(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 835**

(51) Int. CI.:

C01C 1/24 (2006.01)
C05C 9/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2005 PCT/NO2005/000243**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2006 WO06004424**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2005 E 05761436 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1781569**

(54) Título: **Método para producir un fertilizante que contiene urea y sulfato de amonio**

(30) Prioridad:

01.07.2004 NO 20042782

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2018

(73) Titular/es:

YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
P.O. Box 343 Skøyen
0213 Oslo, NO

(72) Inventor/es:

INGELS, RUNE;
RONDEAU, XAVIER y
LEDOUX, FRANÇOIS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Método para producir un fertilizante que contiene urea y sulfato de amonio

La invención se refiere a un método para producir un fertilizante que contiene urea y sulfato de amonio (AS, por sus siglas en inglés). El AS se sintetiza directamente en la disolución de urea usando la tecnología de reactor tubular (PR, por sus siglas en inglés).

Antecedentes

La urea es el fertilizante que contiene nitrógeno más común, su consumo a nivel mundial ha aumentado considerablemente, desde ~20 millones de toneladas a principios de los años setenta hasta ~100 millones de toneladas al inicio del siglo XXI. El nitrógeno es el constituyente básico para cualquier sistema vivo (proteína).

Debido a la agricultura intensiva y a la reducción de emisiones de azufre en el aire por la industria y el posterior suministro al suelo por medio de la lluvia, la agricultura moderna requiere azufre además de nitrógeno.

La buena práctica agrícola requiere habitualmente N y S en una relación de 10/1 a 5/1 con el fin de responder a la demanda de los cultivos, por ejemplo 150 kg de N/ha/año de N y 30 kg de S/ha/año.

La falta de azufre da como resultado tanto una menor cantidad como menor calidad de los cultivos, y la deficiencia de azufre se ve a menudo reflejada en el contenido y el tipo de proteínas. De hecho, el azufre es un elemento principal que entra en la química de las células biológicas, en moléculas tales como aminoácidos (cistina, metionina, etc.). También es un catalizador para la fotosíntesis y, en algunos casos, puede mejorar la fijación del nitrógeno atmosférico.

Los iones sulfato están fácilmente disponibles para la planta, mientras que el azufre elemental tiene que oxidarse en primer lugar por las bacterias del suelo.

Por todos estos motivos, el sulfato de urea y amonio (UAS, por sus siglas en inglés), obtenido a través del mezclado de urea y sulfato de amonio parece ser un fertilizante compuesto muy interesante que comprende al mismo tiempo nitrógeno por un lado, y azufre en forma de sulfato, fácilmente disponible para el cultivo, por otro lado. Puede añadirse además un cierto porcentaje de azufre elemental con el fin de tener algún efecto de liberación lenta del azufre a lo largo de la temporada agrícola.

El AS o bien puede añadirse a la disolución de urea antes de la solidificación (granulación, granulación en perlas,...) como cristales finamente triturados, o bien puede sintetizarse directamente en la disolución de urea o en el flujo recirculado tal como se describe en esta patente.

El azufre puede añadirse como sal fundida en la disolución de urea o pulverizarse conjuntamente con UAS en el granulador.

Las calidades comerciales de UAS deben contener ventajosamente entre el 5% y el 15% de azufre y entre el 31 y el 40% de nitrógeno, lo que representa proporciones de desde 2:3 hasta 4:1 de urea con respecto a sulfato de amonio. La relación de N/S puede adaptarse de esta manera a la demanda del cultivo o a la demanda del mercado.

Descripción de los procesos de síntesis de urea

Toda la producción comercial de urea es a partir de dióxido de carbono y amoniaco. La reacción tiene lugar en dos etapas, en primer lugar con la formación de carbamato y en segundo lugar con la deshidratación de carbamato para dar urea y agua.

La urea se sintetiza partiendo de CO_2 y NH_3 como materiales de partida. Gracias a las condiciones operativas (temperatura y presión), el CO_2 y el NH_3 se combinan fácilmente para dar carbamato, simultáneamente se deshidratan para dar urea y agua.

La reacción es en dos etapas:

$$2\ NH_3 + CO_2 \Leftrightarrow NH_2COONH_4\ [\text{carbamato}] \Leftrightarrow CO(NH_2)_2\ [\text{urea}] + H_2O$$

Ambas reacciones tienen lugar en la fase líquida, mientras que los materiales de partida amoniaco y dióxido de carbono están en fase gaseosa.

Las reacciones no son totales, sino que están en equilibrio. Por tanto, se introduce amoniaco en exceso a la estequiometría con el fin de aumentar el rendimiento de conversión en urea.

El rendimiento de conversión por pase conseguido en un proceso de producción de urea típico (por ejemplo Stamicarbon tal como se describe por ejemplo en el “fertilizer manual”, capítulo IX, edición impresa en 1998 de IFDC) es de aproximadamente el 80% de la urea, que podría sintetizarse potencialmente (es decir todo el CO_2 convertirse en urea y quedando el amoniaco en exceso).

La conversión de los materiales de partida no se completa en un pase, por tanto los procesos pueden ser:

• proceso de una pasada,

• proceso con recirculación parcial,

• proceso con recirculación total.

Los procesos de una pasada y de recirculación parcial significan que los materiales de partida no convertidos se usan en otra producción, por ejemplo amoniaco para su uso en una producción conjunta de sulfato de amonio o nitrato de amonio. En tal caso, el dióxido de carbono, que no es más que un subproducto de escaso valor de la síntesis de amoniaco, se descarga habitualmente a la atmósfera.

En el proceso de una pasada (por ejemplo Mitsui Toastu), los materiales de partida se bombean al reactor de urea a aproximadamente 200 ºC y 200 bares. El exceso de urea en el reactor puede ser del 100 - 110% y la relación de N/C es de aproximadamente 3,5. Aproximadamente el 35% del amoniaco se convierte en urea. El amoniaco sin reaccionar se separa y se recircula a alta presión. El efluente del reactor contiene una disolución de urea aproximadamente al 80% tras la separación de carbamato. En algunos otros procesos tiene que usarse una gran cantidad de amoniaco (tal como se describe por ejemplo en el “fertilizer manual”, capítulo IX, edición impresa en 1998 por IFDC).

