 7 para la preparación de sulfato amónico-urea dotada de un reactor tubular que comprende un cuerpo tubular y una cabeza de reactor, en el que la cabeza del reactor presenta medios para la inyección axial de ácidos, medios para la inyección de amonio, medios para el suministro de urea y una cámara de reacción en la que ácido y amonio pueden reaccionar antes de entrar en contacto con la urea, un separador para separar el vapor producido a partir de la suspensión de UAS y medios para recibir el vapor. El amonio puede encontrarse libre y/o ligado y/o mezclado.

Resulta preferente que la cabeza del reactor se encuentre precedida por un prerreactor, el cual presenta medios para la inyección de amonio, medios para el suministro de ácido y una cámara de reacción. Puede disponerse un mezclador para la dilución de ácido anteriormente a la cabeza del reactor. Los medios para recibir el vapor preferentemente son un lavador que podría diseñarse en dos etapas diferentes. El lavador preferentemente presenta medios para reciclar la solución de lavado hasta la entrada de la urea y/o hasta el inyector de ácido. Después del separador podría introducirse un tanque de venteo. La producción de sulfato amónico-urea preferentemente es un procedimiento final de una instalación de urea.

La descripción completa presentada posteriormente se basa en la producción de sulfato amónico-urea (UAS), es decir, una mezcla de urea y sulfato amónico. La urea es sensible tanto al calor como a la acción del ácido sulfúrico. El sulfato amónico se produce dentro de la solución de urea mediante la reacción del ácido sulfúrico con amonio y conservando, en el máximo grado posible, el componente urea de la degradación prohibitiva.

Sin embargo, los mismos principios y conceptos equivalentes pueden utilizarse para otras mezclas diversas, en las que dicha síntesis *in situ* resulta de mayor interés que una síntesis diferenciada seguida de una simple etapa de mezcla.

Existen muchas ventajas a la síntesis *in situ*. Un reactor tubular resulta muy fácil de operar, de iniciar y de cerrar. El calor de la síntesis del sulfato amónico (AS) permite la evaporación del agua a partir de la solución de urea. De esta manera, puede ahorrarse la etapa de evaporación, así como utilidades (especialmente vapor). La síntesis *in situ* produce cristales muy finos de AS, especialmente adecuados para el procedimiento de granulación siguiente, y resulta en un producto más homogéneo que el obtenido mediante la ruta sólida. Finalmente, la implementación de la síntesis *in situ* de UAS en una instalación de urea de reciclado total o parcial permite reforzar la capacidad de urea de manera significativa.

DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO: producción *in situ* de UAS

La producción *in situ* de UAS resulta especialmente interesante como procedimiento final de una instalación de urea.

Los componentes y reactivos se introducen en un reactor tubular. El flujo de salida del reactor se descarga en un separador con el fin de separar el vapor producido a partir de la suspensión de UAS. La suspensión puede expandirse directamente o adicionalmente bajo vacío con el fin de obtener el contenido de agua correcto para el procedimiento de granulación posterior, mientras que el ácido se lava en ácido antes de, por ejemplo, condensarse.

La solución de lavado procedente del lavador de vapor y la solución de lavado de la sección de granulación se reciclan hasta la entrada de la sección de reacción o se utilizan con algún otro propósito fuera de límites de batería (BL) (el límite del procedimiento considerado).

Resultan necesarios cuatro componentes en el reactor tubular: ácido sulfúrico (libre o preneutralizado en forma de bisulfato amónico), amonio (libre o ligado en forma de carbamato), urea y agua (BL y/o solución de lavado, además del agua contenida en las materias primas, ácido, amonio y urea).

El ácido sulfúrico reacciona con el amonio formando AS dentro de la solución de urea y el calor liberado por la síntesis evapora el agua formando vapor.

Parte de la urea se descompone debido al calor y ácido presentes y se polimeriza en biuret y otros compuestos, o se hidroliza formando dióxido de carbono y amonio. Dicho amonio se neutraliza con ácido sulfúrico y, por lo tanto, se considera en el balance de masas para obtener al final la proporción correcta de N-NH₃ a N-urea en el producto final.

Se añade agua al reactor para equilibrar el equilibrio de calor/agua según la cantidad de AS sintetizada, la concentración de la solución de urea alimentada al reactor tubular, el contenido de agua final deseado y la cantidad de solución de lavado que debe reciclarse.

El reactor tubular descarga en un tanque separador para separar el vapor del procedimiento de la solución de UAS.

Para limitar la temperatura elevada, que potencia la descomposición no deseada de la urea, así como para conseguir el contenido de agua correcto para la solución destinada a, por ejemplo, la pulverización en un granulador

de lecho fluidizado (típicamente entre ~2% y 5% de agua), preferentemente la solución de UAS se somete a evaporación súbita bajo vacío.

Dicha evaporación puede llevarse a cabo directamente en el separador del reactor tubular o en un segundo recipiente denominado tanque de venteo. La utilización de dicho tanque de venteo evita el sobredimensionado del sistema de vacío (condensador y extracción de no condensables) aunque requiere duplicar el lavador de vapor del procedimiento y el sistema de condensación, en el caso de que el vapor del separador deba condensarse. Por lo tanto, esta configuración de un separador más un tanque de venteo debe estudiarse caso por caso, y en cualquier caso resulta muy recomendable en el caso de una instalación de alta capacidad y consumo en la instalación de urea de descargas de gas amonio con gran cantidad de no condensables (tales como el CO₂ liberado por la descomposición del carbamato).

El vapor producido en el reactor y separado en el separador contiene principalmente vapor, aunque también cierta cantidad de amonio no reaccionado, dióxido de carbono, cierta cantidad de aire, así como gotas de solución de UAS.

Pueden encontrarse presentes diversos no condensables (NO_x, SO_x, etc.) en cantidades negligibles, dependiendo de la calidad de los componentes entrantes, no creados en cantidad significativa en el reactor.

