

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 717**

21 Número de solicitud: 201530983

51 Int. Cl.:

C07C 273/04 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

08.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.06.2016

71 Solicitantes:

ESTEFANO LAGARRIGUE, Roberto (100.0%)
C/ Guatlla nº 7
08480 L'Ametlla del Vallès (Barcelona) ES

72 Inventor/es:

ESTEFANO LAGARRIGUE, Roberto

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

54 Título: **Procedimiento para la producción de urea orgánica así como urea orgánica y AUS32 obtenidas por este procedimiento**

57 Resumen:

Procedimiento para la producción de urea orgánica que, a partir de la mezcla y reacción entre amoníaco (NH₃) preferentemente gaseoso y anhídrido carbónico (CO₂) preferentemente gaseoso en etapas de formación de carbamato (5) de amonio, degradación del carbamato (7), síntesis de la urea (8) y evaporación (9) de la misma, se lleva a cabo a partir de amoníaco orgánico de biomasa (2) animal y vegetal y dióxido de carbono reciclado de gases (6) de calderas de Bio-gas con biomasa vegetal, comprendiendo etapas previas de metanación (1), con "digestor" de biomasa mezclando purines y sangre de cerdo y pollo, hojas y cenizas de pinaza, yagua, hasta obtener: gas metano, aire, amoníaco en estado gaseoso y vapor de agua y regulador de pH y de catálisis (3), donde los gases obtenidos se condensan por enfriamiento y se separa el amoníaco gaseoso para almacenarlo a 13 atmósferas. La invención también reivindica el reactor químico AUS32 (*AdBlue*®) fabricado a partir de urea fabricada a partir de biomasa.

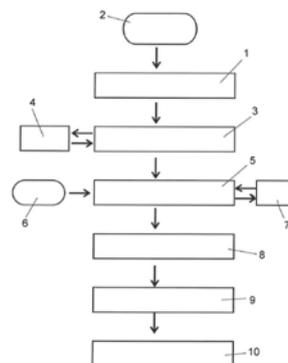


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UREA ORGÁNICA ASÍ
COMO UREA ORGÁNICA Y AUS32 OBTENIDAS POR ESTE
5 PROCEDIMIENTO.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria
10 descriptiva, se refiere a un procedimiento para la producción de urea
orgánica así como urea orgánica y AUS32 obtenidas por este
procedimiento.

El producto AUS32 es la denominación de una disolución de urea al
15 32,5% (Aqueous Urea Solution en inglés)

El objeto de la presente invención se centra, concretamente, en un
procedimiento para la producción de urea orgánica que, de manera
innovadora se lleva a cabo a partir de biomasa como materia prima,
20 concretamente, a partir del amoníaco (NH_3) de biomasas de origen
vegetal y animal, mezclándolo con el dióxido de carbono (CO_2) reciclado
de los gases de escape de una caldera de Bio-gas de ciclo combinado
(gas – sólidos) con biomasa vegetal, para formar un compuesto
intermedio, el cual es el que va a producir la urea orgánica.

25

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca dentro del
sector de la industria dedicada a la fabricación de productos químicos,
30 fertilizantes y las plantas de tratamientos de efluentes domésticos e

industriales, centrándose particularmente en el ámbito de la producción de urea orgánica, compost, agua para riego, reducción de efluentes y gases que producen el efecto invernadero.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Como es sabido, la urea es un compuesto químico cristalino e incoloro, de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Se encuentra abundantemente en la orina y en la materia fecal. Es el principal producto terminal del metabolismo de proteínas en el hombre y en los demás mamíferos. La orina humana contiene unos 20g por litro. En cantidades menores, está presente en la sangre, en el hígado, en la linfa y en los fluidos serosos y también en los excrementos de los peces y muchos otros animales. También se encuentra en el corazón, en los pulmones, huesos, en los órganos reproductivos (semen), hongos, legumbres y cereales.

La urea sirve, actualmente, como materia prima para la formación de alimentos de ganado, fertilizantes agropecuarios, cremas humectantes y como AUS32 (*AdBlue*®) que es un reactor químico para la degradación del óxido nitroso en los gases de escape generados básicamente por los motores de combustión interna. La obtención de dicho compuesto a nivel industrial va a estar condicionado por la formación de carbamatos, en cualquiera de sus materias primas (Biomásas y/o Gas de hidrocarburos)

La utilización de fertilizantes de urea y fosfato permite que las plantaciones se vuelvan más fuertes y pueden sobrellevar, con la ayuda de los productos agroquímicos necesarios, distintos tipos de insectos, bacterias y virus que pueden llegar a afectarlas durante el tiempo que dure la maduración de sus frutos.

30

La utilización de la urea dentro de los sistemas que operan con SCR (Reducción Catalítica Selectiva) como componente principal en el reactor químico AUS32 (*AdBlue*®) (urea y agua destilada) posibilita una disminución importante en las emisiones generadas por los gases de escape de los motores de combustión interna, móviles y estacionarios.

La Urea orgánica, también conocida como carbamida, carbonildiamida o ácido carbamídico, es el nombre del ácido carbónico de la di amida, cuya fórmula química es $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Por otra parte, es conocida la síntesis de urea a nivel industrial (a base de hidrocarburos) y se realiza a partir del cracking del gas para obtener amoníaco (NH_3) líquido y anhídrido carbónico (CO_2) gaseoso. Con dichos componentes mezclados se forma un producto intermedio llamado carbamato de amonio, el cual, a su vez, se deshidrata para formar urea.

En concreto, el proceso completo de “producción tradicional” de la urea a nivel industrial, es decir, el aplicado hasta ahora, puede realizarse según las siguientes etapas:

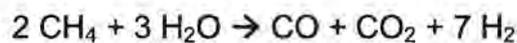
- Obtención de CO_2 .
- Obtención de amoníaco
- Formación de carbamato
- Degradación del carbamato y reciclado
- Síntesis de urea
- Deshidratación, concentración y granulación.

