

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 462**

51 Int. Cl.:

C01B 21/12 (2006.01)

B01F 23/237 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2019** **PCT/US2019/026015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2019** **WO19195696**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2019** **E 19781825 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024** **EP 3773995**

54 Título: **Métodos para formar una solución especiada de carbamato de amonio**

30 Prioridad:

06.04.2018 US 201815947182

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

26.11.2024

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (100.0%)
3 Beaver Valley Road
Wilmington, Delaware 19803, US

72 Inventor/es:

COUTINHO, CECIL;
MITCHELL, MICHAEL y
VINCIGUERRA, STEPHEN

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 989 462 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos para formar una solución especiada de carbamato de amonio

5 CAMPO TÉCNICO

La presente divulgación se refiere, en general, a métodos para formar carbamato de amonio y, más particularmente, se refiere a métodos para formar soluciones acuosas de carbamato de amonio.

ANTECEDENTES

10 Los sistemas y métodos convencionales para formar carbamato de amonio se basan en la reacción de mezclas gaseosas de amoníaco, agua y dióxido de carbono para formar carbamato de amonio sólido. Un sistema y método convencional para formar carbamato de amonio utiliza una bolsa de reacción de síntesis y la introducción de los gases amoníaco y dióxido de carbono en los extremos opuestos de la bolsa de reacción. A medida que los gases de amoníaco y dióxido de carbono se dispersan a través de la bolsa de reacción, la reacción de los gases continúa tras el contacto de los gases entre sí para formar el carbamato de amonio sólido. A continuación, el carbamato de amonio sólido se retira de la bolsa de reacción de síntesis y se proporciona a los usuarios como materia prima sólida. Los usuarios pueden formar, a continuación, soluciones acuosas de carbamato de amonio a partir del carbamato de amonio sólido para su uso en diversas aplicaciones industriales, comerciales y agrícolas, tales como biocidas y fertilizantes.

20 El uso de carbamato de amonio sólido plantea varios desafíos relacionados con la calidad y la manipulación. Durante el transporte del carbamato de amonio sólido, el carbamato de amonio sólido está en equilibrio con su atmósfera, lo que da como resultado a una descomposición parcial del carbamato de amonio dependiendo de la duración del transporte y la temperatura. La pureza del carbamato de amonio sólido puede variar, lo que afecta a la calidad de la solución acuosa formada a partir de él. El carbamato de amonio sólido emite amoníaco gaseoso durante su manipulación al procesarlo en una solución acuosa, por lo que se requieren controles ambientales para reducir la exposición de los trabajadores.

Mani et al., Green Chemistry, 2006 (8), pág. 995-1000 proporciona una investigación espectroscópica de RMN de ¹³C de la distribución de especies que ocurre durante la absorción de CO₂ en amoníaco acuoso a 293K usando diferentes concentraciones de NH₃ y durante el progreso de la reacción.

30 El documento WO 2016/094498 se refiere a métodos y sistemas para generar electricidad y/o compuestos útiles a partir del dióxido de carbono capturado.

El documento US2012/093704 describe un proceso para preparar cerámica para la absorción de gases ácidos.

35 Por consiguiente, es deseable proporcionar sistemas y métodos para formar carbamato de amonio. Además, otros rasgos distintivos y características deseables se harán evidentes a partir del siguiente resumen y descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas, tomadas junto con los dibujos adjuntos y el campo técnico y los antecedentes anteriores.

BREVE RESUMEN

En el presente documento se divulgan diversas realizaciones no limitantes de soluciones de carbamato de amonio y diversas realizaciones no limitantes de sistemas y métodos para las mismas.

40 En una realización no limitante, en el presente documento se proporciona un método para formar una solución de carbamato de amonio. El método incluye, pero no se limita a, proporcionar un reactor que comprende una solución de amoníaco. El método incluye además, pero no se limita a, alimentar dióxido de carbono a través de la solución de amoníaco para formar una mezcla. El método incluye además, pero no se limita a, combinar una solución de hidróxido de sodio y la mezcla para formar carbamato de amonio.

45 También se divulga un sistema para formar una solución de carbamato de amonio que se proporciona en el presente documento. El sistema incluye, pero no se limita a, un reactor que define un interior. El reactor incluye, pero no se limita a, una tubería de alimentación dispuesta dentro del interior. La tubería de alimentación incluye, pero no se limita a, una entrada y una salida, con la entrada en comunicación fluida con la salida. La salida está dispuesta dentro del interior del reactor. El sistema incluye además, pero no se limita a, una solución de amoníaco dispuesta en el interior. El sistema incluye además, pero no se limita a, una fuente de dióxido de carbono que incluye, pero no se limita a, dióxido de carbono y en comunicación fluida con la entrada. El sistema incluye además, pero no se limita a, una fuente de hidróxido de sodio que incluye, pero no se limita a, hidróxido de sodio y en comunicación fluida con el reactor. La tubería de alimentación está configurada para recibir el dióxido de carbono procedente de la fuente de

dióxido de carbono en la entrada y liberar el dióxido de carbono a través de la salida. El dióxido de carbono liberado a través de la salida está configurado para alimentación a través de la solución de amoníaco durante la formación de la solución de carbamato de amonio.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 5 Otras ventajas de la materia divulgada se apreciarán fácilmente, a medida que la misma se comprenda mejor mediante referencia a la siguiente descripción detallada cuando se la considera en relación con los dibujos adjuntos, en donde:
- La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una realización no limitante de un sistema para formar carbamato de amonio;
- 10 La figura 2 es una vista en perspectiva que ilustra una solución comparativa de carbamato de amonio;
- La figura 3 es un diagrama que ilustra datos experimentales de una realización no limitante del sistema de la figura 1;
- La figura 4 es un diagrama que ilustra datos experimentales adicionales de una realización no limitante del sistema de la figura 1;
- 15 La figura 5 es un diagrama que ilustra datos experimentales adicionales de una realización no limitante del sistema de la figura 1;
- La figura 6 es un diagrama que ilustra datos experimentales adicionales de una realización no limitante del sistema de la figura 1; y
- 20 La figura 7 es una vista en perspectiva que ilustra una realización no limitante de soluciones de carbamato de amonio de la figura 1.

DESCRIPCION DETALLADA

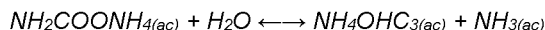
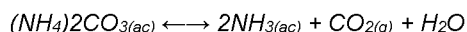
La siguiente descripción detallada es meramente de ejemplo y no pretende limitar los sistemas y métodos descritos en el presente documento. Además, no existe intención de limitarse a ninguna teoría presentada en los antecedentes anteriores ni en la siguiente descripción detallada.