Cualquier producción conjunta significa menos flexibilidad y la mayoría de las nuevas plantas se basan en el proceso de recirculación total; todos los materiales de partida no convertidos se recirculan al reactor de urea. La filosofía de estos procesos es tal como sigue:

- en primer lugar se sintetiza urea en un reactor de alta presión (habitualmente entre 130-220 bares) y alta temperatura (habitualmente entre 150-210 ºC), permitiendo la conversión en carbamato y urea de los materiales de partida,
- en segundo lugar, el flujo del reactor se pasa entonces a fases sucesivas de reducción de presión y descomposición del carbamato. Por tanto, amoniaco y dióxido de carbono con algo de agua se separan de la disolución y los restos en la disolución son principalmente urea y agua,
- en tercer lugar, esta disolución de urea puede o bien cristalizarse o bien concentrarse adicionalmente hasta la concentración adecuada para el proceso de acabado (granulación en perlas o granulación).

Posteriormente, los reactivos no convertidos de urea se recuperan gracias a la reducción de la presión, la ebullición vigorosa y la separación tal como se mencionó anteriormente. Las corrientes gaseosas se condensan entonces para dar una disolución de carbamato y se bombean de vuelta al reactor de síntesis de urea.

Por ejemplo en el proceso de síntesis de urea Stamicarbon (proceso de recirculación total) se convierten NH_3 y CO_2 en urea por medio de carbamato de amonio a una presión de aproximadamente 140 bar y una temperatura de 180 – 185 ºC. La relación molar NH_3/CO_2 en el reactor es de aproximadamente 3. Esto da como resultado una conversión de CO_2 del 60% y una conversión de NH_3 del 41%.

El efluente del reactor que contiene NH_3 y CO_2 sin convertir se separa a la presión de reactor usando CO_2 como agente de separación. El efecto térmico y el efecto de separación conducen a la descomposición de aproximadamente el 85% del carbamato residual, y a una conversión de ~80% del dióxido de carbono en urea en la corriente de líquido que sale del separador.

El NH_3 y el CO_2 que quedan en el efluente de separador se vaporizan en una fase de descomposición a 4 bar y posteriormente se condensan para formar una disolución de carbamato, que se recircula a la sección de síntesis. La concentración adicional de la disolución de urea tiene lugar en la sección de evaporación, en la que se produce una masa fundida por ejemplo al 96% para su pulverización en un granulador o granularse en perlas.

El amoniaco sin convertir, dependiendo de las condiciones de proceso (presión y temperatura), puede encontrarse como carbamato, carbonatos (diferentes combinaciones de NH_3 y CO_2) o amoniaco. El significado del carbamato usado a continuación en el presente documento tiene que entenderse como materiales de partida sin convertir en urea y no se corresponde con el compuesto químico específico, sino con una familia de productos dependiendo de las relaciones molares, la temperatura y la presión, que comprende carbonato de amonio, carbamato, sesquicarbonato, etc.

En algunos otros procesos (Snamprogetti, Mitsui Toatsu...) se hace funcionar una relación de N/C superior, aproximadamente 3,5, en el reactor. El amoniaco en exceso se separa y se recircula a alta presión. En estos procesos, la condensación y la recirculación del exceso de amoniaco como puro y libre de agua se realiza para evitar la recirculación de agua. En estos procesos, la capacidad de condensación del amoniaco limita el aumento de rendimiento del reactor de urea.

Producción de UAS *in situ*

Este amoniaco sin convertir puede neutralizarse mediante ácido sulfúrico para producir UAS.

La reacción de síntesis de AS resulta de la asociación de dos moléculas de amoniaco con una molécula de ácido sulfúrico. Mediante la reacción se producen tanto AS como agua. Sin embargo, el calor de reacción puede usarse como fuente de energía para evaporar el agua, para la concentración de la disolución de sulfato de urea y amonio (UAS) resultante. La reacción de síntesis de AS es particularmente exotérmica.

Se han identificado dos etapas técnicas principales y se requieren para la producción de UAS partiendo de una disolución acuosa de urea: la síntesis de AS en urea y la concentración de la disolución de UAS. Por un lado, la síntesis de AS se realiza a partir de la reacción entre ácido sulfúrico y amoniaco (libre o unido como carbamato). Por otro lado, la disolución de UAS se concentra gracias al calor de reacción liberado durante la síntesis en el reactor y mediante un evaporador si es necesario.

La reacción de síntesis de AS y la producción de UAS satisfactorias y económicas están estrechamente relacionadas con las condiciones operativas y el diseño del proceso. La invención considera nuevos procesos (3 vías) para producir UAS. Los procesos se describirán a continuación en el presente documento. La invención se refiere a una operación de unidad complementaria basada en la tecnología de reactor tubular mediante la cual se realiza la reacción de síntesis.

Técnica anterior

La producción comercial actual de UAS se lleva a cabo mezclando físicamente los dos compuestos mediante un proceso de adición de sulfato de amonio sólido pulverizado a urea fundida en una etapa de granulación tal como un tambor o una cubeta, tal como se describe en el documento US 3 785 796. Esto puede denominarse la “vía sólida”. Parece ser un proceso bastante simple. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes graves: desde un punto de vista económico y desde un punto de vista de proceso. El AS está disponible de manera barata como subproducto de otras industrias, tales como la industria de la caprolactama. Sin embargo, contiene algunas impurezas fluctuantes. Por tanto, es importante garantizar una calidad constante y estable del AS para mantener el aspecto del UAS granulado final, que es una cuestión comercial importante.

Con el fin de obtener un producto homogéneo y versátil, es necesario machacar finamente los cristales de AS que van a usarse en tal vía sólida antes de su mezclado con la urea. El machacado de AS genera un polvo muy corrosivo, deteriorando las condiciones de trabajo en la construcción y potenciando la corrosión en los alrededores, aumentando significativamente no solo el mantenimiento de las machacadoras, sino también los costes de mantenimiento de toda la planta. Además, las partículas sólidas muy finas de AS también se aglomeran fácilmente. Tales fenómenos significan una pérdida de productividad durante la parada y un cuidado especial, es decir costes adicionales, para impedir tal incidente.

Estas desventajas de la vía “sólida” pueden evitarse gracias a la vía “líquida”, es decir usando amoniaco y ácido sulfúrico como materiales de partida en vez de cristales de AS.

La reacción de síntesis de AS en disolución de urea se describe en el documento US 3 928 015 como una reacción en dos etapas. Una disolución de bisulfato y amoniaco reaccionan en la disolución de urea para producir esencialmente AS anhidro en mezcla con urea fundida en un reactor simple y barato de tipo tanque o de tipo tubería.

El bisulfato corresponde al producto elaborado haciendo reaccionar un mol de ácido sulfúrico con un mol de amoniaco, mientras que el sulfato de amonio corresponde al producto elaborado haciendo reaccionar un mol de ácido sulfúrico con dos moles de amoniaco. La primera amoniación de ácido sulfúrico (que conduce a bisulfato) es más exotérmica que la segunda.