- Obtención de CO_2 . El CO_2 se obtiene a partir de gas natural, mediante la reacción conocida como *reforming*.

30

Antes del *reforming*, deben separarse las impurezas del gas, tales como gotas de aceite, partículas de polvo, y sobre todo desulfurar el gas, ya que el azufre interfiere con la acción de los catalizadores.

- 5 Luego de purificar el gas, se procede a la obtención de CO₂ mediante dos etapas de *reforming* catalítico con vapor de agua. El calor necesario para la reacción, la cual es endotérmica, proviene de la combustión del gas natural y de los gases parcialmente reformados. Se deja entrar aire al reactor para obtener la relación necesaria de H₂/N₂ para la posterior obtención del amoníaco. La reacción es la siguiente:



- 15 Las dos etapas de *reforming* se verifican según la reacción expuesta, y a la salida de la segunda etapa, se obtiene un gas con las siguientes proporciones: 56% H₂, 12% CO, 8% CO₂, 23% N₂ y menos de 0,5% CH₄.

- 20 Para eliminar el CO y convertirlo en CO₂, se realiza la conversión de CO haciendo que reaccione catalíticamente con vapor de agua para formar CO₂ y H₂ usando hierro y cobre como catalizadores.

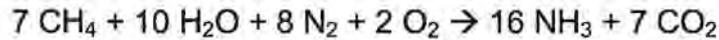
Del gas resultante se separa el CO₂ mediante una solución de mono etanol amina (MEA), mediante la siguiente reacción:



- 30 Compresión del anhídrido carbónico. El dióxido resultante es enviado a dos etapas sucesivas de compresión en las cuáles se eleva la presión a 160 atmósferas absolutas. Al dióxido se le agregan pequeñas cantidades de aire pasivamente para inhibir la acción corrosiva.

- Obtención de amoníaco. Luego de la metanación, el gas circulante se compone de aire, metano y vapor de agua, los cuales reaccionan con catalizador de hierro para formar amoníaco en estado gaseoso según:

5

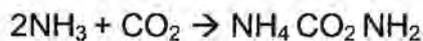


El amoníaco gaseoso se condensa por enfriamiento y se separa del gas para almacenarlo a presión de unas 13 atmósferas. El amoníaco gaseoso remanente es recirculado al loop de síntesis.

10

- Síntesis de la urea. - La reacción se lleva a cabo a altas presiones (200 bar) y el nivel térmico óptimo (190°C) en un reactor construido en acero inoxidable especial. La reacción se produce entre el amoníaco, el CO₂ y la solución reciclada de carbamato, proveniente de la etapa de absorción. El carbamato de amonio se forma a partir de CO₂ y NH₃ según la siguiente reacción (esta reacción genera calor):

15



20

$$\Delta H = -117 \text{ kJ/mol}$$

Amoníaco + Gas Carbónico → Carbamato de Amonio

Antes de ingresar al reactor, el CO₂ es comprimido hasta 200 atm, mediante un compresor eléctrico y el amoníaco hasta 145 atm.

25

El NH₃ y el CO₂ reaccionan rápida y exotérmicamente, en una etapa primera, para formar el carbamato, que luego se deshidrata a urea + agua. Esta reacción logra cerca del 100% en condiciones normales.

30

- Granulación. Luego se pasa al perlado de Urea (formación de pequeñas perlas del orden de 2 - 4 mm de diámetro) se realiza en la Torre de Perlado (Torre de Prilling).

5

La Urea fundida es bombeada a la parte superior de la torre de 80 mts de altura y 16 mts. de diámetro. Mediante un canasto giratorio con unas 6000 pequeñas perforaciones se logra obtener una lluvia de Urea fundida, cuyas gotas se van solidificando primero y enfriando luego durante su caída libre, a la vez que se hace circular aire en sentido contrario mediante grandes ventiladores ubicados en la parte superior de la torre.

10

Se obtiene de este modo el producto final, a unos 40 - 50 °C de temperatura, el cual es transportado mediante elevadores y cintas a los silos de almacenaje.

15

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento para la producción de urea orgánica que la presente invención propone se configura, en cambio, como una destacable novedad dentro de su campo de aplicación, aportando ventajas y características que lo distinguen y mejoran respecto del procedimiento conocido descrito, las cuales se hallan convenientemente recogidas en las reivindicaciones finales que acompañan a la presente memoria descriptiva.

20

25

Conviene mencionar, en primer lugar, que la preparación de urea a nivel industrial, tanto a partir de un hidrocarburo como de una biomasa, se elabora de la mezcla y reacción entre el amoníaco (NH_3) líquido y el anhídrido carbónico (CO_2) gaseoso. La reacción se verifica en dos etapas

30

(comunes para ambas materias primas):

En la primera etapa, los componentes mezclados forman el carbamato de amonio.

5

En la segunda etapa, el carbamato amónico se deshidrata para formar urea.

Las velocidades de las reacciones son diferentes. La primera etapa es mucho más rápida que la segunda, con lo cual el carbamato intermedio se acumula. Además, la primera reacción no se verifica por completo, por lo que también quedan amoníaco y dióxido libres. En adición a esto, debe mencionarse que el carbamato es un producto altamente corrosivo, por lo cual, lo que se hace es degradar la parte de carbamato no convertido a urea en sus reactivos de origen, y luego volver a formarlo.

15

Además la primera reacción es exotérmica, y la segunda es endotérmica.

Un problema importante en este proceso es que en el segundo paso de la reacción, se forma un producto llamado "biuret", que resulta de la unión de dos moléculas de urea con pérdida de una molécula de amoníaco. Este producto es indeseable por ser un tóxico. Por esta razón es necesaria su eliminación.