El lavador es un lavador húmedo. Las gotas de solución resultan atrapadas en la solución de lavado. El lavador se acidifica parcialmente con ácido sulfúrico, con el fin de detener también el amonio.

El lavador preferentemente se diseña en dos etapas diferentes: en la primera las gotas de urea son detenidas por una solución de lavado bastante neutra, mientras que la segunda etapa es ácida con el fin de atrapar el amonio. Evita que se potencie la degradación de la urea mediante la acidificación fuerte de una solución de lavado que contiene urea.

En el caso de que el lavador se diseñe en dos etapas, la solución de lavado de la segunda etapa preferentemente se recicla sistemáticamente a la línea de ácido sulfúrico que alimenta el reactor, debido a que esta solución se encuentra prácticamente libre de urea. Las soluciones de lavado que contienen urea procedentes de la primera etapa preferentemente no deben reciclarse directamente en el ácido sulfúrico con el fin de evitar una tasa elevada de degradación de la urea. Esta solución puede mezclarse con la solución de lavado de la sección de granulación y enviarse a la solución de urea que alimenta el reactor tubular. Alternativamente puede reciclarse a la sección de concentración de urea, exportarse o puede utilizarse como agua de reposición en el lavador de la sección de granulación.

DESCRIPCIÓN DEL REACTOR TUBULAR

Un reactor tubular se caracteriza por una turbulencia fuerte y breve para mezclar los reactivos, permitir que entren en contacto y reaccionen inmediatamente. El tiempo de residencia habitualmente no es necesario que sea mayor a 0,2 segundos en estos equipos.

El diseño debe permitir que los reactivos reaccionen selectivamente sin descomposición de la urea y eviten que el ácido o cualquier otro componente pueda atacar el material del reactor tubular. Por lo tanto, se introduce el ácido en el eje del reactor, mejorando la turbulencia inicial de manera que la reacción se inicie inmediatamente.

Una reacción rápida minimiza el riesgo de que las gotas de ácido libres entren en contacto con la pared del reactor tubular, corroyendo el acero o creando puntos calientes que podrían dañar, por ejemplo, un revestimiento de Teflón.

Con el fin de potenciar la turbulencia inicial, el amonio preferentemente se introduce en forma de gas. Su velocidad es elevada y tangencial respecto a la pulverización de ácido, con el fin de mejorar su atomización e incrementar la turbulencia inicial.

Con el fin de limitar las pérdidas de urea, siempre que sea posible debe debilitarse el ácido mediante el incremento del contacto entre el ácido y el amonio y no con la urea, preneutralizar en caso posible el ácido en bisulfato amónico, que es mucho menos agresivo para la urea, mantener la temperatura tan baja como sea posible, es decir, mantener la caída de presión tan reducida como sea posible, manteniendo simultáneamente un grado elevado de turbulencia.

Para ser eficiente, un reactor tubular bien diseñado requiere una turbulencia, de esta manera una caída de presión, elevada. En el caso de que el reactor se encuentre cargado a un nivel inferior al máximo (es decir, que presente un flujo bajo por unidad de sección del reactor), su eficiencia se reduce rápidamente. En el caso del UAS, implica que el lavador atrapará pérdidas más altas de urea y de amonio.

Por el contrario, en el caso de que se incremente ligeramente la capacidad de un reactor bien cargado (ver anteriormente en la presente memoria), su eficiencia resulta mejorada y la caída de presión simplemente es más alta. Sin embargo, lo anterior resulta en un incremento de la temperatura en el reactor, lo que puede resultar en daños para el material del reactor, así como de algunos componentes tales como la urea en el caso de la producción

in situ de UAS.

Por lo tanto, un reactor tubular resulta idóneo para un intervalo de capacidades dado, preferentemente una capacidad de entre el 80% y el 110%.

5 Un reactor tubular de UAS comprende varias partes, dependiendo del procedimiento y de las materias primas que deben utilizarse. Se describe con mayor detalle haciendo referencia a la figura 1.

10 La figura 1 muestra un reactor tubular que comprende un premezclador, un prerreactor, una cabeza de reactor y un cuerpo de reactor. La cabeza de reactor y el cuerpo de reactor son necesarios en todas las variaciones del reactor, mientras que la utilización de premezclador y prerreactor dependerá de las condiciones del procedimiento.

15 La cabeza 1 del reactor comprende una cámara de reacción. Ésta es la zona comprendida entre el extremo del cono de ácido 3A y el extremo del cono de amonio 2A, en donde entran en contacto el amonio y el ácido y reaccionan. La cabeza es tubular con una sección convergente 1A en su extremo final. Presenta un inyector axial de ácido 3, 3A. El amonio se introduce tangencialmente por la entrada 8 en un inyector de amonio 2 que forma una primera cámara anular circundante al inyector de ácido. El inyector de amonio presenta un cono 2A en su extremo final. Se suministra la urea por una entrada 7 a una segunda cámara anular circundante al inyector de amonio. El cuerpo 14 del reactor es la longitud lineal del reactor posterior a la sección convergente 1A.

20 En algunos casos, tal como se explica posteriormente en la presente memoria, el ácido puede neutralizarse parcialmente con cierta cantidad de amonio antes de cualquier introducción de urea, en un reactor separador denominado prerreactor. El prerreactor se introduce anteriormente a la cabeza 1 del reactor y presenta una entrada 9 para el amonio en una cámara anular circundante al suministro axial de ácido, en donde el inyector de ácido 4 presenta un extremo cónico 4A.

El premezclador 12 se introduce anteriormente al prerreactor y puede utilizarse en la línea del ácido sulfúrico para diluir el ácido 5 con agua 13 o con solución de lavado 11.

30 La figura 1 también ilustra el lavado en dos etapas, en el que la primera etapa, S1, captura la urea y la segunda etapa, S2, se acidifica 6 para capturar amonio.

Optimización del diseño del reactor tubular de UAS

35 El diseño del reactor tubular de UAS puede optimizarse según el equilibrio del amonio, respetando el equilibrio de agua de la instalación y optimizando el equilibrio energético.