- 25 En el presente documento se proporciona una solución de carbamato de amonio. La solución de carbamato de amonio incluye el producto de reacción de una solución de amoníaco, dióxido de carbono y una solución de hidróxido de sodio. En determinadas realizaciones, la solución de amoníaco y el dióxido de carbono se hacen reaccionar para formar una mezcla. En estas realizaciones, la mezcla puede combinarse con la solución de hidróxido de sodio para formar el carbamato de amonio. En estas realizaciones, el orden de adición de la solución de amoníaco, el dióxido de carbono y la solución de hidróxido de sodio puede mejorar la eficiencia de reacción de formación del carbamato de amonio. Como un ejemplo, si el dióxido de carbono se cargara en el agua en ausencia de amoníaco, el dióxido de carbono no se solubilizaría en el agua debido a su baja solubilidad en agua. Como otro ejemplo, si el amoníaco y el hidróxido de sodio se combinaran primero para formar una solución, el mayor pH y el aumento de temperatura de la solución podrían provocar la emisión de amoníaco gaseoso. Además, el dióxido de carbono cargado en esta solución de amoníaco/hidróxido de sodio provocaría la precipitación de sales de carbonato.

- En el presente documento, también se proporciona un método para formar carbamato de amonio. El método puede ser un proceso semicontinuo o continuo. En un proceso semicontinuo, un volumen y una concentración fijos de amoníaco se pueden combinar con dióxido de carbono e hidróxido de sodio. En un proceso continuo, el amoníaco, el dióxido de carbono y el hidróxido de sodio se combinan a un caudal controlado. El método a continuación describirá el método detallado para un proceso semicontinuo; sin embargo, un experto en la materia podría convertir fácilmente este método en uno o más procesos continuos.

- Comenzar con las materias primas utilizadas para fabricar carbamato de amonio y preparar una solución a partir de estas materias requiere menos etapas de síntesis en comparación con métodos convencionales. Además, la reacción gas-líquido de la presente divulgación es menos exotérmica que los métodos convencionales, de modo que el calor de la reacción se puede eliminar más fácilmente. Además, esta reacción gas-líquido puede llevarse a cabo en equipos de reactor convencionales y elimina la necesidad de manipular sólidos. Una serie de reacciones en equilibrio, que se muestran a continuación, describen la especiación de soluciones de carbamato de amonio a otras especies tales como bicarbonato de amonio, de modo que comenzar con carbamato sólido no da como resultado una solución diferenciada de una solución hecha de cantidades apropiadas de amoníaco y dióxido de carbono.

- 50
$$2\text{NH}_{3(\text{ac})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \longleftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_{4(\text{ac})}$$
- $$2\text{NH}_4\text{OHC}_{3(\text{ac})} \longleftrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(\text{ac})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{NH}_4\text{OHC}_{3(\text{ac})} \longleftrightarrow \text{NH}_{3(\text{ac})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$$



Con referencia a la figura 1 (mostrada como un proceso semicontinuo que utiliza un sistema 10), el método incluye las etapas de proporcionar un reactor 12 que incluye la solución de amoníaco. La solución de amoníaco puede incluir amoníaco y un disolvente, tal como agua. La solución de amoníaco puede incluir amoníaco en una cantidad de al menos aproximadamente el 5 % en peso, como alternativa al menos aproximadamente el 7 % en peso, o como alternativa al menos aproximadamente el 10 % en peso, basándose en un peso total de la solución de amoníaco. La solución de amoníaco puede incluir amoníaco en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 % en peso, como alternativa de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 40 % en peso, o como alternativa de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 % en peso, basándose en un peso total de la solución de amoníaco. En realizaciones, la solución de amoníaco es una solución acuosa que incluye agua en una cantidad de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 95 % en peso, como alternativa de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 93 % en peso, o como alternativa de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90 % en peso, basándose en un peso total de la solución de amoníaco.

El método incluye además la etapa de alimentar dióxido de carbono a través de la solución de amoníaco para formar la mezcla. La solución de amoníaco se refiere a la solución de amoníaco que incluye al menos aproximadamente el 1 % en peso, como alternativa al menos aproximadamente el 5 % en peso, como alternativa al menos aproximadamente el 10 % en peso, como alternativa al menos aproximadamente el 15 % en peso o como alternativa al menos aproximadamente el 25 % en peso, basándose en un peso total de la solución de amoníaco. Como se describirá con mayor detalle a continuación, se introduce dióxido de carbono en el reactor 12 que presenta un contacto interfacial mejorado con la solución de amoníaco. En realizaciones, el dióxido de carbono se alimenta a través de la solución de amoníaco hasta una proporción molar NH_3/CO_2 de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,1, como alternativa de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,1, o como alternativa de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,1. En realizaciones, la alimentación de dióxido de carbono al reactor 12 se detiene al alcanzar la proporción molar deseada. En realizaciones que emplean el proceso semicontinuo, la etapa de alimentar dióxido de carbono se realiza tan rápido como lo permiten las limitaciones de transferencia de calor y masa del sistema.

En realizaciones, la etapa de alimentar dióxido de carbono se define como alimentar una pluralidad de burbujas de dióxido de carbono gaseoso a través de la solución de amoníaco para formar la mezcla. Se debe apreciar que la pluralidad de burbujas de dióxido de carbono gaseoso solo puede alimentarse a través de una porción de la solución de amoníaco y aún así considerarse que se alimenta a través de la solución de amoníaco. El método puede incluir además la etapa de formar la pluralidad de burbujas que tienen un diámetro suficientemente pequeño, usando una combinación apropiada de tamaño de orificio/poro del burbujeador y condiciones de agitación. En una realización, se generaron burbujas suficientemente pequeñas con un elemento de burbujeo poroso cuyo tamaño de poro variaba entre 2 y 10 micrones. La pluralidad de burbujas puede tener una proporción de área superficial respecto a volumen de al menos aproximadamente $8100 \text{ m}^2/\text{m}^3$. La pluralidad de burbujas puede tener una proporción de área superficial respecto a volumen de aproximadamente 8.100 a aproximadamente $60.000.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, como alternativa de aproximadamente 8.100 a aproximadamente $600.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, o como alternativa de aproximadamente 8.100 a aproximadamente $14.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. En realizaciones, el tamaño de poro más pequeño produce burbujas con un diámetro más pequeño y una proporción área superficial/volumen más grande, lo que aumenta el contacto interfacial entre el dióxido de carbono gaseoso y la solución de amoníaco. Un mayor contacto interfacial entre el dióxido de carbono gaseoso y la solución de amoníaco puede aumentar la velocidad de disolución del dióxido de carbono dentro de la solución de amoníaco, mejorando de este modo la cinética de reacción del dióxido de carbono y el amoníaco. Por el contrario, las burbujas que tienen una proporción reducida de área superficial respecto a volumen pueden desplazarse a través de la solución de amoníaco demasiado rápido mientras extraen vapor de amoníaco de la solución de amoníaco, formando así depósitos sobre superficies secas del reactor 12 (por ejemplo, en el espacio libre superior). La pluralidad de burbujas puede incluir dióxido de carbono en una cantidad de al menos aproximadamente el 50 % en volumen, como alternativa al menos aproximadamente el 75 % en volumen, o como alternativa al menos aproximadamente el 90 % en volumen, basándose en un volumen total de la pluralidad de burbujas. La pluralidad de burbujas puede incluir dióxido de carbono en una cantidad de aproximadamente el 50 al 100 % en volumen, como alternativa de aproximadamente el 75 al 100 % en volumen, o como alternativa de aproximadamente el 90 al 100 % en volumen, basándose en un volumen total de la pluralidad de burbujas. En realizaciones, el dióxido de carbono es dióxido de carbono puro suministrado como un líquido y a continuación vaporizado a gas antes de ser utilizado para formar el carbamato de amonio.