20

En cuanto a las materias primas, sin embargo, las diferencias son importantes a tener en cuenta. Las materias primas involucradas en la producción de urea orgánica de base biomasa son:

25

1. el "Amoníaco Orgánico" (NH_3) de origen

30

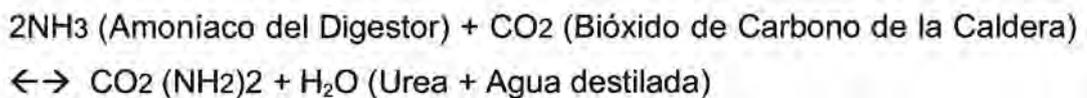
- animal, tal como los excrementos (purines) de porcinos, aviar,

vacunos, lanares, la sangre de estos animales citados, los pelajes o los componentes orgánicos de los mismos tal como las vísceras, o de

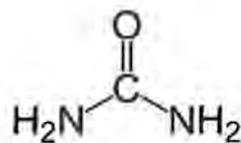
- 5
- vegetal tal como la pinaza mediterránea, las hojas de árboles y arbustos, las verduras, las frutas, u otros componentes derivados de los bosques tal como las cortezas o los piñones.

- 10
2. el dióxido de carbono (CO₂) obtenido por ejemplo de los gases de escape de las calderas de los generadores de vapor de las plantas de Bio-gas y/o los producidos por el aprovechamiento calorífico de biomásas vegetales,

15 para formar el compuesto intermedio carbamato de amonio, el cual es el que va a producir la urea, según el siguiente esquema:



20



25 En cambio, las materias primas involucradas en la producción de urea de base hidrocarburos son: el "Amoniac" (NH₃) a partir del Cracking del "gas reformado" (craqueo-ruptura de las moléculas de CH₄) (Hidrocarburos) y el dióxido de carbono (CO₂) a partir de gas natural, mediante la reacción conocida como reforming. Combinados estos dos elementos se produce la urea.

Tras establecer las premisas descritas, el procedimiento para la producción de urea orgánica de base biomasa, objeto de la presente invención comprende las siguientes etapas:

5

– Etapa de metanación: Lo primero es cargar en un “digestor” de biomasa una mezcla formada por: “purines de cerdo, sangre de cerdo, purines de pollo, sangre de pollo, hojas de pinaza (actúa como regulador del pH), cenizas de pinaza (actúa como regulador del pH) y agua” o

10 cualquiera de las otras biomasa vegetales/ animales/ humanas anteriormente descritas. Esta mezcla se calienta externamente para acelerar y producir una reacción química que permita obtener: gas metano, aire, amoníaco preferentemente en estado gaseoso y vapor de agua.

15

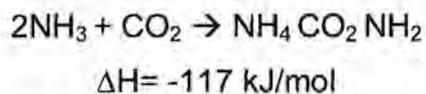
– Etapa de catálisis: La masa de gases obtenidos en la etapa anterior, se condensan por enfriamiento y se separa el amoníaco gaseoso para almacenarlo a una presión de 13 atmósferas. El amoníaco preferentemente gaseoso remanente es recirculado al loop de síntesis.

20

– Etapa de formación de carbamato: La reacción de síntesis de Urea se lleva a cabo a altas presiones (200 bar) y el nivel térmico óptimo (190 °C) en un reactor en acero inoxidable especial.

25 En dicho reactor se introducen los gases de escape de la caldera de la turbina de metano + combustible vegetal y se mezcla con el amoníaco preferentemente gaseoso.

30



El carbamato de amonio se produce entre el CO_2 y NH_3 originando una reacción exotérmica.

5 Los componentes CO_2 y NH_3 reaccionan rápida y exotérmicamente en una primera etapa, para formar carbamato, que luego se deshidrata para formar urea + agua.

- Etapa degradación del carbamato: No todo el carbamato de amonio se descompone en urea + agua. La fracción que se descompone para formar urea en relación a la cantidad total se denomina: "Conversión"

10

La Conversión está en el orden del 70%. Es decir, de cada 100 kg de carbamato que se forman, sólo 70 kg pasan a formar urea. El resto se debe reciclar permanentemente de manera continua para lograr una conversión total.

15

Dado que el carbamato se forma mucho más rápido que la urea, y al ser un producto altamente corrosivo, su manejo es muy difícil. Por esta razón lo que se debe hacer es degradarlo nuevamente a NH_3 y CO_2 para luego volver a formarlo.

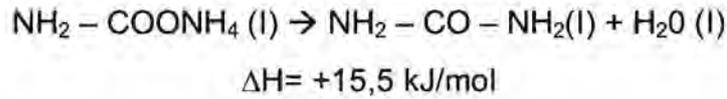
20

Dicha degradación, preferentemente, se realiza, por ser más económica, a través del *stripping* (desprendimiento) del amoníaco, desplazando la reacción hacia los productos que lo forman. Al bajar la presión parcial del reactivo, el sistema reacciona hacia el equilibrio degradando el carbamato.

25

- Etapa de síntesis de urea: El carbamato se deshidrata a urea mediante la reacción:

30



- 5 Esto es una reacción endotérmica. La cinética de la reacción aumenta con la temperatura (se puede aprovechar la generada por la caldera), aumentando la relación NH_3/CO_2 y disminuyendo la presencia de agua.

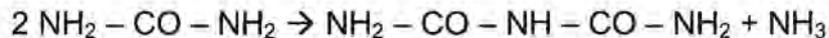
- 10 La producción de urea se consigue en un reactor vertical, que opera a 188 – 190 °C y 160 Kgf/cm² absoluta, una relación de N/C de 3,6 – 3,8, un tiempo de residencia aproximado a los 45 minutos y un grado de conversión (en un paso) del 65 al 70%.