La reacción de ácido sulfúrico con amoniaco es muy exotérmica y el calor liberado mediante tal reacción realizada *in situ* permite por tanto la concentración de la disolución de urea y por tanto ahorrar los recursos de vapor. No obstante, la realización *in situ* de AS en disolución de urea es un reto, dado que el ácido reacciona rápidamente con urea conduciendo a pérdidas de urea. Esto limita significativamente las ventajas de cualquier vía líquida frente a la vía sólida para la producción de UAS, si las pérdidas son demasiado altas.

El bisulfato es menos agresivo para la urea que el ácido sulfúrico. Según el documento US 3 928 015, el bisulfato se sintetiza por separado con el fin de minimizar la descomposición de urea. De esta manera, no aprovecha completamente el calor liberado mediante la primera amoniación. En el proceso descrito en esta patente, se evita la etapa de machacado cara requerida en la vía sólida, pero se aprovecha el calor liberado mediante la segunda amoniación solamente.

El documento WO 01/51429 se refiere a un método para producir un fertilizante que contiene sulfato de amonio y urea. Se proporciona una disolución acuosa de urea que, con respecto al peso total de la disolución, contiene del 0,1 al 50% en peso de amoniaco libre y/o de amoniaco que está unido en forma de carbamato de amonio. Dicha disolución acuosa de urea se hace reaccionar con ácido sulfúrico y, opcionalmente, con amoniaco a una temperatura que oscila entre 25 y 250 ºC y a una presión que oscila entre 0,1 y 250 bar. Se forma una disolución o suspensión de sulfato de urea-amonio en cantidades que dan como resultado una razón en peso de sulfato de amonio con respecto a urea en esta disolución o suspensión de sulfato de urea-amonio que oscila entre 10:90 y 65:35. El dióxido de carbono y el amoniaco expulsados en estas condiciones se devuelven a la síntesis de urea. Después, esta disolución o suspensión de sulfato de urea-amonio se somete a un procesamiento posterior con el fin de producir fertilizantes sólidos o líquidos.

El principio de la reacción *in situ* se describe, sin detallar la tecnología para conseguir tal resultado sin pérdidas de urea altas. Una patente de este tipo aprovecha completamente el calor liberado *in situ* mediante la síntesis de sulfato de amonio, pero no proporciona ventajas en cuanto al caudal global de urea.

El objeto de la invención es producir fertilizantes de sulfato de urea y amonio (UAS) sólidos con una conversión de urea aumentada en el reactor de síntesis de urea. Otro objeto es variar libremente el contenido de AS en el UAS. Un objeto adicional es realizar el proceso sin reacción sustancial entre la urea y el ácido sulfúrico.

Estos y otros objetos de la invención se obtienen con el método tal como se describe a continuación, y la invención se define y caracteriza adicionalmente mediantes las reivindicaciones de patente adjuntas.

Por tanto, la invención se refiere a un método para la producción de fertilizantes de sulfato de urea y amonio (UAS) sólidos a partir de ácido sulfúrico, amoniaco y urea, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, en el que se introduce el ácido sulfúrico en el centro y en el eje del reactor, y el flujo se describe como un flujo de doble anillo: el flujo de ácido está en el centro, el flujo de amoniaco está en el primer anillo, el flujo de urea está en el segundo anillo, tras lo cual se mezclan y se someten a particulación la urea y el sulfato de amonio (AS). El punto de integración de la producción de sulfato de amonio en el proceso de producción de urea se elige según la composición de producto deseada. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular, en el que la cabeza del reactor potencia la reacción química entre el ácido sulfúrico y el amoniaco y la disolución de urea rodea la formación de sulfato de amonio. La caída de presión a través del reactor es de entre 0 y 10 bares y la temperatura del reactor se mantiene a entre 120 y 200 ºC. El calor de reacción para la producción de AS se usa preferiblemente para la concentración de la disolución de UAS. Puede añadirse azufre elemental dividido en gotas finas al UAS.

El proceso puede llevarse a cabo utilizando un caudal aumentado de amoniaco para aumentar la formación de urea en el reactor, aumentando la relación de N/C y extrayendo el amoniaco en exceso de la corriente de recirculación de carbamato que contiene agua para la formación de sulfato de amonio. Alternativamente, la recirculación de carbamato puede reducirse y el carbamato rico en amoniaco en exceso puede usarse para la formación de sulfato de amonio sin recirculación de dióxido de carbono a la síntesis. El dióxido de carbono en exceso también puede recircularse a la síntesis a través de una expansión en la capacidad de compresor de dióxido de carbono.

La disolución de urea se somete preferiblemente a ebullición vigorosa en un primer tanque separador antes de hacer reaccionar la disolución de urea/carbamato líquida con ácido sulfúrico en un primer reactor tubular. La corriente de líquido del separador del reactor tubular entra en un segundo reactor tubular en el que se inyecta la fase de vapor de un primer separador y ácido sulfúrico para producir más UAS, antes de la concentración y particulación. Se prefiere producir el 1-35% en peso de AS en el segundo reactor tubular. El calor de reacción para la producción de AS se utiliza para la concentración de la disolución de UAS.

Una parte de la corriente de urea/carbamato/agua del reactor de urea puede hacerse reaccionar con ácido sulfúrico para preparar la suspensión espesa de UAS, mientras el carbamato de otra parte de la corriente se descompone, la disolución de urea resultante se concentra y se mezcla con la otra corriente antes de la particulación de UAS. La fase de vapor de la descomposición de carbamato se suministra preferiblemente al reactor tubular. La corriente se divide de 1/3 - 2/3 a 2/3 - 1/3 o en cualquier proporción adecuada entre estos valores. El control del calor de reacción para AS y la presión de vapor en el separador de reactor tubular permite la concentración de la disolución de UAS.

La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a las figuras 1-3, en las que

la Figura 1 muestra una representación esquemática del proceso con síntesis *in situ* de UAS en la disolución recirculada de urea-carbamato usando dos reactores tubulares.

la Figura 2 muestra una representación esquemática del proceso con síntesis *in situ* de UAS en la disolución recirculada de urea-carbamato usando un reactor tubular.

la Figura 3 muestra una representación esquemática del proceso con síntesis *in situ* de UAS en la disolución de urea final tras la separación de carbamato.

La invención se refiere a tres vías ventajosas para producir UAS que permiten aumentar la conversión de urea en el reactor de síntesis de urea, ahorrar recursos y optimizar alguna recirculación de la planta (gases de escape, disoluciones débiles de carbamato, etc.). Además, es posible añadir algo de azufre elemental para obtener algún efecto de liberación de S lento y azufre disponible para el cultivo durante toda la temporada.