El método incluye además la etapa de combinar la solución de hidróxido de sodio y la mezcla para formar el carbamato de amonio. En realizaciones, la solución de hidróxido de sodio se combina con la mezcla a una proporción en peso de hidróxido de sodio respecto a dióxido de carbono de aproximadamente 0,54 a aproximadamente 0,91, como alternativa de aproximadamente 0,64 a aproximadamente 0,83, o como alternativa de aproximadamente 0,64 a aproximadamente 0,74. En realizaciones, la solución de hidróxido de sodio es una solución acuosa que incluye agua.

La etapa de combinar la solución de hidróxido de sodio y la mezcla se realiza después de que la solución de amoníaco alcanza una proporción molar NH_3/CO_2 de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,1, como alternativa de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,1, o como alternativa de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,1.

5 La solución de carbamato de amonio puede incluir carbamato de amonio y un disolvente, tal como agua. La solución puede incluir carbamato de amonio (formado a partir del amoníaco y el dióxido de carbono) en una cantidad de al menos aproximadamente el 15 % en peso, como alternativa al menos aproximadamente el 17 % en peso, o como alternativa al menos aproximadamente el 19 % en peso, basándose en un peso total de la solución. La solución puede incluir carbamato de amonio (formado a partir del amoníaco y el dióxido de carbono) en una cantidad de
10 aproximadamente el 15 a aproximadamente el 50 % en peso, como alternativa de aproximadamente el 17 a aproximadamente el 40 % en peso, o como alternativa de aproximadamente el 19 a aproximadamente el 30 % en peso, basándose en un peso total de la solución. Se debe apreciar que la solución está en equilibrio y, por tanto, el carbamato de amonio existirá en un momento preciso en una cantidad de al menos aproximadamente el 15 % en peso, pero puede que no exista en otro momento preciso.

15 La solución de carbamato de amonio puede tener un pH de al menos aproximadamente 9,2, como alternativa al menos aproximadamente 10,4, o como alternativa al menos aproximadamente 10,6. La solución puede tener un pH de aproximadamente 9,2 a aproximadamente 11,0, como alternativa de aproximadamente 10,4 a aproximadamente 11,0, o como alternativa de aproximadamente 10,6 a aproximadamente 10,8. El pH de la solución se puede utilizar para determinar los compuestos contenidos en la solución. En realizaciones, un aumento en la cantidad de hidróxido de sodio utilizado para formar el carbamato de amonio da como resultado un aumento en el pH de la solución.
20

La solución de carbamato de amonio puede tener una conductividad a 25 °C de al menos aproximadamente 75 mS/cm, como alternativa al menos aproximadamente 86 mS/cm, o como alternativa al menos aproximadamente 97 mS/cm. La solución puede tener una conductividad a 25 °C de aproximadamente 75 mS/cm a aproximadamente 160 mS/cm, como alternativa de aproximadamente 86 mS/cm a aproximadamente 109 mS/cm, o como alternativa de
25 aproximadamente 97 mS/cm a aproximadamente 100 mS/cm. La conductividad de la solución también puede utilizarse para determinar la especiación de los compuestos contenidos en la solución de carbamato de amonio.

La solución de carbamato de amonio puede tener un contenido de nitrógeno de al menos aproximadamente 47.200 ppm, como alternativa al menos aproximadamente 53.500 ppm, o como alternativa al menos aproximadamente 59.700 ppm. La solución puede tener un contenido de nitrógeno de aproximadamente 47.200 ppm a
30 aproximadamente 184.000 ppm, como alternativa de aproximadamente 53.500 ppm a aproximadamente 147.000 ppm, o como alternativa de aproximadamente 59.700 ppm a aproximadamente 111.000 ppm.

En determinadas realizaciones, el método incluye además la etapa de supervisar una cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco. En realizaciones, los datos generados durante la supervisión de la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco se pueden utilizar
35 para mejorar el control de la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco. La etapa de supervisar la cantidad de dióxido de carbono incluye uno o más de las etapas de determinar el pH de la mezcla, determinar la conductividad de la mezcla y determinar la temperatura de la mezcla. En otras realizaciones, se puede utilizar un controlador de flujo másico de dióxido de carbono para determinar la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco.

40 En una realización, se utiliza el pH para determinar la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco. La medición del pH se podría llevarse a cabo con una sonda de pH en línea calibrada sumergida en la mezcla de reacción, o se podrían extraer muestras del reactor y analizarlas con un medidor de pH de sobremesa calibrado. A medida que la proporción molar NH_3/CO_2 disminuye, por ejemplo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1,5:1, el pH de la mezcla puede disminuir, por ejemplo, de un pH de aproximadamente 10,4 a 25 °C a un pH de aproximadamente 9,2 a 25 °C, respectivamente.
45

En otra realización, se utiliza la conductividad para determinar la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco. Se podría utilizar una sonda de conductividad en línea calibrada sumergida en la mezcla de reacción para rastrear la conductividad, o se podría tomar una muestra del reactor y analizarla con un medidor de conductividad de sobremesa. A medida que la proporción molar NH_3/CO_2 disminuye, por ejemplo de
50 aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1,5:1, la conductividad de la mezcla puede aumentar, por ejemplo, de aproximadamente 115 milisiemens por cm (mS/cm) a 25 °C a aproximadamente 170 mS/cm a 25 °C, respectivamente.