- 15 Una de las opciones para optimizar el proceso es realizar operaciones combinadas para la formación de carbamato (exotérmica y rápida) en la parte inferior de dicho reactor por la alimentación de CO_2 y NH_3 en exceso y la descomposición del carbamato en urea (mucho más lenta y endotérmica).

- 20 Esta etapa es fundamental para reducir el biuret, debiéndose llegar a una concentración del 80% de urea.

El biuret se forma cuando dos moléculas de urea se unen liberando una molécula de amoníaco:

25



- 30 Se trata de una sustancia altamente tóxica para las plantas e inconveniente para su utilización en productos para reducir emisiones de óxidos de nitrógeno, como el reactor químico AUS32 (*AdBlue*®). Para

bajar su concentración en valores menores a 0,35% se debe lograr un exceso de amoníaco en la síntesis de urea (por ello preferentemente, se utilizan las biomásas combinadas de animales y vegetales). Esto se puede lograr mediante un concentrador de vacío el cual se calienta (aplicando el calor externo) utilizando el vapor de agua residual del generador de vapor. Este método se denomina urea de síntesis la cual, una vez lograda, se bombea a una unidad de evaporación.

- Etapa de Evaporación: La corriente proveniente del concentrador se sigue concentrando en dos etapas de evaporación, la primera de ellas (se concentra hasta en un 95%) operando a 0,3 kg/cm² absolutos y la segunda (se concentra hasta 99,8%) a muy alto vacío, para lograr la evaporación del agua sin descomponer térmicamente la urea. Se debe utilizar un eyector de grandes dimensiones para lograr los niveles de vacío requeridos.

Se obtiene de este modo urea fundida a 132°C con muy bajo contenido de agua (aprox. 0,5%).

Esta corriente puede ser enviada a una Torre de *Prilling* o granulación, para la formación de perlas de urea.

Como se ha señalado en apartados anteriores, la urea tiene múltiples aplicaciones y usos, por lo que resulta un producto interesante y de grandes posibilidades para su producción industrial, si bien, tratándose de urea orgánica de biomásas las posibilidades de uso y las ventajas son mucho mayores.

Debido a su alto contenido en nitrógeno, la urea preparada comercialmente se utiliza en la fabricación de fertilizantes agrícolas, como estabilizador en explosivos de carbono-celulosa o como componente

básico de resinas preparadas sintéticamente. Asimismo se usa en piensos para rumiantes como suplemento alimentario. En dermatología también se utiliza como humectante natural. Se encuentra presente en adhesivos, plásticos, resinas, tintas, productos farmacéuticos y acabados para productos textiles, papel y metales.

Por otra parte, los impactos socioeconómicos positivos de esta reingeniería en la fabricación de urea orgánica en la industria son obvios: los fertilizantes son críticos para lograr el nivel de producción agrícola necesario para alimentar la población mundial, rápidamente creciente.

Una de las ventajas derivadas del procedimiento es, pues, la optimización de fábricas de purines y tratamientos de efluentes existentes en España y otras partes del mundo pensadas originalmente como fábricas de Bio-Gas o de tratamiento de residuos para generación de energía eléctrica.

En concreto, el procedimiento de producción de urea orgánica de biomasa permite realizar múltiples acciones en dichas fábricas tales como:

- Activar la generación desde la misma granja de producción de los Purines del amoníaco.
- Incentivar su generación durante el traslado granja – fábrica de Bio-Gas.
- Modificar el reactor de digestión actual para poder optimizar los procesos biológicos (descritos anteriormente) para la obtención de: Gas metano (generador de electricidad) y urea orgánica de biomasa.
- Modificar la salida de gases de escape de la caldera de vapor, redirigiendo la misma hacia el digestor para la utilización de todo el dióxido de Carbono que actualmente se expulsa a la atmósfera, utilizar

la temperatura de los gases de escape para aumentar los tiempos de digestión en el generador y en los procesos en cadena de obtención de amoníaco, la formación de carbamato, la descomposición del mismo, la síntesis de la urea, la formación del biuret, la concentración y la Evaporación (todos estos procesos han sido explicados anteriormente).

- Utilización además de un circuito cerrado de gases que permita la recuperación de los gases nocivos tal como el nitrógeno amoniacal que actualmente se vierten a la atmósfera, cumpliendo y mejorando lo impuesto por la actual normativa del RCCDE para el periodo post 2012.

- Generar un composte final con un bajísimo contenido amoniacal para su utilización como composte activo, no dañino para el medio ambiente.

- Utilizar la biomasa vegetal que se genera, logrando minimizar el riesgo de incendios en los bosques y generando necesidades de mano de obra y tecnificación para su recogida y traslado a las plantas de tratamiento de Bio gas.

- Utilizar como materia prima para obtención de amoníaco la sangre de los animales (dependiendo de su Peso/ Tamaño) actualmente utilizada principalmente como materia prima para la harina de origen animal (uno de los principales causantes de la enfermedad conocida como: "Encefalopatía Espongiforme Bovina o Mal de la Vaca Loca").

- Eliminar la contaminación ambiental en los efluentes de los mataderos de toda índole (Lanar, Vacuno, Porcino, Aviar, etc.).

- Utilizar la Urea Orgánica de biomosas obtenida como componente

fundamental en la elaboración del reactor químico AUS32 (*AdBlue*®), orgánico que es un elemento que reduce las emisiones de óxido nitroso producidos por los gases de escape de vehículos, viviendas, industrias, etc.

5

En definitiva, el procedimiento supone una gran ventaja en cuanto a la aportación de impactos positivos indirectos para el medio ambiente natural que provienen del uso adecuado de las biomásas vegetales y animales; además la fabricación de fertilizantes en base orgánica permite intensificar la agricultura en los terrenos existentes, reduciendo la necesidad de expandirla hacia otras tierras que puedan tener usos naturales o sociales distintos.