Equilibrio de amonio:

40 Deben considerarse dos casos en el diseño del reactor tubular:

CASO A: El amonio debe alimentarse parcial o totalmente al procedimiento adicionalmente a la solución de urea con el fin de alcanzar el grado de UAS requerido.

CASO B: La solución de urea contiene una cantidad suficiente de amonio, en forma de carbamato o como amonio libre, para alcanzar el grado de UAS requerido.

Equilibrio de agua:

45 El equilibrio de agua es principalmente una función de:

- el contenido de agua en la solución de urea alimentada al reactor tubular,
- el calor de reacción,
- 50 - la proporción entre el AS sintetizado en el reactor y el AS sintetizado en el lavador de vapor (ver a continuación en la presente memoria),
- el vacío aplicado en el tanque de venteo,
- 55 - el reciclado de soluciones de lavado.

Equilibrio energético:

60 La energía liberada en el reactor tubular por la síntesis permite la evaporación de más agua, lo que hace posible trabajar con una solución de urea menos concentrada de alimentación al reactor tubular, lo que resulta favorable desde el punto de vista energético.

Por el contrario, la energía liberada por la reacción en el lavador de gases no contribuye a la concentración de la solución de UAS, aunque requiere agua de reposición adicional en el lavador.

5 Cuanto más AS se sintetice en el reactor y no en el lavador, mejor es el equilibrio energético, así como el equilibrio de agua.

CASO A: el amonio se suministra separadamente de la urea, total o parcialmente

10 En el caso de que se suministre amonio parcial o totalmente de modo separado, resulta posible incrementar el contacto del ácido con el amonio antes de que entre en contacto con la urea.

El exceso en la proporción molar de amonio a ácido sulfúrico en el reactor tubular típicamente se fija en 2%, principalmente para compensar las variaciones de flujo debidas a las fluctuaciones de las válvulas de control.

15 Resulta más preferente que el amonio se alimente al reactor en forma gaseosa que líquida. El flujo de volumen es mucho más alto, y del mismo modo la turbulencia inicial y el inicio de la reacción.

20 Por lo tanto, en el caso de que se encuentre disponible amonio en los límites de baterías en forma líquida, preferentemente se evapora en un intercambiador de calor utilizado para, por ejemplo, acondicionar cierta cantidad de aire en la instalación, típicamente en la sección final de enfriamiento del producto. A continuación, el amonio puede precalentarse, utilizando, por ejemplo, el vapor de procedimiento producido en el reactor tubular.

25 También puede suministrarse amonio dentro de una mezcla de gases, típicamente una mezcla de amonio, dióxido de carbono y vapor de agua procedente del lavado del carbamato en el procedimiento situado anteriormente de la urea o de los gases de descarga de amonio. En este caso, el vapor de agua y el dióxido de carbono actúan como compuestos inertes. Mejoran la turbulencia en el reactor y, de esta manera, también ligeramente su eficiencia.

El caso A puede subdividirse en dos casos, detallados a continuación:

- 30 - el agua introducida por la solución de urea y por las soluciones de lavado concentradas que contienen urea, permite absorber la mayor parte del calor liberado por la síntesis *in situ* (caso A1),
- o, por el contrario, dicho agua no resulta suficiente (caso A2) y resulta necesario añadir agua adicional.

35 El caso A2 puede producirse especialmente con proporciones elevadas de sulfato amónico (AS) a urea, y en este caso preferentemente se añade un prerreactor del bisulfato, que por el contrario no resultaría adecuado en el caso A1.

CASO B: se suministra amonio en la solución de urea, en forma de carbamato y amonio

40 Estando la fuente de urea totalmente mezclada en la solución de urea, el ácido sulfúrico puede encontrarse con tanto la urea como la fuente de amonio para reaccionar. El riesgo de descomposición de la urea es elevado. Un medio alcalino resulta favorable para evitar la descomposición de la urea y se fijan las condiciones operativas de acuerdo con ello: el exceso de amonio en la proporción molar es más elevado que en el caso A (típicamente de 5% a 20%).

50 Dicho carácter básico, en combinación con el diseño mismo del reactor, reduce las pérdidas de urea. En dicho caso, la solución de lavado procedente del lavador de vapor (de la segunda etapa en el caso de que la urea y el amonio se laven separadamente) preferentemente se recicla en ácido sulfúrico en la línea, dotada, por ejemplo, de un mezclador estático para homogeneizar la mezcla y evitar puntos calientes. Lo anterior permite introducir en el reactor tubular de UAS un ácido más débil, ya que, por otra parte, ha sido diluido con cierta cantidad de agua; en segundo lugar, el sulfato amónico de la solución de lavado se convierte en bisulfato amónico, que es menos agresivo para la urea que el ácido sulfúrico mismo.

55 Sin embargo, resulta necesario alimentar más ácido al lavador de vapor, que se convierte en un segundo reactor.

DESCRIPCIÓN DE LOS REACTORES

Tabla 1

	Caso A1	Caso A2	Caso B
Mezclador	recomendado	recomendado	Fuertemente recomendado
Prerreactor	No necesario	Fuertemente recomendado	No necesario
Cabeza	Sí	Sí	Sí
cuerpo	Sí	Sí	Sí

La cabeza y el cuerpo del reactor son comunes a los diferentes casos, mientras que la primera parte del reactor varía.

Cuerpo del reactor

5 El diseño del cuerpo es el mismo tanto en el caso A como en el B. Es un tramo lineal de tubo, definido por su diámetro y su longitud. La longitud del reactor tubular está diseñada para proporcionar suficiente tiempo para que los reactivos puedan entrar en contacto entre sí y reaccionar, mientras que el diámetro del reactor es equivalente a un determinado grado de turbulencia, que implica un grado de mezcla, y a la mejora de la eficiencia.

10 En el caso del UAS, el flujo de calor (considerando el calor liberado por la reacción química) debe ser superior a 5000 kcal/h/cm^2 e inferior a $150000 \text{ kcal/h/cm}^2$, preferentemente de entre 25000 y $90000 \text{ kcal/h/cm}^2$, y el tiempo de residencia es inferior a 1s, preferentemente inferior a 0,2 s.