En otra realización más, se utiliza un balance energético para determinar la cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco. La reacción de dióxido de carbono y amoníaco es exotérmica; por lo tanto, el calor generado por la reacción puede ser un indicador de la cantidad de dióxido de carbono que se ha hecho reaccionar con el amoníaco, indicando de este modo la proporción molar NH_3/CO_2 . La medición en tiempo real de la temperatura de reacción, junto con la medición en tiempo real de la velocidad de eliminación de calor a través de la camisa de reacción y/o el intercambiador de calor externo, podría utilizarse para rastrear la cantidad de dióxido de carbono que ha reaccionado con amoníaco.
55

En determinadas realizaciones, el método para formar carbamato de amonio puede ser un proceso isotérmico. Este proceso isotérmico puede continuar a un intervalo de diferentes temperaturas, manteniéndose la temperatura de la mezcla a una temperatura dada entre 15 °C y 55 °C, a presión ambiente o elevada, durante el proceso. En otras realizaciones, el método para formar carbamato de amonio puede ser un proceso semiadiabático. Este proceso semiadiabático puede continuar con la mezcla comenzando a una temperatura de tal solo 15 °C y aumentando hasta aproximadamente 55 °C. El calor generado durante el método puede eliminarse de la mezcla utilizando una camisa o haciendo circular la mezcla a través de un intercambiador de calor. Aunque aquí se señala 55 °C como la temperatura máxima de funcionamiento, un experto en la materia podría operar a temperaturas y presiones más altas, minimizando al mismo tiempo las pérdidas de NH₃ en el espacio libre superior del reactor.

En el presente documento, también se proporciona el sistema 10 para formar carbamato de amonio. Como se presentó anteriormente, la figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una realización no limitante del sistema 10 para formar carbamato de amonio. El sistema 10 incluye el reactor 12. El reactor 12 define un interior 14. El reactor 12 incluye una tubería de alimentación 16 dispuesta dentro del interior 14. La tubería de alimentación 16 incluye una entrada 18 y una salida 20, con la entrada 18 en comunicación fluida con la salida 20. La salida 20 está dispuesta dentro del interior 14 del reactor 12. El sistema 10 incluye además la solución de amoníaco dispuesta en el interior 14. El sistema 10 incluye además una fuente de dióxido de carbono 22 que incluye dióxido de carbono y en comunicación fluida con la entrada 18. El sistema 10 incluye además una fuente de hidróxido de sodio 24 que incluye hidróxido de sodio y en comunicación fluida con el reactor 12. La tubería de alimentación 16 está configurada para recibir el dióxido de carbono procedente de la fuente de dióxido de carbono 22 en la entrada 18 y liberar el dióxido de carbono a través de la salida 20. El dióxido de carbono liberado a través de la salida 20 está configurado para alimentar la solución de amoníaco durante la formación del carbamato de amonio.

El reactor 12 incluye una porción de reacción 26 y una porción de espacio libre superior 28 adyacente a la porción de reacción 26, con la porción de espacio libre superior 28 sustancialmente libre de carbamato de amonio y otras sales de amonio durante la formación del carbamato de amonio. La terminología "sustancialmente libre" como se utiliza en el presente documento significa que la porción de espacio libre superior 28 incluye menos de aproximadamente el 5 % en peso, como alternativa menos de aproximadamente el 1 % en peso, o como alternativa menos de aproximadamente el 0,1 % en peso basándose en un volumen total (% de p/v) de la porción de espacio libre superior 28. Como se ha descrito anteriormente, las burbujas o gotitas que incluyen dióxido de carbono y que tienen una proporción de área superficial respecto a volumen reducida pueden desplazarse a través de la solución de amoníaco demasiado rápido mientras extraen vapor de amoníaco de la solución de amoníaco, formando de este modo depósitos sobre superficies secas del reactor 12 (por ejemplo, en el espacio libre superior). Por lo tanto, en realizaciones, la formación del carbamato de amonio dentro de la porción de espacio libre superior 28 se minimiza o se previene mediante la disolución adecuada de dióxido de carbono dentro de la solución de amoníaco.

En diversas realizaciones, la salida 20 está sumergida en la solución de amoníaco durante la formación del carbamato de amonio. Un experto en la materia de mezcla multifásica puede optimizar el uso del agitador y/o burbujeador para asegurar la disolución de dióxido de carbono en la solución de amoníaco. La salida 20 puede definir una pluralidad de orificios y el dióxido de carbono puede liberarse a través de la pluralidad de orificios. La pluralidad de orificios puede configurarse para formar las burbujas de dióxido de carbono o las gotitas de dióxido de carbono a medida que el dióxido de carbono se desplaza a través de la pluralidad de orificios. Cada uno de la pluralidad de orificios puede tener un diámetro no mayor que aproximadamente 60 micrones, como alternativa no mayor que aproximadamente 30 micrones, o como alternativa no mayor que aproximadamente 10 micrones. Cada uno de la pluralidad de orificios puede tener un diámetro de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 micrones, como alternativa de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 micrones, o como alternativa de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 micrones.

En diversas realizaciones, el sistema 10 incluye una fuente de agua 32 que incluye agua, tal como agua desionizada o ablandada. El sistema 10 puede incluir además una fuente de amoníaco 34 que incluye amoníaco. El sistema 10 puede incluir además un intercambiador de calor 36 para transferir calor desde el reactor 12. El sistema 10 puede incluir además un depurador 38 para minimizar la liberación de gases al medio ambiente.

La solución de carbamato de amonio, el sistema para formarla o el método para formarla pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a, la formación de biocidas y la síntesis de urea.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Formulaciones proféticas para soluciones de ejemplo de carbamato de amonio

Las formulaciones proféticas para soluciones de ejemplo de carbamato de amonio pueden prepararse de la siguiente manera. La solución de amoníaco se diluye a aproximadamente el 12 % en peso en un recipiente de reacción con capacidad de enfriamiento. El dióxido de carbono se carga con el tiempo para dar una proporción molar final de NH₃/CO₂ de aproximadamente 2. Se pueden usar diferentes concentraciones de amoníaco y NaOH y la cantidad de agua se puede ajustar en consecuencia. Suponiendo una solución de amoníaco al 25 % en peso y una solución de NaOH al 50 % en peso, se mezclan 35,96 - 39,38 partes de agua y 34,03 - 35,05 partes de solución de amoníaco a temperatura ambiente en un recipiente. Esto se puede hacer con o sin enfriamiento.

Se carga dióxido de carbono en la mezcla de modo que la proporción molar de amoníaco a dióxido de carbono esté entre 2,00 y 2,06 (10,99 partes es una carga típica). El dióxido de carbono reacciona con el amoníaco en solución para formar carbamato de amonio. La carga puede ocurrir dentro del recipiente o en un circuito de recirculación del recipiente. El recipiente puede funcionar a presión atmosférica o bajo presión. La mezcla se enfría mientras se añade dióxido de carbono, para mantener la temperatura por debajo de 60 °C, ya que la reacción emite calor.