10

Además se reduce sustantivamente, los impactos ambientales negativos que de la producción de fertilizantes con base de hidrocarburos suelen ser severos. Las aguas residuales no constituyen un problema. Al haber sido tratadas como parte del proceso son levemente acidas (dependiendo del tipo de planta), y su contenido de sustancias tóxicas son mínimos (concentraciones de: amoníaco o los compuestos de amonio, urea, cadmio, arsénico, fluoruros y fosfato).

15

20

El tratamiento del agua como agente activo en la fabricación de la urea orgánica es la causa de que sus efluentes, sólidos totales suspendidos, nitrato y nitrógeno orgánico, fósforo, potasio, y (como resultado), estén dentro de los parámetros normales para fertirriego en DBO (demanda biológica de oxígeno) y DQO (demanda química de oxígeno).

25

El proceso de obtención de urea orgánica evita la contaminación que se produce actualmente conocida como "eutrofización de las aguas superficiales o contaminación con nitrógeno del agua freática".

30

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, un plano en el que con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La figura número 1 y única.- Muestra, mediante un diagrama de bloques, un esquema de las etapas del procedimiento para la producción de urea orgánica, objeto de la invención.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

A la vista de la descrita figura 1 y única, y de acuerdo con la numeración adoptada en ella, se puede apreciar cómo el procedimiento para la producción de urea orgánica que la invención propone, comprende las siguientes etapas:

- Etapa de metanación (1): que en un "digestor" de biomasa se mezcla biomasa animal y vegetal (2) formada por: "purines de cerdo, sangre de cerdo, purines de pollo, sangre de pollo, hojas de pinaza (que actúan como regulador de pH), cenizas de pinaza (que actúan como regulador de pH), y agua" que se calienta externamente para obtener: gas metano, aire, amoníaco en estado gaseoso y vapor de agua.

- Etapa de catálisis (3), donde la masa de gases obtenidos en la etapa anterior, se condensan por enfriamiento y se separa el amoníaco gaseoso para almacenarlo a una presión de 13 atmósferas. El amoníaco gaseoso remanente (4) es recirculado al loop de síntesis.

La síntesis de urea se realiza a partir de amoníaco (NH_3) líquido y

anhidrido carbónico (CO₂) gaseoso. La reacción se verifica en 2 pasos. En el primer paso, los reactivos mencionados forman un producto intermedio llamado carbamato de amonio y, en la segunda etapa, el carbamato se deshidrata para formar urea.

5

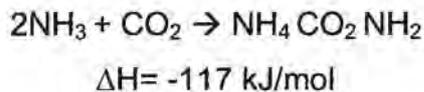
- Etapa de formación de carbamato (5)

En dicho reactor se introducen los gases de escape (6) de la caldera de la turbina de metano + combustible vegetal y se mezcla con el amoníaco gaseoso.

10

El carbamato de amonio se produce entre el CO₂ y NH₃ produciendo una reacción exotérmica.

15



Los componentes CO₂ y NH₃ reaccionan rápida y exotérmicamente en una primera etapa, para formar carbamato, que luego en una segunda etapa se deshidrata para formar urea + agua en una reacción endotérmica. La formación del carbamato se realiza en dos fases

20

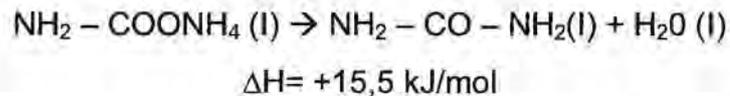
Surge un problema dado que las velocidades de las reacciones son diferentes: la primera etapa es mucho más rápida que la segunda, con lo cual el carbamato intermedio se acumula. Además, la primera reacción no se da por completo, es decir, el rendimiento de la reacción no es del 100%, por lo que también quedan NH₃ y CO₂ libres. Como que el carbamato es un producto altamente corrosivo, lo que se hace es degradar la parte de carbamato no convertida a urea en sus reactivos de origen (etapa 7), y luego volver a formarlo.

30

- Etapa de degradación del carbamato (7):

Ya que no todo el carbamato de amonio se descompone en urea + agua. La fracción del carbamato que no se descompone para formar urea se
 5 recicla de manera continua para lograr una conversión total, siendo degradado nuevamente a NH_3 y CO_2 para luego volver a formar carbamato.

- Etapa de síntesis de urea (8): donde el carbamato se deshidrata para
 10 formar urea mediante la reacción:



15 La reacción de síntesis de Urea se lleva a cabo a altas presiones (200 bar) por ejemplo y el nivel térmico óptimo (190 °C) por ejemplo en un reactor en acero inoxidable especial.

Esto es una reacción endotérmica. La cinética de la reacción aumenta con
 20 la temperatura (se puede aprovechar la generada por la caldera), aumentando la relación NH_3/CO_2 y disminuyendo la presencia de agua.

La producción de urea se consigue en un reactor vertical, que opera a 188
 – 190 °C y 160 Kgf/cm^2 absoluta, una relación de N/C de 3,6 – 3,8, un
 25 tiempo de residencia aproximado a los 45 minutos y un grado de conversión (en un paso) del 65 al 70%.

Una de las opciones para optimizar el proceso es realizar operaciones
 combinadas para la formación de carbamato (exotérmica y rápida) en la
 30 parte inferior de dicho reactor por la alimentación de CO_2 y NH_3 en exceso y la descomposición del carbamato en urea (mucho más lenta y

endotérmica).

Esta etapa es fundamental para reducir el biuret, debiéndose llegar a una concentración del 80% de urea.