15 En el caso de que el flujo de calor sea excesivamente bajo, el contacto entre reactivos será pobre, se perderá amonio y deberá ser neutralizado en un lavador de vapor, mientras que el ácido restante en la solución de urea degrada cierta cantidad de urea.

20 En el caso de que el tiempo de residencia sea excesivamente largo, deben considerarse dos casos, según la carga del reactor:

- en el caso de que el tiempo de residencia sea excesivamente largo porque el reactor no se encuentra a plena carga, la urea se descompone debido a la turbulencia reducida, tal como se ha indicado anteriormente,
- 25 - en el caso de que el reactor se encuentre bien cargado pero sea excesivamente largo, el tiempo de residencia adicional presenta un efecto negativo, ya que crea caída de presión innecesariamente, y de esta manera, una temperatura más alta en la primera parte del reactor, conduciendo a pérdidas de urea.

30 Para mantener la temperatura en el reactor a un nivel razonable, permitiendo simultáneamente una caída de presión suficiente para la mezcla eficiente, la caída de presión debe ser superior a 0,5 bar, preferentemente superior a 1 bar, y la presión de retorno al reactor, por ejemplo la presión de amonio después de su válvula de control inmediatamente antes de entrar en el reactor, preferentemente debe mantenerse en un nivel inferior a 10 bar, preferentemente inferior a 5 bar.

La cabeza del reactor de UAS

El diseño de la cabeza del reactor de UAS debe resolver las cuestiones siguientes:

40 la urea es sensible a la descomposición, pero la urea transporta la mayor parte del agua, que permite el control de la temperatura. En algunos casos, la urea también transporta la base que debe neutralizarse, por ejemplo una solución de urea-carbamato.

45 Por lo tanto, la cabeza debe diseñarse para incrementar el contacto entre los reactivos, con preferencia al contacto entre la urea y el ácido no reaccionado, y en cualquier caso resulta recomendable debilitar el ácido antes del contacto con la urea. Además, debe evitarse el contacto de gotas de ácido con la pared del reactor.

50 Por todos los motivos indicados, la cabeza del reactor tubular de UAS debe diseñarse para incrementar el contacto inmediato y la turbulencia, con el fin de alcanzar una mezcla íntima y neutralizada. Cualquier ácido remanente sin neutralizar en una vena de ácido libre o cualquier gota de ácido libre presentará un efecto negativo sobre la eficiencia del reactor tubular y la descomposición de la urea. La turbulencia inicial se asocia a la manera en que se introducen los reactivos, y resulta mejorada adicionalmente por el calor de la reacción, provocando la evaporación de agua, mejorando adicionalmente de esta manera la mezcla y la turbulencia.

55 Tanto en el caso A como en el B, el principio de la cabeza de reactor es similar: centralmente el ácido, directamente o desde el premezclador o pasando por el prerreactor, en torno al mismo en forma de primer anillo, puede ser una fuente de amonio en caso aplicable, y como flujo anular externo, el flujo que contiene urea.

60 Se introduce ácido en el eje del cuerpo del reactor. Se inyecta centralmente mediante un inyector 4; 4A, preferentemente con una boquilla 4A en su extremo en el caso de un prerreactor, o directamente por un inyector 3/3A preferentemente con una boquilla 3A en su extremo. Éste típicamente es un cono simple, para pulverizar el flujo y mejorar de esta manera el área de contacto entre los reactivos, de esta manera la velocidad de reacción.

65 El ácido puede ser ácido sulfúrico o ácido sulfúrico diluido o ácido sulfúrico preneutralizado, es decir, una mezcla de ácido sulfúrico, bisulfato amónico, etc. Normalmente es líquido pero puede contener cierta cantidad de vapores, por ejemplo en el caso de un prerreactor tal como se indica posteriormente en la presente memoria.

Además, el ácido debe debilitarse lo máximo posible antes de entrar en la cabeza del reactor de UAS. El mejor modo de debilitar el ácido antes de que entre en contacto con la urea sería neutralizarlo por completo formando sulfato amónico. Sin embargo, la amonización completa del ácido sulfúrico antes de la entrada en contacto con la urea no resulta posible.

- 5 Los motivos de los anteriores son:
- en primer lugar porque una solución de sulfato amónico requiere un contenido de agua elevado para ser fluida, de esta manera la síntesis de sulfato amónico seguida de la mezcla con urea no permite alcanzar el equilibrio de agua para alcanzar el contenido de agua correcto en la salida del reactor.
 - En segundo lugar porque la síntesis de sulfato amónico es fuertemente exotérmica. El agua necesaria para absorber dicho calor de reacción, que permita mantener la temperatura bajo límites razonables, generalmente se encuentra contenida en su mayor parte en la solución de urea. Por lo tanto, deben llevarse a cabo de modo prácticamente simultáneo la síntesis y la mezcla, y todavía no resulta posible sintetizar totalmente el sulfato amónico (AS) en el momento de entrar los reactivos en la urea.
 - En tercer lugar, el amonio que debe neutralizarse (amonio libre y/o carbamato) en ocasiones ya se encuentra contenido en el flujo de urea, implicando que el sulfato amónico debe sintetizarse íntimamente dentro del flujo de urea y que no puede sintetizarse previamente al contacto con la misma.

Diseño y principio del reactor para el caso A1

En el presente caso, el primer anillo en torno al inyector central de ácido [zona entre 2 y 3] se alimenta con el flujo de amonio 8, por ejemplo amonio gaseoso o solución de carbamato.

Debido al diseño del inyector de amonio 2; 2A, el ácido se pulveriza en un área sin urea en la cámara de reacción [entre 3A y 2A]. El diseño de esta cámara proporciona al reactor una apariencia de doble cono: un primer cono 3A (o una boquilla) sobre el ácido, un segundo cono 2A sobre el amonio, más una sección convergente 1A sobre la urea.