A continuación se añaden lentamente de 15,60 a 18,00 partes de solución de NaOH al 50 % a la mezcla para llevarla al pH y la conductividad deseados. La mezcla se enfría durante la adición de la solución de NaOH para mantener la temperatura por debajo de 60 °C ya que la disolución de NaOH genera calor. Las formulaciones proféticas se proporcionan en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ingrediente	7,8 % en peso de adición de NaOH sólido, proporción molar NH₃/CO₂ 2,00:1	8,0 % en peso de adición de NaOH sólido, proporción molar NH₃/CO₂ 2,03:1	9,0 % en peso de adición de NaOH sólido, proporción molar NH₃/CO₂ 2,06:1
agua	39,38	38,47	35,96
50,0 % en peso de NaOH	15,60	16,00	18,00
25,0 % en peso de NH ₃	34,03	34,54	35,05
CO ₂	10,99	10,99	10,99

Ejemplo 2: Soluciones de ejemplo de carbamato de amonio que presentan una variación mínima de propiedades en múltiples lotes

Se prepararon soluciones de ejemplo de carbamato de amonio (E1-E5) de la siguiente manera. Para cada solución, se equipó un recipiente de vidrio encamisado de 12 litros con un conjunto de tubo poroso Mott Serie 850 (número de pieza 850-3/4-06) para burbujear dióxido de carbono. El conjunto de tubos porosos tiene un tamaño de poro de 10 micrones. El dióxido de carbono se suministró mediante un cilindro de gas y el caudal se controló con un controlador de flujo másico. Se cargaron en el recipiente 3,54 kg de solución acuosa de amoníaco al 28,4 % en peso y 4,673 kg de agua desionizada. El reactor estaba sellado, a excepción de un puerto que estaba conectado al conjunto de tubos porosos y un puerto de salida que iba a un burbujeador. Se inyectó dióxido de carbono durante un período de 3 horas a través del conjunto de tubos porosos, manteniéndose la temperatura a aproximadamente 36 °C durante todo el proceso. Después del período de 3 horas, el reactor se enfrió a 25 °C y se añadieron 1,846 kg de solución de hidróxido de sodio al 50,1 % en peso, y se aplicó enfriamiento para mantener una temperatura de 25 °C. Se evaluó la consistencia entre los lotes de las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio (E1-E5), como se proporciona en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	E1	E2	E3	E4	E5
Conductividad (mS/cm)	99,7	99,5	99,7	99,5	100,0
pH	10,7	10,7	10,7	10,7	10,6
Nitrógeno total (ppm)	69.000	70.300	69.300	68.100	69.600

Después de un período de 24 horas, el pH fue de 10,7, la conductividad fue de 99,7 mS/cm y el nitrógeno total fue de 69.000 ppm para E1. Lotes similares (E2-E5) dieron como resultado una variación muy baja, produciendo de este modo un producto similar. La consistencia en las mediciones de nitrógeno total, conductividad y pH indican el equilibrio vapor-líquido que no elimina el amoníaco de la solución y la captura total de dióxido de carbono por la solución de amoníaco.

Ejemplo 3: Solución comparativa de carbamato de amonio que presenta la formación de sólidos en la porción de espacio libre superior del reactor debido a grandes burbujas de dióxido de carbono

Se preparó una solución comparativa de carbamato de amonio (C1) en un reactor de 1 litro de acuerdo con la

solución de carbamato de amonio preparada en el ejemplo 1, con la excepción de que el tamaño de poro del elemento de burbujeo fue mayor, formándose de este modo burbujas que tenían una proporción de área superficial respecto a volumen menor (es decir, las burbujas eran más grandes).

- 5 Las burbujas más grandes fluyeron a través de la solución de amoníaco y entraron en el espacio libre superior antes de disolverse por completo. Como se muestra en la figura 2, se formaron sólidos que incluían carbamato de amonio en las paredes del reactor dentro de la porción de espacio libre superior. La conductividad de la solución comparativa de carbamato de amonio (C1) después de un período de 24 horas fue de sólo 94,7 mS/cm a 25 °C.

Ejemplo 4: Solución comparativa de carbamato de amonio que presenta la formación de sólidos en la porción de espacio libre superior del reactor debido a la carga de la porción de espacio libre superior con dióxido de carbono

- 10 Se preparó una solución comparativa de carbamato de amonio (C2) en un reactor sellado de 1 litro de acuerdo con la solución de carbamato de amonio preparada en el ejemplo 1, con la excepción de que se cargó dióxido de carbono en la porción del espacio libre superior del reactor, en lugar de hacerlo fluir a través de la solución de amoníaco (es decir, se burbujó). A continuación, se cargó una solución de hidróxido de sodio en el reactor.

- 15 El dióxido de carbono procedente del espacio libre superior se disolvió fácilmente en la solución acuosa de amoníaco, como lo indican las mediciones de presión y calorimetría (no mostradas). Sin embargo, se formaron sólidos que incluían carbamato de amonio y otras sales de amonio en las paredes del reactor dentro de la porción de espacio libre superior. La conductividad de la solución comparativa de carbamato de amonio (C2) después de un período de 24 horas fue de sólo 88,5 mS/cm a 25 °C.

Ejemplo 5: Propiedades de mezclas de ejemplo formadas a partir de soluciones de amoníaco y dióxido de carbono

- 20 Se prepararon mezclas de ejemplo (E6-E25) formadas a partir de soluciones de amoníaco y dióxido de carbono de la siguiente manera. Se llevaron a cabo una serie de reacciones isotérmicas, en las que se cargó gradualmente dióxido de carbono a través de un conjunto de tubos porosos en una solución de amoníaco que incluía el 12,15 % en peso de amoníaco. Se determinaron mediciones de pH y conductividad para las mezclas de reacción a cuatro relaciones molares NH_3/CO_2 diferentes, como se proporciona en la tabla 3 y se ilustra en la figura 3 y la figura 4. Los valores de conductividad y pH que aparecen en la tabla 3 corresponden a soluciones después de haber cargado dióxido de carbono en la solución de amoníaco, pero antes de haber añadido la solución de hidróxido de sodio para obtener el producto final.