5

- Etapa de Evaporación (9): La corriente proveniente del concentrador se sigue concentrando en dos etapas de evaporación, la primera de ellas (se concentra hasta en un 95%) operando a 0,3 kg/cm² absolutos y la segunda (se concentra hasta 99,8%) a muy alto vacío, para lograr la evaporación del agua sin descomponer térmicamente la urea. Se debe utilizar un eyector de grandes dimensiones para lograr los niveles de vacío requeridos.

10

Se obtiene de este modo urea fundida a 132°C con muy bajo contenido de agua (aprox. 0,5%).

15

Esta urea obtenida con el procedimiento de la invención ha sido fabricada a partir de biomasa así como el reactor químico AUS32 (*AdBlue*®) comprende la urea fabricada según la invención.

20

Opcionalmente, se contempla una etapa de granulación (10) donde la corriente puede ser enviada a una Torre de *Prilling* o granulación, para la formación de perlas de urea.

25

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciéndose constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otros modos de realización que difieran en detalle de la indicada a título

30

de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de urea orgánica que, elaborada a partir de la mezcla y reacción entre amoníaco (NH_3) preferentemente gaseoso y anhídrido carbónico (CO_2) preferentemente gaseoso en, al menos, dos etapas (5, 8), una donde los componentes mezclados forman el carbamato de amonio, y otra donde dicho carbamato amónico se deshidrata para formar urea, y preferentemente contemplando una etapa de formación del carbamato (5), una etapa de degradación de carbamato (7) a CO_2 y NH_3 , una etapa de síntesis de la urea (8) y una etapa de evaporación del agua (9), está **caracterizado** porque se lleva a cabo a partir de biomasa como materia prima.

2.-Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el amoníaco utilizado es amoníaco orgánico de biomosas (2) de origen animal y vegetal.

3.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el dióxido de carbono utilizado es dióxido de carbono reciclado de los gases de escape (6) de calderas de Bio-gas de ciclo combinado (gas – sólidos) con biomasa vegetal.

4.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el dióxido de carbono es el obtenido de los gases de escape de las calderas de los generadores de vapor de plantas de Bio-gas y/o los gases producidos por el aprovechamiento calorífico de biomosas vegetales.

5.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque, además de las

etapas de formación de carbamato (5), degradación de carbamato (7), síntesis de urea (8) y su evaporación (9), comprende las siguientes etapas previas:

5 - Etapa de metanación (1), donde se carga en un "digestor" de biomasas (2) biomasa tal como una mezcla de purines de cerdo, sangre de cerdo, purines de pollo, sangre de pollo, hojas de pinaza (actúa como regulador del pH), cenizas de pinaza (actúa como regulador del pH) y agua, y se calienta externamente hasta obtener:
10 gas metano, aire, amoníaco en estado gaseoso y vapor de agua; y

 - Etapa de catálisis (3), donde la masa de gases obtenidos en la etapa anterior, se condensan por enfriamiento y se separa el amoníaco gaseoso para almacenarlo a una presión de 13 atmósferas.

15 6.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque en la etapa de catálisis (3) el amoníaco gaseoso remanente (4) es recirculado.

20 7.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque en la etapa de degradación del carbamato (7), el carbamato de amonio que no se descompone en Urea y Agua y, por tanto, no forma parte de la conversión, es reciclarlo permanentemente de manera continua, siendo degradado nuevamente a
25 NH₃ y CO₂ para luego volver a formarlo.

 8.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque en la etapa de síntesis de urea (8) la producción se produce en un reactor vertical, que
30 opera a 188 – 190 °C y 160 Kg/cm² absoluta, una relación de N/C de 3,6

– 3,8, un tiempo de residencia aproximado a los 45 minutos y un grado de conversión del 65 al 70%.

5 9.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según la reivindicación 8, **caracterizado** porque para optimizar el proceso se realizan operaciones combinadas para la formación de carbamato, exotérmica y rápida, en la parte inferior de dicho reactor por la alimentación de CO_2 y NH_3 en exceso, y la descomposición del carbamato en urea, mucho más lenta y endotérmica.

10

10.- Procedimiento para la producción de urea orgánica, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** porque, para bajar la concentración de biuret en valores menores a 0,35% y lograr un exceso de amoníaco en la síntesis de urea (8) se utiliza un concentrador de vacío el cual se calienta utilizando el vapor de agua residual del generador de vapor de la planta de Bio-gas.

15

11.- Procedimiento de fabricación de AUS32 **caracterizado** por comprender urea fabricada a partir de biomasa.