Se libera una gran cantidad de calor en dicha cámara de reacción. Por lo tanto, debe ser bastante abierta de manera que se transporten las gotas en reacción al exterior de la cámara y al interior del flujo de urea, que absorberá el calor. De alguna manera el ácido contacta con una cortina de amonio antes de entrar en contacto con la urea.

El punto de contacto con la urea es especialmente turbulento [zona entre 1A y 2A] para disipar el calor y mezclar homogéneamente los productos; de esta manera, la mezcla reactiva preferentemente se pulveriza al exterior de la cámara de reacción en la sección convergente 1A al cuerpo del reactor 14, en donde convergente los diferentes fluidos, incrementando la turbulencia.

El ángulo convergente 1A es típicamente, según la física hidrodinámica, preferentemente un ángulo de abertura de entre 30° y 90° para evitar la mezcla local hacia atrás pero mejorando la circulación hacia el interior del cuerpo del reactor.

El diámetro de la salida del cono 2A preferentemente es menor o igual al diámetro del cuerpo del reactor 1A, con el fin de evitar cualesquiera puntos calientes sobre la pared del reactor, especialmente sobre la sección convergente. Sin embargo, el cono 2A también puede ser totalmente abierto, es decir, sustituirse por una porción lineal de inyector 2.

El diseño de la cámara de reacción 2A/3A, puede inspirarse claramente en el diseño de las boquillas neumáticas de aire.

El ácido no reaccionado en esta etapa reacciona, conjuntamente con el cuerpo del reactor 14, principalmente con amonio, además de con cierta cantidad de urea que se encuentra descompuesta.

Las soluciones de lavado se reciclan en caso conveniente. En el caso de que contengan urea, preferentemente se reciclan en el flujo de urea. En el caso de que no contengan urea o sólo una cantidad reducida de urea, por ejemplo en el caso de que se disponga de una segunda etapa de procedimiento de lavado del vapor [S2], preferentemente se reciclan en ácido sulfúrico en línea.

Caso A2

En el caso de que la síntesis de sulfato amónico libere más calor del que pueda aceptar el flujo de urea debido a su contenido de agua, debe añadirse una cierta cantidad adicional de agua además de la contenida en la solución de urea y en este caso resulta interesante utilizar un prerreactor.

Éste es el caso, por ejemplo, de la síntesis de una mezcla que contenga 50% de AS y 50% de urea y la utilización

de una solución de urea al 70% como materia prima.

Dicho prerreactor puede ser un neutralizador de cuba o un reactor tubular.

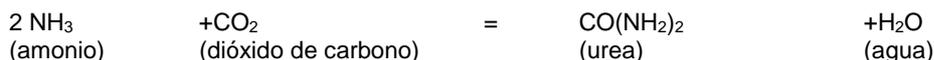
5 En el caso de que la reacción se lleve a cabo en un recipiente separado designado como neutralizador, preferentemente puede mantenerse bajo una presión determinada que, conjuntamente con la gravedad, permite alimentar el reactor sin utilizar ninguna bomba sobre dicho medio corrosivo. Dicho sistema de preneutralizador separado presenta la ventaja de que permite obtener cierto vapor a presión en caso necesario, aunque requiere una mayor inversión que la opción del reactor tubular.

10 Tal como se describe en la presente memoria, el prerreactor puede ser más simple, diseñado en el mismo reactor tubular que el reactor de UAS, construido como tramo adicional al reactor tubular de UAS mismo, previamente a la inyección de la urea, zona 1A/2A.

15 Dicha reacción resulta especialmente rápida, y el prerreactor puede considerarse un tipo de boquilla reactiva, zona 3A/4A.

20 En primer lugar se añade agua 13 al amonio por la entrada 9 ó por la de ácido 5. En el caso de que se añada por la del ácido, el tubo, por ejemplo tubo revestido de PTFE, se dota ventajosamente de un mezclador estático 12 para evitar que se produzca cualquier punto caliente que pueda dañar el Teflón. La mezcla entra en la boquilla para ser pulverizado en un flujo axial o preferentemente tangencial de amonio por la entrada 9, únicamente al interior del inyector de ácido 3/3A.

25 Dicha configuración del prerreactor podría ayudar a mejorar la economía global del complejo de urea. Una instalación de urea produce agua según la relación estequiométrica siguiente:



30 Por lo tanto, se dispone de agua en la instalación y puede añadirse agua al reactor; resultaría interesante añadir alguna solución débil de carbamato o efluentes que contienen N de la instalación de urea, los cuales requieren un tratamiento costoso antes de su descarga al medio ambiente, tal como la hidrólisis térmica.

Caso B

35 Éste es típicamente el caso de una solución de urea-carbamato disponible en cualquier complejo de urea.

40 Las condiciones operativas se seleccionan para trabajar con un exceso alcalino amplio en el reactor y para capturar una gran cantidad del amonio en el lavador de vapor acidificado. Por lo tanto, la solución de lavado de vapor contiene una gran cantidad de sulfato amónico. Típicamente se añade 5% a 20% del ácido en el lavador de vapor.

En el presente caso se recomienda fuertemente trabajar con un lavador de doble etapa [S1; S2]: una primera etapa [S1] para capturar las gotas de urea, y una segunda [S2] para tratar específicamente el amonio.

45 De esta manera, la solución de lavado 11 de la segunda etapa, prácticamente libre de urea, se recicla directamente a la línea de ácido sulfúrico para debilitarla sin degradar la urea lavada.

50 La línea de ácido preferentemente se encuentra dotada de un mezclador estático 12 para su debilitamiento mediante prereacción. Por lo tanto, entre 10% y ~50% del ácido sulfúrico se transforma en bisulfato ya antes del contacto con la urea, lo que permite alcanzar una tasa de degradación globalmente razonable de la misma.

55 La solución de lavado de la parte seca conjuntamente con la solución de lavado procedente del lavador de vapor de la primera etapa 10 típicamente se reciclan en el primer anillo del reactor de UAS, diseñado tal como en el caso A, o directamente en el interior del flujo de urea 7.