Tabla 3

	Proporción molar NH_3/CO_2	Temperatura de la mezcla	Conductividad (mS/cm a 25 °C)	pH
E6	3:1	15 °C	111,6	10,6
E7	3:1	25 °C	115,6	10,4
E8	3:1	35 °C	120,5	10,2
E9	3:1	45 °C	122,1	10
E10	3:1	55 °C	122,8	9,8
E11	2,5:1	15 °C	127,4	10,3
E12	2,5:1	25 °C	132,8	10,2
E13	2,5:1	35 °C	136,4	10
E14	2,5:1	45 °C	139,3	9,8
E15	2,5:1	55 °C	138,5	9,5
E16	2,03:1	15 °C	145,9	9,6
E17	2,03:1	25 °C	152,5	9,7
E18	2,03:1	35 °C	156,4	9,6
E19	2,03:1	45 °C	158,6	9,4
E20	2,03:1	55 °C	159,3	9,2
E21	1,5:1	15 °C	158,5	9,4
E22	1,5:1	25 °C	170,8	9,2
E23	1,5:1	35 °C	176,4	9
E24	1,5:1	45 °C	180,1	8,7
E25	1,5:1	55 °C	180,5	8,5

- 30 Como se muestra en la tabla 3, las conductividades de las mezclas de ejemplo aumentan inversamente con respecto a la disminución de la proporción molar NH_3/CO_2 y el pH de las mezclas de ejemplo disminuye con respecto a la disminución de la proporción molar NH_3/CO_2 . Los datos demuestran que se pueden usar mediciones de temperatura, pH y conductividad para verificar la cantidad de dióxido de carbono cargado en el reactor. Dichas mediciones predecibles se logran gracias a la carga de CO_2 en el reactor en forma de burbujas finas e impidiendo el

escape de vapor de CO_2 y NH_3 a partir de la mezcla.

Ejemplo 6: Propiedades de soluciones de ejemplo de carbamato de amonio

Se prepararon soluciones de ejemplo de carbamato de amonio (E26-E45) de la siguiente manera. Se llevaron a cabo una serie de cuatro reacciones a 35°C , en las que se cargó gradualmente dióxido de carbono a través de un conjunto de tubos porosos en una solución de amoníaco que incluía el 12,15 % en peso de amoníaco. Cada reacción se llevó a cabo a una proporción molar NH_3/CO_2 diferente. Después de cargar el dióxido de carbono, el lote se dividió en cuatro porciones y se añadió un nivel diferente de hidróxido de sodio a cada porción, junto con una cantidad adecuada de agua para que cada muestra tuviera una base de sólidos igual. La conductividad y el pH se determinaron en función de la proporción NH_3/CO_2 y la cantidad de hidróxido de sodio añadido, como se proporciona en la tabla 4 y se ilustra en las figuras 5 y 6. La resistencia a la congelación se evaluó almacenando soluciones de ejemplo seleccionadas de carbamato de amonio (E26, E30, E34, E38 y E42) a -10°C durante 3 días. La figura 7 es una imagen de la solución de carbamato de amonio después de los 3 días. Los viales se voltearon antes de que se capturó la imagen.

Tabla 4

	Proporción molar NH_3/CO_2	Cantidad de NaOH (% en peso)	Conductividad (mS/cm a 25°C)	pH
E6	2:1	7	109	10,59
E7	1,9:1	7	110,9	10,54
E8	1,8:1	7	113,3	10,46
E9	1,723:1	7	116,5	10,37
E10	2:1	7,5	106,3	10,70
E11	1,9:1	7,5	108,4	10,60
E12	1,8:1	7,5	110,6	10,55
E13	1,723:1	7,5	113,8	10,50
E14	2:1	8	104,5	10,75
E15	1,9:1	8	105,5	10,67
E16	1,8:1	8	108	10,61
E17	1,723:1	8	111	10,56
E18	2:1	8,5	101,9	10,84
E19	1,9:1	8,5	103,1	10,69
E20	1,8:1	8,5	105,4	10,69
E21	1,723:1	8,5	107	10,68
E22	2:1	9	94,86	11,03
E23	1,9:1	9	100,6	10,77
E24	1,8:1	9	103,5	10,80
E25	1,723:1	9	106,1	10,70

Como se muestra en la tabla 4, las conductividades de las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio aumentan inversamente con respecto a la disminución de la proporción molar NH_3/CO_2 y disminuyen inversamente con respecto al aumento de la cantidad de NaOH. El pH de las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio disminuye con respecto a la disminución de la proporción molar NH_3/CO_2 y aumenta con respecto al aumento de la cantidad de NaOH. En otras palabras, las conductividades de las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio aumentan a medida que disminuye la proporción NH_3/CO_2 y a medida que disminuye el nivel de NaOH.

Con respecto a la figura 7, las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio que incluyen el 7 % en peso de NaOH presentan una resistencia a la congelación mejorada en comparación con las soluciones de ejemplo de carbamato de amonio que incluyen el 9 % en peso de NaOH.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una solución de carbamato de amonio, comprendiendo el método:
proporcionar un reactor que comprende una solución de amoníaco;
5 alimentar dióxido de carbono a través de la solución de amoníaco para formar una mezcla; y
combinar una solución de hidróxido de sodio y la mezcla para formar carbamato de amonio.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de alimentar dióxido de carbono se define además como
10 alimentar una pluralidad de burbujas que comprenden dióxido de carbono gaseoso a través de la solución de amoníaco para formar la mezcla con la pluralidad de burbujas que comprenden dióxido de carbono en una cantidad de al menos el 50 % en volumen basándose en un volumen total de la pluralidad de burbujas.
3. El método de la reivindicación 2, que comprende además la etapa de formar la pluralidad de burbujas que
15 tienen una proporción de área superficial respecto a volumen de al menos $8.100 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la pluralidad de burbujas comprenden dióxido de carbono en una cantidad de al menos el 95 % en volumen basándose en un volumen total de la pluralidad de burbujas.
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además la etapa de supervisar una cantidad de dióxido de carbono alimentado a través de la solución de amoníaco.
6. El método de la reivindicación 5, en donde la etapa de supervisar la cantidad de dióxido de carbono comprende una o más de las etapas de:
25 determinar el pH de la mezcla;
determinar la conductividad de la mezcla; y
determinar la generación total de calor dentro de la mezcla.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la solución de carbamato de amonio
30 comprende carbamato de amonio en una cantidad de al menos el 15 % en peso basándose en un peso total de la solución de carbamato de amonio.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la solución de amoníaco comprende amoníaco en una cantidad de al menos el 5 % en peso.
35
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además la etapa de combinar agua y la solución de amoníaco antes de la etapa de alimentar dióxido de carbono.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el dióxido de carbono se alimenta a través de la solución de amoníaco hasta una proporción molar NH_3/CO_2 de 1,6 a 2,1.
40
11. El método de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la etapa de combinar la solución de hidróxido de sodio y la mezcla se realiza después de que el dióxido de carbono se ha alimentado a través de la solución de amoníaco.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la solución de hidróxido de sodio se combina con la mezcla a una proporción en peso de hidróxido de sodio respecto a dióxido de carbono de 0,54 a 0,91.