La síntesis *in situ* de AS puede realizarse en la disolución de urea-carbamato que se recircula normalmente (vías 1 y 2) o en la disolución de urea final (vía 3) tras la separación de carbamato.

Optimización del proceso de síntesis de urea por medio de la producción de UAS

El agua es un producto derivado de la síntesis de urea. Por tanto, cualquier recirculación de agua al reactor de urea reduce la conversión de materiales de partida (CO_2 y NH_3) en urea y agua. En los procesos de urea, los materiales de partida sin convertir se recirculan habitualmente al reactor de urea como disolución de carbamato/agua.

La reacción de amoniaco/carbamato con ácido sulfúrico en un reactor tubular (procesos de UAS) conduce a cambios en la composición de la recirculación al reactor de urea. El agua contenida en la disolución de urea/carbamato/agua, que se usa en la síntesis de AS, no se recircula al reactor de síntesis de urea, ya que se procesa adicionalmente en la vía de síntesis de UAS.

El dióxido de carbono o bien se descarga a la atmósfera, o bien se recircula al proceso tras el lavado químico de amoniaco y el enfriamiento. Por tanto, el agua se condensa, mientras que el dióxido de carbono puede recuperarse y procesarse adicionalmente como fase gaseosa.

Otro método de recuperación es absorber selectivamente dióxido de carbono de la corriente de vapor/dióxido de carbono. De hecho, la corriente que debe recircularse comprende básicamente amoniaco, dióxido de carbono y agua combinados en disolución como carbamato. En cuanto el amoniaco se convierte en sulfato de amonio, el agua puede liberarse como vapor a la atmósfera tras el lavado químico de amoniaco. También puede enviarse, si se condensa, a la sección de tratamiento de efluentes líquidos existente. El dióxido de carbono o bien se descarga a la atmósfera o bien se absorbe selectivamente de la corriente de vapor/dióxido de carbono, tras el lavado químico de amoniaco, en un disolvente tal como MEA (mono-etanol-amina). El dióxido de carbono puede desorberse entonces mediante un simple calentamiento y volver a comprimirse para recircularse a la síntesis de urea o usarse de cualquier otra manera.

Aumento del rendimiento de urea

Menos agua en la corriente recirculada mejora la conversión en el reactor de urea. Por tanto, en lugar de una conversión del 80% en urea por pase, puede obtenerse por ejemplo una conversión del 82% y la sección de recirculación está proporcionalmente menos cargada.

Esta sección de recirculación es un cuello de botella más importante que el propio reactor de urea si debe aumentarse la capacidad de urea. En todos los procesos de urea se introduce amoniaco en el reactor en exceso para promover la conversión de dióxido de carbono y amoniaco en urea. Si el exceso de amoniaco se aumenta adicionalmente, se aumentará la conversión. Sin embargo, también se aumentará la carga sobre la sección de recirculación, ya que habrá más amoniaco que recuperar. En tal caso, la sección de recirculación limita el aumento de producción de urea.

De la misma manera, si se recircula menos agua al reactor de urea, la conversión de dióxido de carbono y amoniaco en urea aumentará automáticamente, y puede aumentarse la capacidad de la planta siempre que no haya otros cuellos de botella. Este es el motivo por el cual un reactor de urea en un proceso de una pasada es más pequeño que un reactor en un proceso de recirculación total para una capacidad de urea equivalente.

Esto es exactamente lo que se realiza gracias a la síntesis *in situ* de UAS tal como se describe en el presente documento:

- La carga (amoniaco y dióxido de carbono sin reaccionar junto con algo de agua) sobre la sección de recirculación se reduce dado que se usa amoniaco/carbamato para producir sulfato de amonio.
- Se recircula menos agua al reactor, por tanto se mejora el rendimiento de conversión por pase (normalmente el 82% en lugar del 80%), lo que a su vez reduce la carga sobre la sección de recirculación.

- La síntesis de sulfato de amonio es exotérmica, proporcionando una capacidad de evaporación de agua adicional y reduciendo la carga sobre los evaporadores.

- La relación de N/C puede aumentarse adicionalmente en el reactor de urea, dado que se requiere amoniaco adicional en el sistema para la formación de AS, dando como resultado una conversión incluso mayor de urea en el reactor de urea.

Siempre que el contenido de sulfato de amonio en el producto final sea del 20% o más, el caudal global de urea puede aumentarse significativamente con solo algunas modificaciones menores en la planta, gracias a la síntesis *in situ* de UAS. El aumento puede ser de hasta el 10-15%.

Sin embargo, para aumentar adicionalmente la capacidad de urea de una planta dada se requeriría una inversión mayor, dado que, por ejemplo, el propio reactor de urea pasaría a ser un cuello de botella.

Calidades de los productos de UAS

Para poder aumentar de manera interesante el caudal global de urea, el "punto de conexión" (síntesis de UAS) al proceso de urea existente (o bien un flujo gaseoso que contiene NH_3, CO_2 y vapor, o una alimentación líquida que contiene urea, agua y reactivos sin convertir libres o como carbamato) tiene que seleccionarse según la calidad de UAS deseada. La cantidad de AS sintetizada tiene que permitir neutralizar completamente el NH_3 (libre o unido como carbamato y amoniaco emitido por cierta cantidad de urea descompuesta) introducido en la sección de UAS con el fin de ahorrar completamente la recirculación de agua a la síntesis de urea. En otras palabras, cuanto menos AS se requiera en el producto final, más aguas abajo tiene que elegirse el "punto de conexión" al proceso de urea.

Si la cantidad de AS que debe sintetizarse supera el amoniaco disponible en la salida del separador de HP, entonces puede suministrarse de diferentes maneras, normalmente añadiendo más amoniaco al reactor de urea, potenciando además el rendimiento de conversión de urea (véase anteriormente en el presente documento).

Si el AS se sintetiza en el reactor de síntesis de urea o en el separador de HP, entonces la recirculación de agua no deseada al reactor no puede limitarse y no hay ganancia en el caudal global de urea. Además, conlleva posibles problemas de corrosión en un equipo de alta presión, alta temperatura, sofisticado y caro mediante la introducción de ácido sulfúrico. Incluso las condiciones de trabajo en el reactor de urea y el separador de HP son altamente alcalinas, la introducción de ácido puede crear acidez local, especialmente por condiciones de trabajo cambiantes (arranque, parada, incidente, etc.), lo que podría dañar fuertemente el equipo.

Por tanto, la síntesis *in situ* de UAS no se realiza en la zona de HP sino aguas abajo en un reactor tubular de baja inversión, en el que la corrosión está bajo control, y que puede sustituirse de manera barata si se producen corrosión o daños.