DISEÑO DEL SEPARADOR

60 El reactor tubular descarga al separador (no mostrado) una mezcla de tres fases: líquida (urea, agua, sulfato amónico disuelto, etc.), gas (vapor producido por el calor de reacción) e incluso sólida (cristales de AS sobresaturado). El objetivo del separador consiste en separar la solución/suspensión de UAS y el vapor del procedimiento. Debido a la potencial presencia de cristales y a la elevada velocidad en el reactor, el separador debe diseñarse para resistir la abrasión.

65 El diseño del separador dependerá de la organización de la instalación, especialmente en el caso de una instalación renovada. El reactor puede instalarse horizontal o verticalmente, o en cualquier posición intermedia. Pueden concebirse varias posibilidades para el separador al respecto de la eficiencia de separación y la resistencia a la

abrasión.

Preferentemente el separador es un recipiente con un faldón interno. La entrada de vapor se sitúa en el tope del recipiente y tangencialmente con el fin de conseguir un efecto ciclónico, lo que mejora la eficiencia de la separación.

5 En su parte inferior, presenta una forma cónica o discoidal, preferentemente con un diámetro reducido con el fin de permitir un control del nivel más preciso con un tiempo de residencia reducido. Preferentemente se instala un dispositivo anti-vórtex con el mismo propósito de control del nivel.

10 En la parte superior del separado, ventajosamente puede instalarse un dispositivo separador de gotas (malla tejida, de tipo platos de campana, de tipo vela o de relleno, por ejemplo) con el fin de separar la mayor parte de las gotas remanentes.

15 En dicho caso, preferentemente se instala un pulverizador de agua o condensados con el fin de lavar ocasionalmente el separador de gotas al incrementarse su caída de presión, debido al escalado, la cristalización y el progresivo taponamiento.

LAVADOR DE VAPOR

20 El vapor producido en el reactor tubular contiene cierta cantidad de amonio sin reaccionar, así como algunas gotas de solución de UAS, que no han sido separadas en el separador.

25 Por lo tanto, dicho vapor se lava en un lavador acidificado. Puede ser una columna con relleno o de platos, un lavador de Venturi o una combinación de dichos dispositivos con el fin de conseguir las especificaciones requeridas.

Además, dicho lavador presenta la ventaja de saturar el vapor del procedimiento, lo que mejora la eficiencia global del condensador. El lavador puede ser un recipiente independiente, una sucesión de elementos independientes que satisfacen las sucesivas etapas de lavado, consiguiendo el mismo resultado, o incluso incorporarse en el tope del separador-reactor tubular como equipo autónomo.

30 El lavador preferentemente se ha concebido con dos etapas: en la primera, las gotas de urea/UAS son detenidas por una solución de lavado prácticamente neutra, mientras que en la segunda etapa se mantiene ácida para capturar el amonio. Evita el incremento de la degradación de la urea al acidificar fuertemente la solución de lavado que contiene urea.

35 La invención se ilustra con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1: ilustración del caso A1

40 Se llevaron a cabo experimentos a escala de una pequeña instalación piloto. En primer lugar, un reactor cruzado de tubos estándar típico, tal como se muestra en la figura 2, se alimentó con ácido por el eje 15 del reactor, con solución de urea al 78% libre de carbamato por la entrada 16 y con amonio gaseoso por la entrada 17.

45 En segundo lugar, en el reactor según la presente invención, con un reactor correspondiente al caso A1. Se inyectó ácido en el eje, solución de urea por la entrada 7 y amonio gaseoso por la entrada 8. El objetivo fue producir UAS que contenía 77% de urea y 23% de AS. Se alimentó el amonio en exceso en la proporción molar de 2%.

50 Se llevó a cabo una evaporación súbita bajo vacío a 0,5 bar de presión absoluta a una temperatura de aproximadamente 135°C; el contenido de agua de la solución de salida del reactor era de aproximadamente 5%. La solución de lavado no se recicló durante este experimento.

55 Las condiciones y resultados se indican a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

	Cabezal transversal de reactor tubular	Con reactor de la invención
Urea introducida en el reactor (kg/h) (expresado como urea al 100%)	500	500
Urea de salida del reactor (en UAS y en condensados) (kg/h)	452	490
NH3 introducido en el reactor (kg/h)	39	39
Ácido sulfúrico introducido en el reactor (kg/h)	111	111
Sulfato amónico en el UAS producido (kg/h)	149	149
Incremento de biuret	0,5%	0,4%
Urea degradada (%) (por hidrólisis o por formación de biuret)	9,6%	2,1%

Ejemplo 2: ilustración del caso A2

- 5 Se llevaron a cabo experimentos para producir un grado de UAS 65/35 p/p mediante la utilización de una solución de urea al 78%. Por lo tanto, se requería agua adicional para absorber el calor de la reacción. En el primer experimento, se introdujo agua mediante dilución de la solución de urea 7; 13, mientras que en el segundo, se estudiaron las ventajas de un prerreactor, alimentando un cuarto de la cantidad de amonio por la entrada 9, tres cuartos de amonio alimentados por la entrada 8 y agua adicional 13 añadidos al ácido 5 utilizando un premezclador 12.
- 10 Se llevó a cabo la evaporación súbita bajo 0,5 bar de presión absoluta en un recipiente separado situado contiguamente al separador del reactor tubular. Los resultados y condiciones se ilustran en la Tabla 3:

Tabla 3

	Sin prerreactor	Con prerreactor
Urea introducida en el reactor (kg/h) (expresado como urea al 100%)	500	500
Urea de salida del reactor (en UAS y en condensados) (kg/h)	433	488
NH ₃ introducido en el reactor (kg/h)	71	71
Ácido sulfúrico introducido en el reactor (kg/h)	200	200
Sulfato amónico en el UAS producido (kg/h)	269	269
Incremento de biuret	0,5%	0,5%
Urea degradada (%) (por hidrólisis o por formación de biuret)	3,4%	2,4%

15 **Ejemplo 3: ilustración del caso B**

- 20 Se llevaron a cabo ensayos con urea-carbamato con un exceso de amonio en una proporción molar de 2% y con un exceso de amonio en la proporción molar de entre 10% y 20%, respectivamente. Se mezcló fundido de urea con una concentración de 99,5% en línea con una suspensión de bicarbonato amónico y amonio gaseoso con el fin de simular una solución de urea-carbamato. El objetivo era de 35% de AS en el UAS.