20

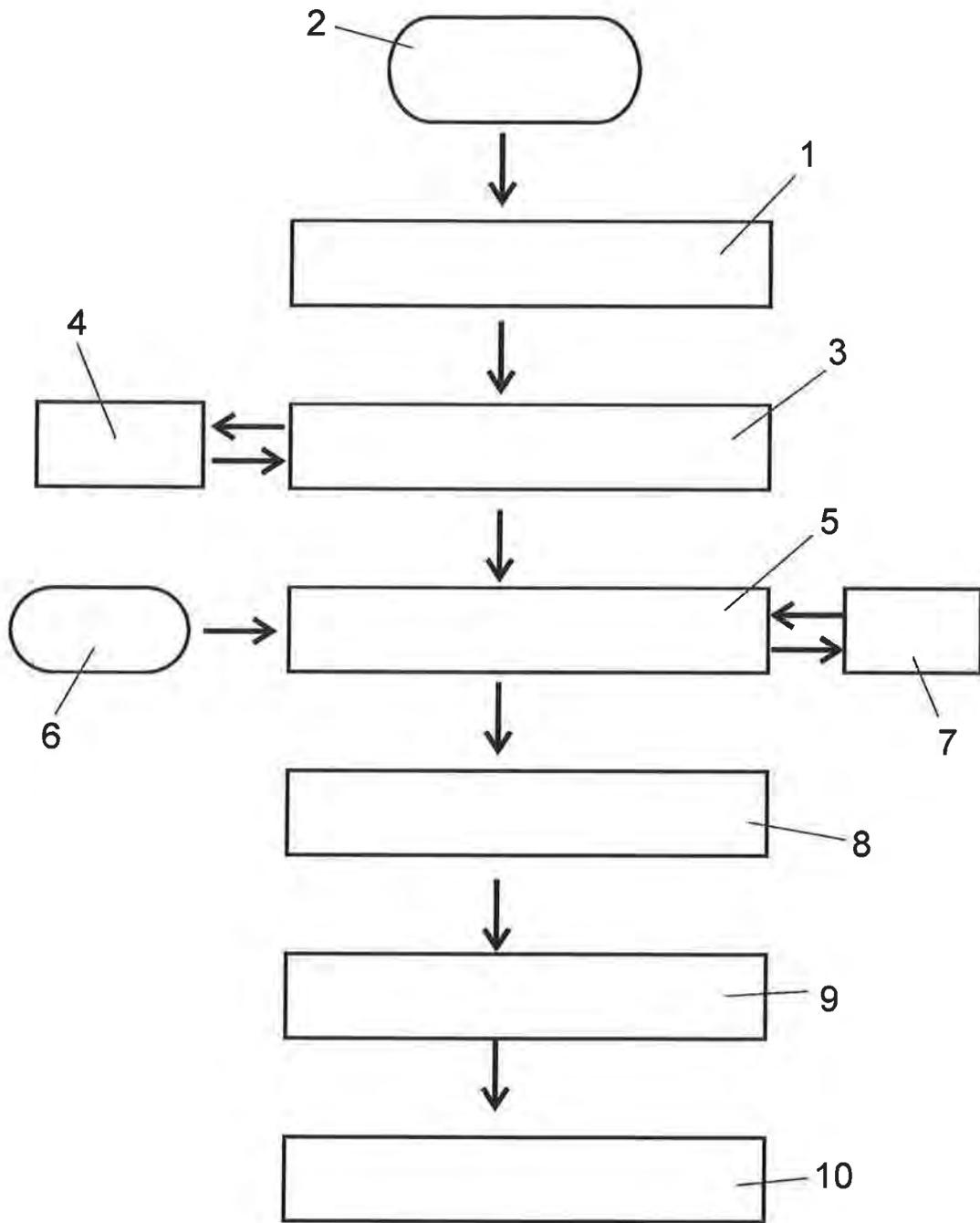


FIG. 1



- ②① N.º solicitud: 201530983
②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.07.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07C273/04** (2006.01)
C05C9/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20140217206 A1 (COLLINS, T.R. et al.) 07.08.2014, párrafos [0002],[0005],[0008],[0021],[0048]; figuras 1,5,6,8,9.	1,2,11
X	WO 2010139028 A1 (INDUSTRIAL ECOSYSTEMS PTY LTD) 09.12.2010, página 1, líneas 4-7; página 2, línea 31 – página 3, línea 5; página 5, líneas 25 – página 6, línea 8; página 9, líneas 1-9; página 12, líneas 8-15.	1-4,11
X	US 20080040975 A1 (CALDERON, A.) 21.02.2008, párrafos [0001],[0012],[0029],[0032].	1-4,11
X	WO 2007019643 A1 (VARIPOWER TECHNOLOGY PTY LTD) 22.02.2007, página 6, líneas 1-12; página 7, líneas 15-17; página 10, líneas 4-9; página 14, líneas 16-21.	1,2,11
A	SPINELLI, D. et al. "Environmental analysis of sunflower production with different forms of mineral nitrogen fertilizers". Journal of Environmental Management 2013, Volumen 129, páginas 302-308. [Disponible en línea el 13.08.2013]. Ver página 305, apartado 2.3.2.	1-11
A	WO 2005005576 A1 (RENTECH, INC.) 20.01.2005, página 1, líneas 12-18; página 5, líneas 1-14; reivindicación 1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.06.2016

Examinador
G. Esteban García

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C05C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CL TXTE, BIOSIS, EMBASE, XPESP, GOOGLE PATENTS, GOOGLE SCHOLAR, PUBMED, PUBCHEM

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.06.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3-11	SI
	Reivindicaciones 1, 2	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 5-10	SI
	Reivindicaciones 1-4,11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 20140217206 A1 (COLLINS, T.R. et al.)	07.08.2014
D02	WO 2010139028 A1 (INDUSTRIAL ECOSYSTEMS PTY LTD)	09.12.2010
D03	US 20080040975 A1 (CALDERON, A.)	21.02.2008
D04	WO 2007019643 A1 (VARIPOWER TECHNOLOGY PTY LTD)	22.02.2007
D05	SPINELLI, D. et al. "Environmental analysis of sunflower production with different forms of mineral nitrogen fertilizers". Journal of Environmental Management 2013, Volumen 129, páginas 302-308.	23.08.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento en varias etapas para la producción de **urea** orgánica a partir de la mezcla y reacción entre amoníaco (NH₃) y anhídrido carbónico (CO₂), que utiliza **biomasa** como materia prima.

Novedad (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

El documento D01 divulga procedimientos de conversión de biomasa y fluidos de desecho procedentes de biomasa en productos químicos de mayor valor, como **urea**, mediante procesos de biogasificación (ver párrafo [0002], figura 1). El método de producción de urea incluye la limpieza y mezcla de la biomasa, la gasificación de los pellets en un gasificador y la combinación de la corriente de dióxido de carbono resultante con amoníaco (ver párrafo [0005]). Así, la corriente de gas de síntesis resultante del gasificador se limpia y se comprime a altas presiones antes de entrar a las unidades de formación de amoníaco y urea, y la corriente de amoníaco se procesa en un sistema de reciclado (ver párrafos [0008] y [0021]). El procedimiento divulgado en D01 puede ser un procedimiento modular (ver párrafo [0048]), incluyendo un módulo de producción de urea mediante la condensación del carbamato en un reactor vertical (etapa 5 del procedimiento de la invención; ver figuras 5 y 8), a partir de dióxido de carbono y amoníaco, con posterior extracción de agua y secado, que da lugar a urea granular apropiada para su almacenamiento (etapa 9 del procedimiento de la invención; ver figuras 6 y 9), pudiendo reciclar también el carbamato que no ha reaccionado.