Pérdidas de urea, tecnología de reactor tubular, selección de evaporador

La producción de UAS permite aumentar la capacidad de urea global. Sin embargo, la síntesis de AS dentro de una matriz de disolución de urea también puede enfrentarse a la descomposición de urea. Esta descomposición se debe a hidrólisis, formación de biuret y polimerización adicional, o la acción del ácido sulfúrico. Se conoce ampliamente que un alto tiempo de residencia y una alta temperatura aumentan la descomposición no deseada de urea.

Por tanto, la clave del proceso de UAS es conseguir producir AS sin descomponer demasiada urea, y se requiere una tasa de descomposición de urea baja para una producción de UAS *in situ* económica.

Según las diferentes vías descritas más adelante en el presente documento, se ha obtenido una tasa de descomposición de no más del 0% al 15% como máximo.

Principalmente pueden preverse dos tipos de reactores, o bien un neutralizador de tanque o bien un reactor tubular, para realizar la producción de UAS *in situ*.

Además de la descomposición de urea, puede aparecer un problema adicional de corrosión potencial, por tanto puede obtenerse como resultado un coste de mantenimiento y reparación.

En comparación con el neutralizador de tanque, la tecnología de reactor tubular presenta numerosas ventajas para responder a esos problemas:

- bajo tiempo de retención,

- alto grado de mezclado, es decir una neutralización más rápida

- flexibilidad de operación (arranque/parada fáciles)
- bajo coste de inversión,
- menor carga estática sobre la estructura de construcción (volumen de retención)
- fácil de sustituir en caso de corrosión.

Por tanto, el reactor tubular es la tecnología que se ha seleccionado y estudiado para desarrollar la síntesis *in situ* de AS.

Si una síntesis de este tipo significa altas pérdidas de urea, un proceso *in situ* puede perder totalmente cualquier interés. Por tanto, el reactor tubular tiene que diseñarse de tal manera que la reacción pueda ser selectiva, para promover la reacción del ácido con amoniaco sin convertir en vez de descomponer las moléculas de urea.

Un reactor tubular se define principalmente por su longitud, su diámetro y el diseño de su cabeza de introducción. El material tiene que seleccionarse cuidadosamente, dado que las condiciones de trabajo son, según la ubicación en el reactor, calientes, ácidas, corrosivas y abrasivas. La longitud tiene que proporcionar un tiempo suficiente para que se lleve a cabo la reacción, el diámetro tiene que proporcionar suficiente turbulencia y un grado de mezclado para la reacción para que se realice de manera rápida y eficaz. La cabeza de introducción tiene que mejorar el contacto entre los reactivos. En cualquier caso, el ácido sulfúrico se introduce en el centro y en el eje del reactor con el fin de limitar el contacto entre el ácido sin reaccionar con la pared del reactor.

En el caso de que el amoniaco que debe neutralizarse en AS se suministre como amoniaco libre, está diseñado especialmente para obtener un alto grado de mezclado en la cabeza del reactor con el fin de limitar el tiempo de contacto entre el ácido libre y la urea.

Si el amoniaco que debe neutralizarse en AS se suministra como un flujo independiente del flujo de urea, por ejemplo amoniaco gaseoso como único componente o junto con vapor y CO_2, la cabeza de mezclado está diseñada para potenciar el contacto entre el amoniaco y el ácido sulfúrico antes de entrar en contacto con el flujo de urea. Por tanto, el flujo puede describirse como un flujo de doble anillo: el flujo de ácido está en el centro, el flujo de amoniaco está en el primer anillo, el flujo de urea en el segundo anillo. De esa manera, las gotas de ácido reaccionan previamente con amoniaco, y el calor liberado por la reacción se absorbe por el agua presente en la disolución de urea, creando vapor, expansión de volumen y una turbulencia beneficiosa en la longitud del reactor.

El reactor tubular puede construirse de diferentes aleaciones o de acero recubierto internamente, por ejemplo revestido con Teflon o revestido con cerámica.

Dependiendo del contenido de agua de la disolución de urea usada y de la cantidad de AS sintetizado que permite evaporar parte del agua, puede requerirse que un evaporador consiga el contenido de agua correcto para la masa fundida para el granulador.

Por un lado se requiere un tiempo de residencia bajo en el evaporador para evitar una descomposición adicional de urea, por otro lado puede cristalizar sulfato de amonio durante la evaporación. Un evaporador en el que se produce cristalización tiene que diseñarse con un tiempo de residencia mucho mayor que un evaporador en el que no se producen tales fenómenos, por tanto el evaporador tiene que permanecer libre de cristalización para diseñarse con un tiempo de residencia corto, tal como por ejemplo de tipo de película descendente o de tipo de película ascendente.

Como consecuencia, la cantidad de AS sintetizada en la disolución de urea antes del evaporador, si acaso, no puede superar un límite dependiendo del contenido de agua aceptable a la salida del evaporador.

Mejora de la planta global

La síntesis de UAS permite además mejorar algunas de las corrientes derivadas de la planta de urea. De hecho, una planta de urea siempre produce algunos gases de escape que contienen amoniaco que se descargan tradicionalmente a la atmósfera, y la síntesis de UAS permite usar tales gases y evitar una contaminación atmosférica.

Además, según el punto de conexión al proceso de urea y la concentración de ácido sulfúrico usada, entonces puede requerirse una cierta adición de agua para absorber el calor liberado mediante la síntesis de AS. Por tanto, la producción de UAS permite la recirculación de, por ejemplo, una disolución de carbamato débil que de lo contrario se hidrolizaría antes de expulsarse al entorno.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a las figuras.

Tres (1, 2, 3) vías de UAS

Las Figuras 1-3 muestran tres modificaciones diferentes para el proceso de síntesis de urea. Las modificaciones del proceso se describirán a continuación en el presente documento, basándose en el ejemplo de un proceso de urea Stamicarbon (por ejemplo Stamicarbon tal como se describe por ejemplo en el "fertilizer manual", capítulo IX, edición impresa en 1998 por IFDC). Las concentraciones, las temperaturas y la presión son relativas a ese proceso, pero pueden extrapolarse a otros.

El contenido de AS puede variar desde algún tanto por ciento hasta el 60% para las tres vías. La neutralización del carbamato y amoniaco libre total proporciona una concentración de AS que varía entre una cierta cantidad y el 35% dependiendo del proceso de síntesis de urea.