- 25 El reciclado de la solución de lavado correspondiente al lavador de segunda etapa se simuló mediante un flujo adicional de solución de sulfato amónico a una concentración de 30% en un premezclador. Este flujo de AS corresponde a la neutralización del exceso de amonio alimentado al reactor, aunque excluyendo el amonio liberado por la degradación de la urea.

- 30 Se añadió un flujo de ajuste de agua a la solución de urea con el fin de alcanzar un contenido de agua similar, de prácticamente 5% en la solución de UAS en la salida del tanque de venteo. Se ilustran los resultados y condiciones en la Tabla 4:

Tabla 4

	Exceso de 2% de NH ₃	Exceso de 10% de NH ₃	Exceso de 20% de NH ₃
Urea en el reactor (kg/h) (expresado como urea al 100%)	500	500	500
Urea de salida del reactor (en UAS y condensados) (kg/h)	446	459	489
Bicarbonato amónico introducido en urea kg/h	50	50	50
NH ₃ introducido en urea (kg/h)	59	59	59
Ácido sulfúrico introducido en el reactor (kg/h) en forma de H ₂ SO ₄ al 100%	196	180	160
AS introducido en el premezclador (kg/h) expresado como AS al 100%	5	27	54
Sulfato amónico en el UAS producido (kg/h)	269	269	269
Incremento de biuret %	0,5%	0,4%	0,5%
Urea degradada (%) (por hidrólisis o por formación de biuret)	10,8%	8,2%	2,3%

REIVINDICACIONES

1. Reactor tubular, que comprende un cuerpo tubular 14 y una cabeza de reactor 1, en el que la cabeza de reactor comprende:
- 5
- unos medios (3, 3A) para la inyección axial de ácido,
 - unos medios (2, 2A) para la inyección de una base, y
 - una cámara de reacción (3A, 2A),
- 10 caracterizado porque:
- la cabeza de reactor comprende además unos medios (1, 1A) para el suministro de un componente sensible al calor y/o a ácido, y porque:
- 15
- los medios (3, 3A) para la inyección axial de ácido presentan un cono 3A,
 - los medios (2, 2A) para la inyección de la base incluyen una entrada (8), presentan un cono (2A) en su extremo aguas abajo, y forman una primera cámara anular circundante a los medios (3, 3A) para la inyección de ácido,
- 20
- los medios (1, 1A) para el suministro de un componente sensible al calor y/o a ácido incluyen una entrada (7), presentan una sección convergente (1A) en su extremo posterior y forman una segunda cámara anular circundante a los medios (2, 2A) para la inyección de base, y
- 25
- la cámara de reacción está formada por la zona entre el extremo del cono 3A y 2A.
2. Reactor tubular según la reivindicación 1, en el que está dispuesto un prerreactor para la preneutralización del ácido aguas arriba de la cabeza del reactor.
- 30 3. Reactor tubular según la reivindicación 2, en el que el prerreactor es un reactor tubular o un neutralizador de cuba.
4. Reactor tubular según la reivindicación 3, en el que el prerreactor forma parte del reactor tubular principal y los medios para la inyección de amonio u otra base incluyen una entrada (9).
- 35 5. Reactor tubular según la reivindicación 1, en el que un mezclador (12) para la dilución del ácido se dispone aguas arriba de la cabeza del reactor.
6. Utilización del reactor según la reivindicación 1, para la producción de sulfato amónico-urea (UAS), mediante la utilización de los medios (3, 3A) para la inyección axial de ácido para suministrar ácido sulfúrico, los medios (2, 2A) para la inyección de una base para suministrar amonio, y los medios (1, 1A) para el suministro de un componente sensible al calor y/o a ácido para suministrar urea.
- 40 7. Instalación para la fabricación de sulfato amónico-urea, caracterizada porque:
- 45
- presenta un reactor tubular según la reivindicación 1, y en la que
 - se inyecta ácido sulfúrico por los medios (3, 3A) para la inyección axial de ácido,
 - se inyecta amonio por los medios (2, 2A) para la inyección de una base, y
 - se inyecta urea por los medios (1, 1A) para el suministro de un componente sensible al calor y/o a ácido.
- 50 8. Instalación según la reivindicación 7, en la que la cabeza de reactor (1) está precedida por un prerreactor, que presenta unos medios (9) para la inyección de amonio, unos medios (4) para el suministro de ácido y una cámara de reacción (4A).
- 55 9. Instalación según la reivindicación 7, en la que está dispuesto un mezclador (12) para la dilución del ácido aguas arriba de la cabeza del reactor.
10. Instalación según la reivindicación 7, en la que los medios para recibir el vapor son un lavador (S1, S2).
- 60 11. Instalación según la reivindicación 10, en la que el lavador es concebido en dos etapas diferentes (S1, S2).
12. Instalación según la reivindicación 10 u 11, en la que el lavador presenta unos medios 11 para el reciclado de una solución de lavado a los medios (1, 1A) para el suministro de un componente sensible al calor y/o a ácido y/o a los medios (3, 3A) para la inyección axial de ácido.
- 65 13. Instalación según la reivindicación 7, en la que el separador es seguido por un tanque de venteo.

14. Instalación según la reivindicación 7, en la que la producción de sulfato amónico-urea es un procedimiento final de una instalación de urea.