Por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones **1, 2** no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01.

Actividad inventiva (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

El documento D02 divulga un método y un sistema integrado para la producción, por combustión de biomasa, de energía eléctrica y un fertilizante (página 1, líneas 4-7), que puede ser **urea** (ver página 5, líneas 25-27). El procedimiento comprende la combustión de biomasa, que da lugar a energía y un gas de escape; la producción de un líquido a partir de los compuestos extraídos del gas de escape; y la síntesis de un fertilizante por combinación de algunos de los compuestos presentes en dicho líquido (ver página 2, línea 31-página 3, línea 5). En concreto, el documento recoge el procedimiento de obtención de urea a partir de los compuestos nitrogenados y el dióxido de carbono extraídos de los gases de escape de la combustión de la biomasa (ver página 5, líneas 25-página 6, línea 8), que puede ser de origen animal (purines) o vegetal (hojas, madera, papel, paja, etc.) (ver página 9, líneas 1-9). La reacción de amoníaco, a su vez preparado a partir de nitrógeno e hidrógeno, con dióxido de carbono da lugar a carbamato amónico, que, posteriormente, se descompone en urea y agua (ver página 12, líneas 8-15).

La diferencia existente entre el procedimiento de la solicitud y el divulgado en el documento D02 es que en éste último no se recoge explícitamente la etapa de degradación de carbamato amónico a CO₂ y NH₃ (etapa 7 del procedimiento de la invención).

Sin embargo, la posibilidad de reciclar el carbamato amónico no transformado a urea es de sobra conocida en el estado de la técnica, por lo que se considera que forma parte del conocimiento general del experto en la materia del campo al que pertenece la invención.

Así, por ejemplo, el documento D05 divulga un procedimiento para la preparación de fertilizantes de **urea** por reacción de amoníaco líquido y dióxido de carbono a alta presión, que incluye la formación de una disolución de los reactivos que da lugar a carbamato amónico, el cual se deshidrata para formar una disolución de urea, cuya concentración por medio de vacío, cristalización o evaporación, seguida de un proceso de granulación permite obtener el producto final. El diseño de los procesos de producción de urea comprende la recuperación del exceso de amoníaco y la descomposición del carbamato para facilitar el reciclado de amoníaco y dióxido de carbono (ver página 305, apartado 2.3.2).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-4** no presenta actividad inventiva según lo divulgado en el documento D02.

El documento D03 divulga igualmente un sistema para la generación de varios productos valiosos a partir de materiales carbonosos, como biomasa (párrafo [0001]). En concreto, el procedimiento permite obtener **urea** a partir de los gases de escape producidos en la generación de energía eléctrica, que comprenden dióxido de carbono y nitrógeno (ver párrafo [0012]). Así, la síntesis de urea puede realizarse mediante la ruta habitual, que supone la formación de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno y la posterior reacción con dióxido de carbono (ver párrafos [0029] y [0032]).

Como en el caso anterior, la diferencia existente entre el procedimiento de la solicitud y el divulgado en el documento D03 es que en éste último no se recoge la etapa de degradación de carbamato amónico para recuperación de CO₂ y NH₃.

Siguiendo el mismo razonamiento expuesto para D02, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-4** no presenta actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D03 y teniendo en cuenta el conocimiento general del estado de la técnica del campo al que pertenece la invención.

Por otro lado, el documento D04 divulga un sistema para la generación de energía eléctrica a partir de materiales carbonosos, como biomasa (ver página 7, líneas 15-17), que comprende la gasificación del material de partida para producir gas de síntesis, y la utilización de dicho gas en una planta química (ver página 6, líneas 1-12), que puede ser una planta de síntesis de **amoniaco/urea**, en la que se prepara amoníaco por reacción de nitrógeno e hidrógeno, que posteriormente reacciona con dióxido de carbono dando lugar a urea (ver página 10, líneas 4-9; página 14, líneas 16-21).

Al igual que en los casos anteriores (D02 y D03), se considera que el objeto de las reivindicaciones **1 y 2** carece de actividad inventiva según lo divulgado en el documento D04 y teniendo en cuenta el conocimiento general del estado de la técnica del campo al que pertenece la invención.

La reivindicación independiente **11** se refiere a un procedimiento de fabricación de AUS32 (disolución de urea al 32,5%) que comprende urea fabricada a partir de biomasa. Se considera que, teniendo en cuenta que el producto de partida para la fabricación de la disolución es la urea sólida y que el origen de dicha urea no le confiere ninguna característica técnica especial, no es posible reconocer actividad inventiva para la reivindicación **11**.

Por tanto, se considera que el objeto de la reivindicación **11** no posee actividad inventiva a la luz de lo divulgado en cada uno de los documentos D01-D04 tomados por separado.

En conclusión, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-4, 11** no reúne, respecto al estado de la técnica, los requisitos de patentabilidad establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes.

Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica divulgación ni sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia un procedimiento de obtención de urea a partir de biomasa que comprende una etapa de **metanación** de ésta en un digestor y posterior **catálisis** (reivindicación dependiente **5**), y, por tanto, tampoco hacia las reivindicaciones **6-10** que dependen de ella.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **5-10** reúne los requisitos de patentabilidad establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.