En las tres vías, puede añadirse una cierta cantidad de azufre elemental (del 0 al 50% del producto final total) a la suspensión espesa de UAS justo antes de pulverizarse al interior del granulador o en el granulador. El azufre actúa en el proceso como una carga inerte y su adición en esta fase no influye en los procesos de urea y de UAS. En el producto final, actúa como fertilizante de liberación de S lenta, permitiendo la disponibilidad de azufre para el cultivo durante toda la temporada, en primer lugar mediante el sulfato disponible inmediatamente, en segundo lugar mediante el azufre oxidado lentamente por las bacterias del suelo. Para permitir tal digestión bacteriana en un tiempo razonable, el azufre tiene que dividirse finamente, menos de 50 μm, preferiblemente con un diámetro medio de 10 μm o menor para un clima templado, 25 μm o menos para un clima tropical.

Puede añadirse azufre en los procesos de UAS:

- antes del reactor tubular en la disolución de urea,
- después del reactor tubular en el separador como película protectora para limitar la abrasión en la pared del recipiente,
- en el conducto de UAS al granulador,
- pulverizado en el granulador mediante boquillas específicas.

En los primeros tres casos, tiene que proporcionarse un cierto mezclado en el conducto de UAS a un granulador para dispersar finalmente el S elemental en gotas pequeñas (10 μm) con adición de aditivos para evitar la coalescencia antes de la pulverización tal como se describe en la patente (véase el documento WO03106376). Tal adición es fácil de implementar en una planta existente. En el último caso, el granulador tiene que dotarse de boquillas especializadas para pulverización de azufre.

Vía 1

La Figura 1 muestra una representación esquemática de los procesos. La síntesis de AS se realiza en la disolución de urea/carbamato/agua 7. La suspensión espesa 18 producida se envía al proceso de granulación.

El proceso de síntesis de UAS se divide en tres etapas principales. La disolución de urea 7 se somete a ebullición vigorosa en un primer tanque separador 1, (por ejemplo un separado de LP). La corriente de líquido 9 de la salida del tanque separador 1 entra en un primer reactor tubular 2. Se introduce ácido sulfúrico 12 en el reactor tubular 2 que conduce a AS en productos de urea UAS. La fase de vapor 8 del primer separador 1, que contiene NH_3/CO_2 se envía a un segundo reactor tubular 5, parcial o totalmente según la cantidad de AS que debe sintetizarse.

La corriente de líquido 14 del separador 3 del reactor tubular 2 entra en el segundo reactor tubular 5, en el que se inyectan la fase de vapor del primer separador 1 y el ácido sulfúrico 11 para sintetizar un 10 - 15% adicional de AS con el fin de alcanzar la calidad del 23% de AS en el producto final 18. El calor de reacción y una ebullición vigorosa final 6 permiten concentrar la corriente 17 desde el 90 hasta el 95-99,5% de materia seca, preferiblemente el 97%, dando como resultado una suspensión espesa 18 que debe pulverizarse en el granulador. Como el separador 6 está funcionando a vacío, los vapores 15 no pueden recuperarse como vapor de proceso. Simplemente se lavan químicamente y la disolución de lavado químico se recircula al segundo reactor tubular 2 o 5.

La urea 7 se somete a ebullición vigorosa en un primer tanque separador 1 a menos de ~15 bar abs. La concentración de la disolución de urea 9 es de aproximadamente el 55%. La cantidad de AS que es posible sintetizar con el amoniaco (libre y unido como carbamato) disponible en la disolución representa de algún % de AS a más del 35% de AS. En el primer reactor tubular 2, solo se produce normalmente de algún % al 15% de AS con el fin de permanecer libre de cristalización en el evaporador 4.

La cantidad de carbamato en el líquido 9 depende de la presión del primer separador/separador de LP 1 (datos de VLE - *Vapour Liquid Equilibrium*, equilibrio líquido-vapor). El calor liberado de la reacción en el reactor tubular 2 y la ebullición vigorosa en el separador de ebullición vigorosa 3 (a una presión de entre 0,1 y 10 bares abs) inducen la

evaporación de agua. Este vapor 15 contiene una gran cantidad de amoniaco y dióxido de carbono. Para usarse como vapor de proceso, debe estar libre de amoniaco. Por tanto se requeriría un lavador químico ácido que usa ácido sulfúrico, pero la disolución de sulfato de amonio producida mediante el lavador químico deberá recircularse entonces al evaporador 4. En tal caso, la cantidad de AS se vuelve demasiado alta y puede producirse cristalización. Por tanto, este vapor 15 no puede someterse a lavado químico y no puede valorizarse como recurso.

La concentración de disolución en la entrada de evaporador 14 es de entre el 60 y el 80% de materia seca si tiene que producirse un 23% de AS en el producto final 18.

La disolución de salida del separador tubular 14 se alimenta a un evaporador 4 que trabaja a vacío (0,1-0,5 bar abs).

El evaporador 4 concentra la disolución hasta el 90% de materia seca 16. El vacío en el evaporador es tal que la temperatura de la disolución concentrada no supera los 130 ºC (a tal composición UAS de 90/10 a 85/15 y el 10% de agua, el contenido de AS es todavía completamente soluble).

Una cierta cantidad de vapor de LP importado suministra el calor requerido para la evaporación.

Si se desea menos del 10-15% de AS en el producto final 18, entonces no se usa el primer reactor tubular 2. Si se desea entre el 15% y el 35% de AS, se usarán los dos reactores (2 y 5) tal como se describe anteriormente.

Si se desea más del 35% de AS en el producto final 18, tiene que suministrarse amoniaco adicional a través de la inyección de amoniaco adicional y la neutralización adicional con ácido sulfúrico 11. El amoniaco adicional puede, por ejemplo, o bien alimentarse a través del reactor de síntesis de urea o bien suministrarse directamente desde el almacenamiento al reactor tubular 5. Además, si se sintetiza una gran cantidad de AS, el calor de la reacción proporciona una capacidad de evaporación suficiente para trabajar sin el evaporador 4. En tal caso, esta vía continúa en sí misma como un reactor tubular sencillo (vía 3).

La vía 1 presenta una gran flexibilidad en cuanto a las calidades de UAS (de algún % al 60%): la cantidad de AS sintetizada en el primer reactor tubular 2 está limitada intencionadamente con el fin de evitar una cristalización no deseada en la etapa de evaporación 4, pero el segundo reactor tubular 5 permite ajustar la calidad 18 y el evaporador 4 ajustar el contenido de agua. La vía 1 no permite la recuperación de vapor de proceso.

Vía 2

La Figura 2 muestra una representación esquemática de los procesos. La síntesis de AS se realiza en la disolución de urea/carbamato/agua 24. La suspensión espesa producida se envía al proceso de granulación.

El proceso de síntesis se divide en dos etapas principales. La corriente de disolución de urea 24 de un separador de alta presión (HP) se divide en dos corrientes separadas, un tercio 30, dos tercios 25 en el caso de que el 23% de AS sea la calidad deseada en el producto final 35.