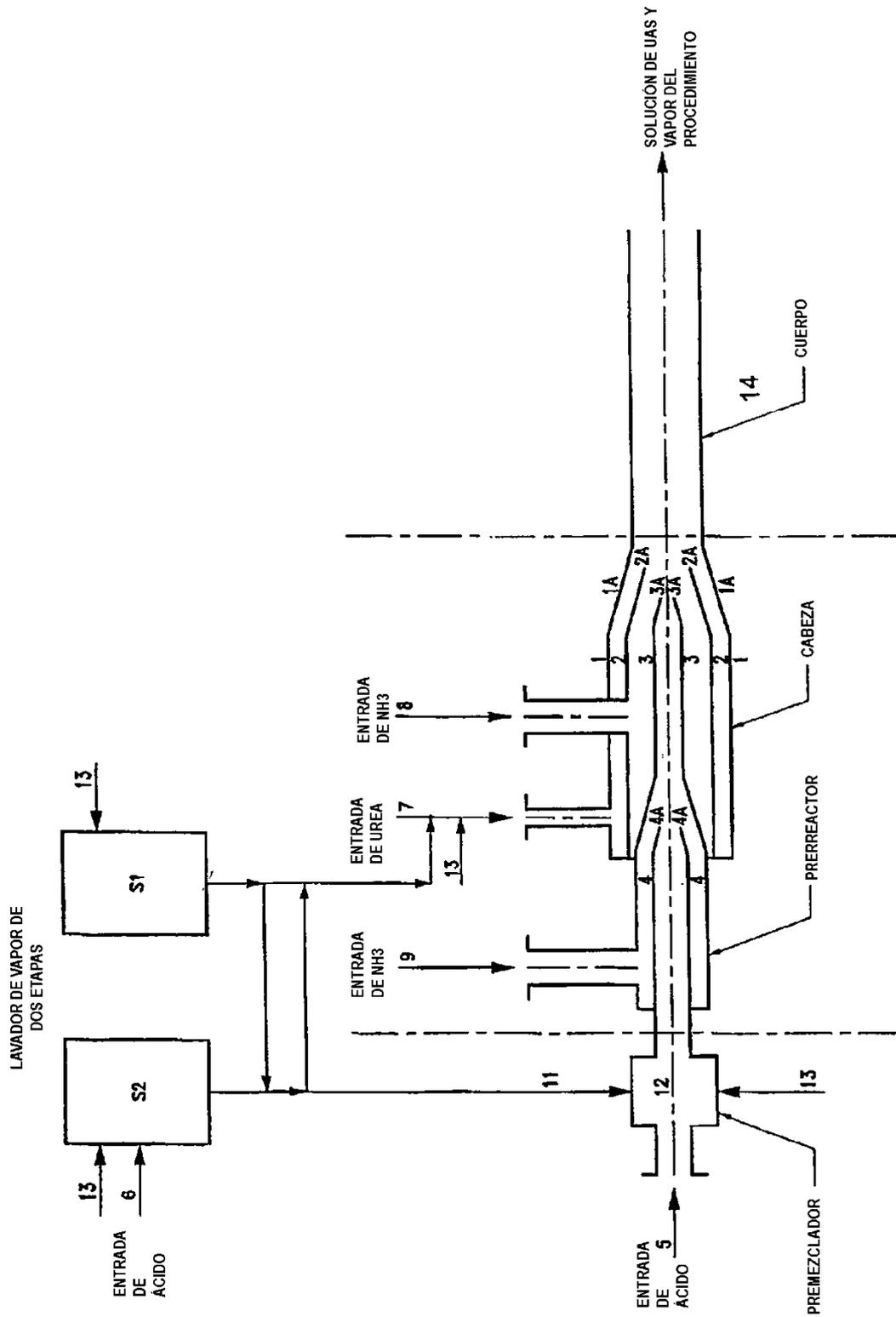


FIG. 1

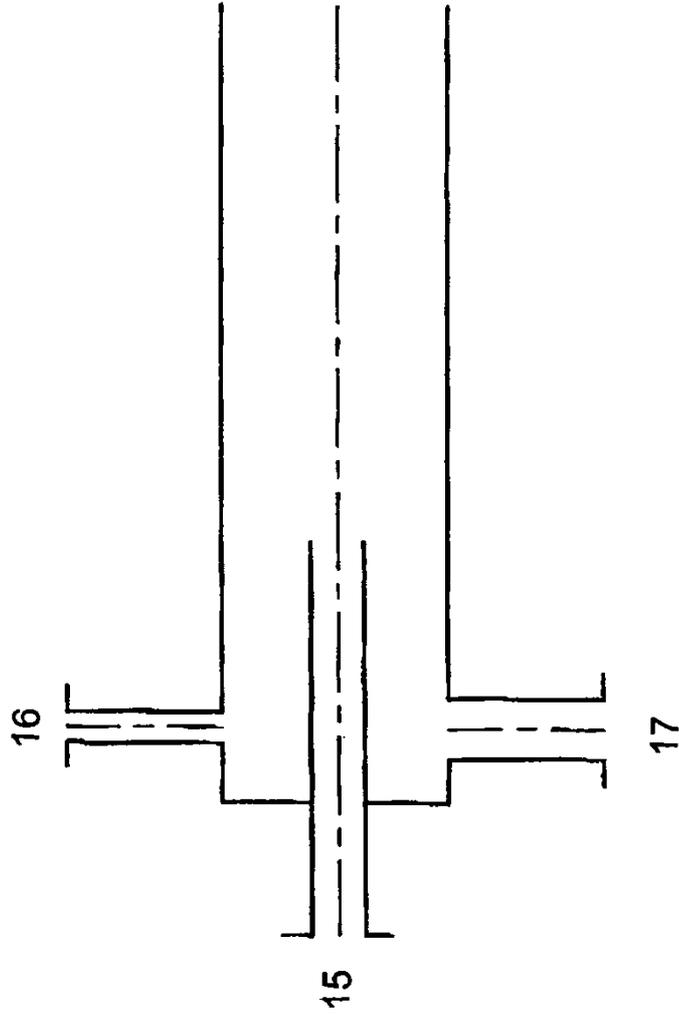


FIG. 2