Dos tercios 25 entran en un separador de baja presión (LP) 19, en el que el carbamato restante se descompone y se separa en la fase de vapor (CO_2/NH_3) 26. El flujo de líquido 27 que sale del separador de LP 19 entra en un evaporador 20 para concentrarse. La disolución de urea 29 concentrada al 95-99,5% de materia seca se bombea a un tanque de mezclado 23. La fase de vapor 26 se alimenta a un reactor tubular 21.

La segunda de las dos corrientes 30, un tercio de la alimentación global, se somete a ebullición vigorosa a menos de 15 bar y entra en un reactor tubular 21. Los vapores 33 que salen del reactor separador 22 se lavan químicamente con ácido sulfúrico para parar amoniaco, antes de procesarse adicionalmente o descargarse como una mezcla de vapor y dióxido de carbono. Los vapores 33 del separador de reactor tubular pueden lavarse químicamente de manera ácida de amoniaco y usarse como medio de calentamiento en el concentrador de disolución de urea si el separador se hace funcionar a presión. De esta manera, el calor de reacción se valoriza dos veces: en primer lugar mediante la concentración de la disolución en la salida del reactor tubular, en segundo lugar usando el vapor de proceso, libre de amoniaco tras el lavado químico ácido.

La reacción en el reactor 21 entre el flujo de ácido sulfúrico líquido 31 y el amoniaco produce un 35% de AS 34 con el fin de obtener, tras la dilución mediante disolución de urea 29 en el tanque de mezclado final 23, el 23% de AS en el producto final 35.

El calor de reacción y el control de la presión de vapor en el separador de reactor tubular 22 permiten concentrar la disolución 30, a una suspensión espesa de UAS 34 desde el 55-70% de materia seca, preferiblemente el 65% de materia seca, hasta un 80-90% de materia seca, más si el separador 22 está a presión atmosférica o incluso a vacío. La suspensión espesa 34 se envía entonces al tanque de mezclado 23 con la urea concentrada 29 y la mezcla resultante 35 puede pulverizarse en el interior de un granulador.

En el caso de que la calidad final deseada sea de menos del 23% de AS, entonces la planta tiene que diseñarse con el fin de obtener la neutralización de todo el amoniaco libre disponible en la corriente relevante 30. Por consiguiente, la corriente global 24 tiene entonces que dividirse.

Por ejemplo, en el caso de que la calidad final deseada sea de más del 23% de AS, entonces la corriente global 24 puede dividirse por ejemplo en 2/3 y 1/3 en lugar de en 1/3 y 2/3. Además, parte de los vapores sometidos a ebullición vigorosa de la otra corriente 26 y que contienen NH_3, CO_2 y agua también pueden alimentarse al reactor tubular 21. Esta posibilidad da cierta flexibilidad para una calidad UAS superior mediante esta vía.

Ambas vías 1 y 2 tal como se muestran en las Figuras 1 y 2, pueden implementarse en un proceso de síntesis de urea típico. La cantidad de AS sintetizada en una disolución de urea oscila desde algún % de AS hasta el 35% de AS en el caso de la síntesis *in situ* en un proceso de síntesis de urea típico sin suministro de amoniaco adicional. Sin embargo, puede conseguirse un contenido de AS superior si se inyectan amoniaco adicional, o disoluciones que contienen carbamato, y ácido sulfúrico correspondiente, en el reactor tubular.

El rendimiento de urea se aumenta ya que el consumo de carbamato en el proceso de UAS modifica la composición de la corriente recirculada y disminuye la cantidad de agua que vuelve a introducirse en el reactor de síntesis de urea con la recirculación. Tiene que separarse menos carbamato de la disolución de urea, mientras que los gases separados se condensan normalmente para recircularse al reactor de urea, por tanto ambas vías ahorran cierta cantidad de agua de enfriamiento.

La vía 2 permite la recuperación de recursos haciendo funcionar el separador de reactor tubular a presión: el vapor 33 producido mediante la reacción puede valorizarse en la planta a una presión que oscila entre 2 y 10 bares abs, preferiblemente 5, a 0,5-0,7 toneladas de vapor por tonelada de AS sintetizado.

Vía 3

La Figura 3 muestra una representación esquemática de los procesos. La vía 3 es una operación de unidad final añadida al proceso de síntesis de urea típico. Esta operación se alimenta mediante disolución de urea sin concentrar o parcialmente concentrada 38 del proceso de urea y produce directamente una disolución o suspensión espesa de UAS 42 lista para pulverizarse/granularse. El amoniaco sin convertir 39, tras la separación del carbamato, que procede del proceso de síntesis de urea puede usarse como fuente de amoniaco. En consecuencia, el rendimiento del proceso de síntesis de urea se aumenta con el 10 - 15%.

Tal como se muestra en la Figura 3, tres flujos distintos entran en un reactor tubular 36. La disolución de urea 38 procede del proceso de síntesis de urea. La disolución de urea alimentada al reactor está más o menos concentrada (el 60 - 80%) dependiendo del contenido de AS requerido (de algún % al 60% de AS) en el producto final. Para una calidad de UAS alta, tiene que añadirse agua externa (por ejemplo disolución de carbamato débil) para absorber el calor liberado mediante la síntesis de sulfato de amonio.

El ácido sulfúrico líquido concentrado 40 entra en el reactor 36 simultáneamente con el amoniaco 39 que procede de la recirculación de carbamato del proceso de urea.

El NH_3 puede alimentarse principalmente al reactor tubular de UAS 36 como alimentación de componente virgen o como corriente gaseosa 39 que comprende amoniaco, CO_2 y vapor en diversas composiciones según el punto de conexión con el proceso de urea existente.

El calor de la reacción liberado y el control de la presión de vapor (0,5 - 0,3 bar abs) en el separador 37 inducen la evaporación de agua 43 y permiten la concentración de la disolución o suspensión espesa 41 por debajo de 140 ºC y así limita las pérdidas de urea importantes. Esta disolución o suspensión espesa se concentra hasta un contenido de agua de varios tantos por ciento antes de alimentarse al proceso de granulación 42.

El separador de reactor tubular 37 se hace funcionar a vacío para conseguir el contenido de agua correcto en la masa fundida 42 que se envía al granulador sin ninguna etapa de concentración adicional.

Si la cantidad de producto no condensable (por ejemplo dióxido de carbono) es alta, es posible trabajar con dos ebulliciones vigorosas sucesivas: la segunda se hace funcionar a vacío para conseguir el contenido de agua correcto, mientras que la primera ebullición vigorosa 37 directamente en la salida del reactor tubular se hace funcionar a una presión ligeramente positiva con el fin de separar la mayoría del producto no condensable 43 antes del sistema de vacío, lavándose químicamente con ácido en cualquier caso los vapores antes de descargarse o reutilizarse.

La vía 3 puede implementarse muy fácilmente en un proceso de síntesis de urea típico, dado que es un proceso de tratamiento final. Permite producir una gama de calidades de producto final de productos de UAS. La cantidad de AS sintetizada en la disolución de urea oscila entre algún % y el 60% de AS.

El proceso permite flexibilidad en cuanto a las formulaciones y la calidad de producto final dado que solamente se añade el amoniaco gaseoso requerido para obtener la calidad correcta. Si la corriente gaseosa que sale del separador de carbamato, compuesta principalmente de amoniaco, dióxido de carbono y vapor, se usa parcial o totalmente en la producción de UAS, entonces se recircula menos agua al reactor de urea y se aumenta el rendimiento de urea. Los gases separados de la separación de carbamato se usan parcial o totalmente para sintetizar UAS, mientras que se condensan normalmente para recircularse al reactor de urea. Por tanto se ahorra cierta cantidad de agua de enfriamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de fertilizantes de sulfato de urea y amonio (UAS) sólidos a partir de disolución de ácido sulfúrico, amoniaco y urea, en el que se hace reaccionar amoniaco libre con ácido sulfúrico sin descomponer sustancialmente la urea en la corriente de proceso, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular en el que el ácido sulfúrico se introduce en el centro y en el eje del reactor, y el flujo se describe como un flujo de doble anillo: el flujo de ácido está en el centro, el flujo de amoniaco está en el primer anillo, el flujo de urea está en el segundo anillo, tras lo cual se mezclan y se someten a particulación la urea y el sulfato de amonio (AS).

2. Un método según la reivindicación 1, en el que la caída de presión a través del reactor tubular es de entre 0 y 10 bares y la temperatura del reactor tubular se mantiene entre 120 y 200 ºC.

3. Un método según la reivindicación 1, en el que el calor de reacción para la producción de AS se utiliza para la concentración de la disolución de UAS.

4. Un método según la reivindicación 1, en el que se añade azufre elemental dividido en gotas finas al UAS.

5. Un método según la reivindicación 4, en el que las gotas son < 50 μm, preferiblemente 10-25 μm.

6. Un método según la reivindicación 4 o 5, en el que se divide el azufre elemental en gotas finas antes de la granulación mezclando en línea y se evita la coalescencia mediante la adición de un aditivo adecuado, o directamente se pulveriza conjuntamente con UAS en el granulador.

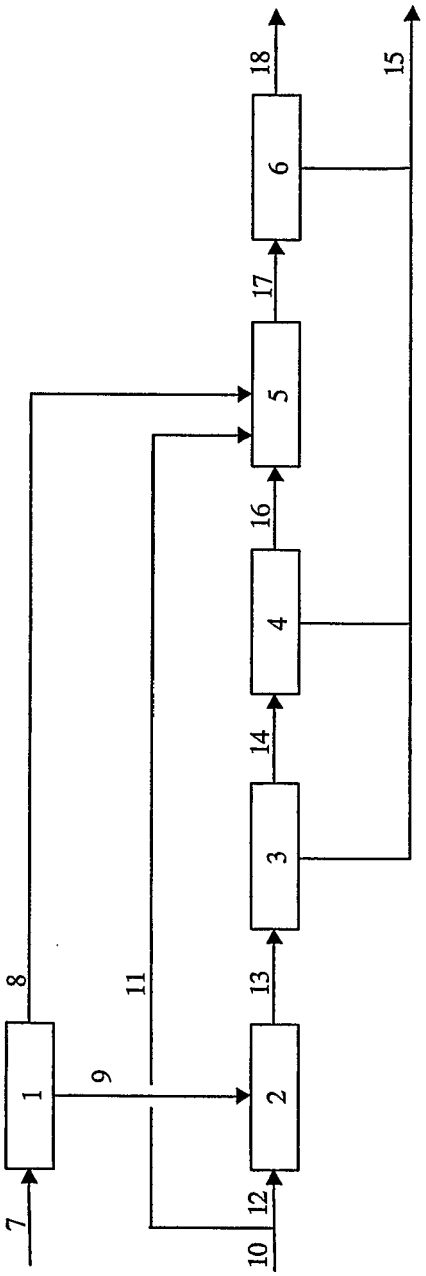

FIG.1

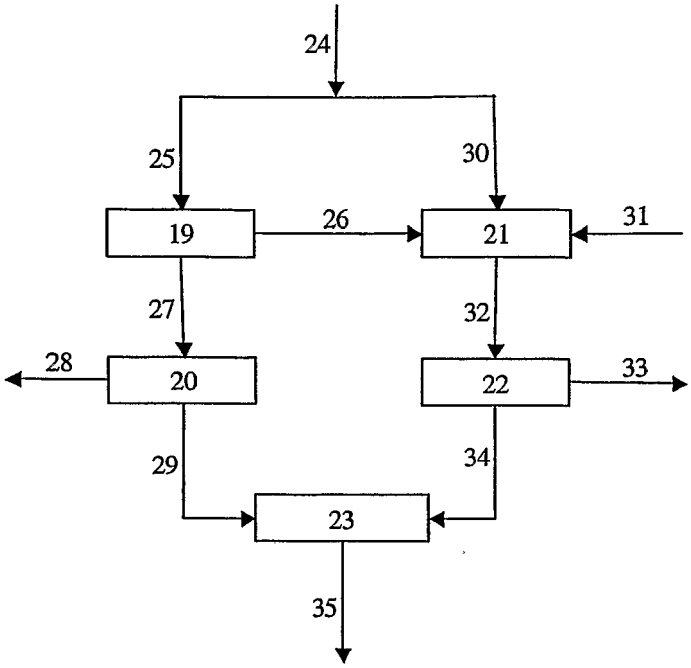
24
25
30
19
26
21
31
27
32
28
20
22
33
29
34
23
35

FIG. 2

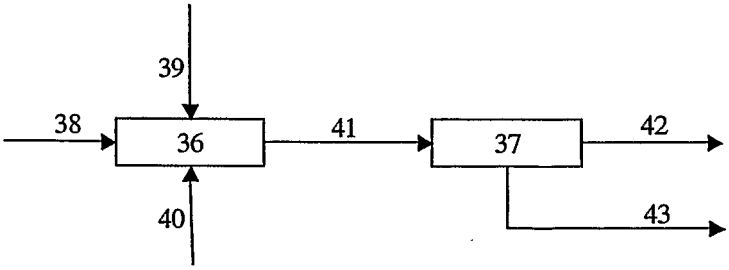
39
38
36
41
37
42
40
43

FIG. 3