5

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde:

la solución de carbamato de amonio tiene un pH de al menos 9,2;

la solución de carbamato de amonio tiene una conductividad de al menos 75 mS/cm;

la solución de carbamato de amonio tiene un contenido de nitrógeno de al menos 47.200 ppm; o

10

combinaciones de los mismos.

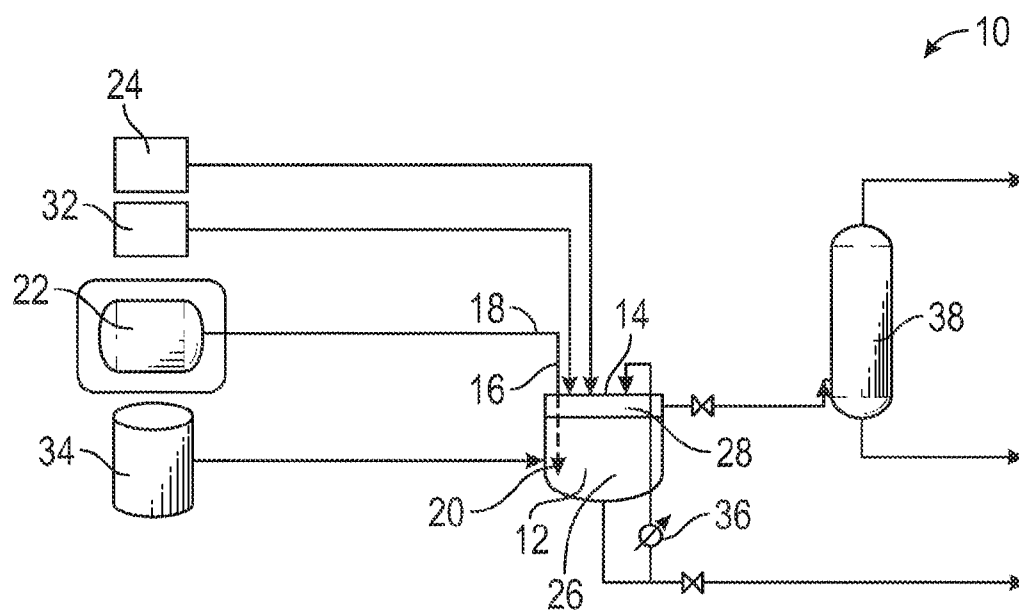


FIG. 1

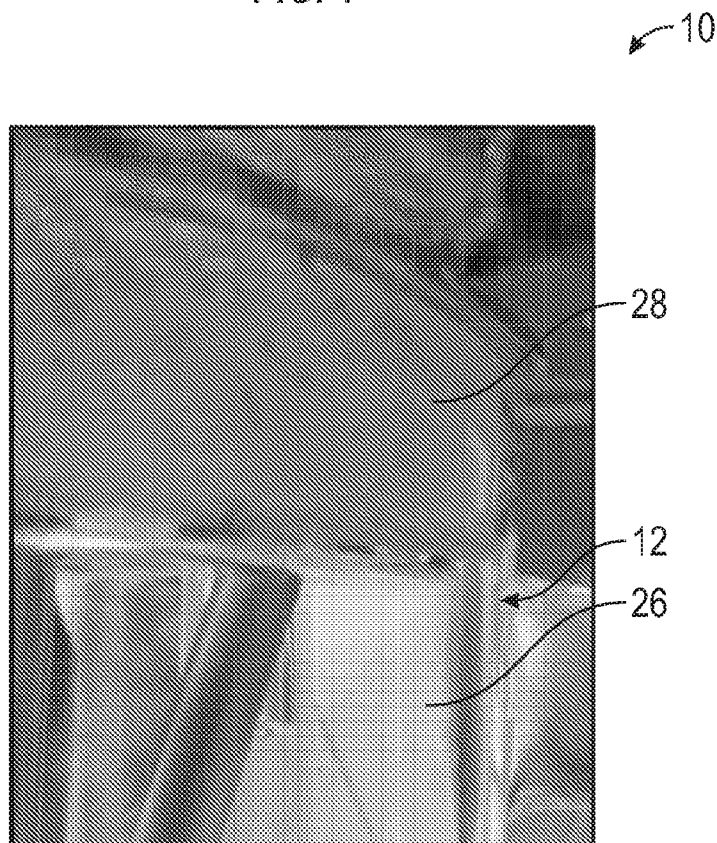


FIG. 2

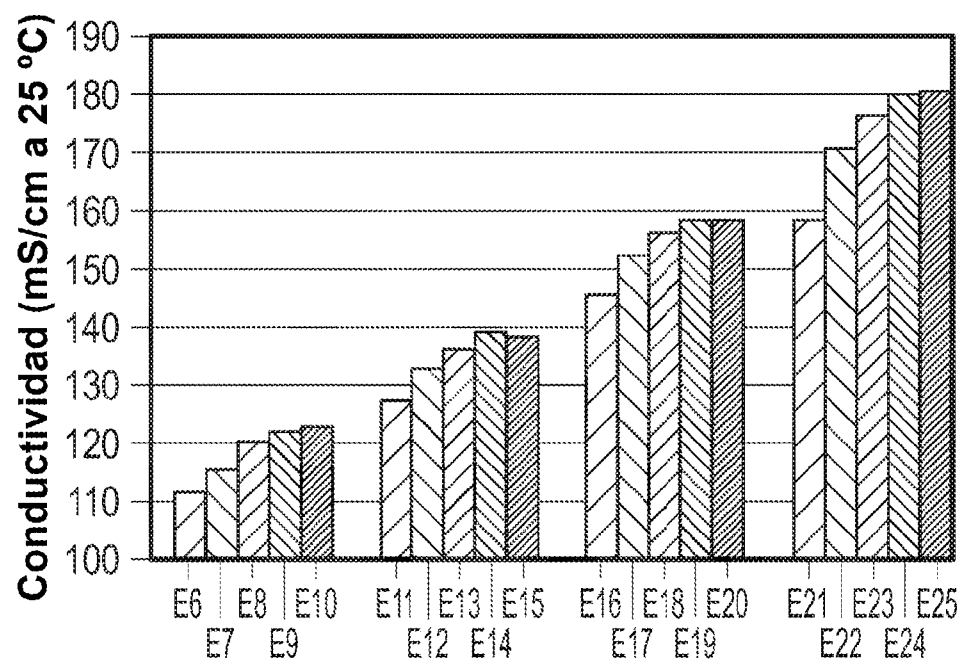


FIG. 3

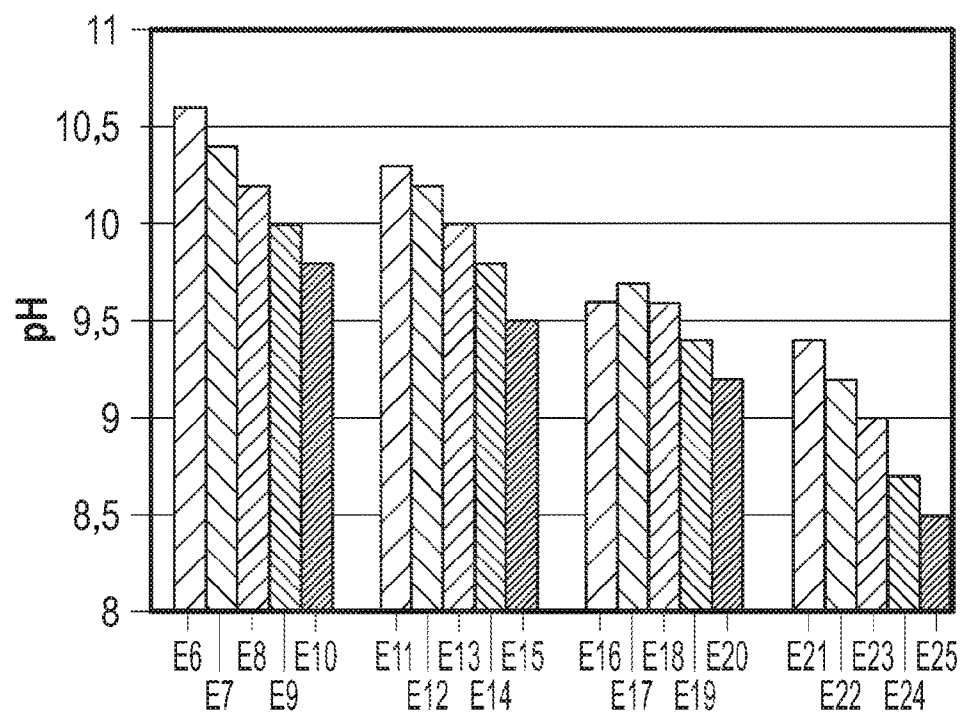


FIG.4

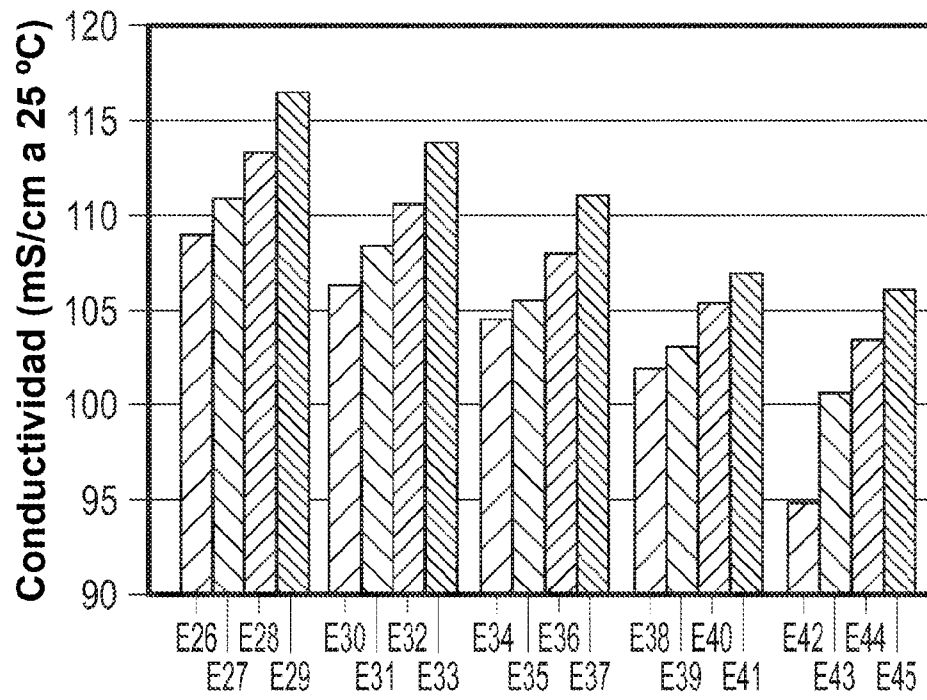


FIG. 5

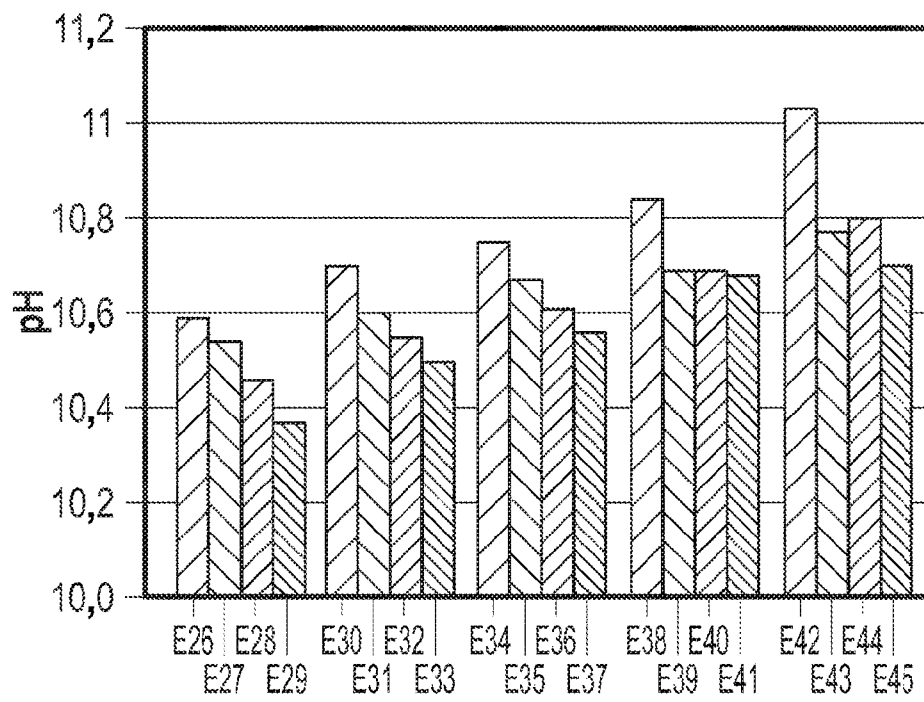


FIG.6

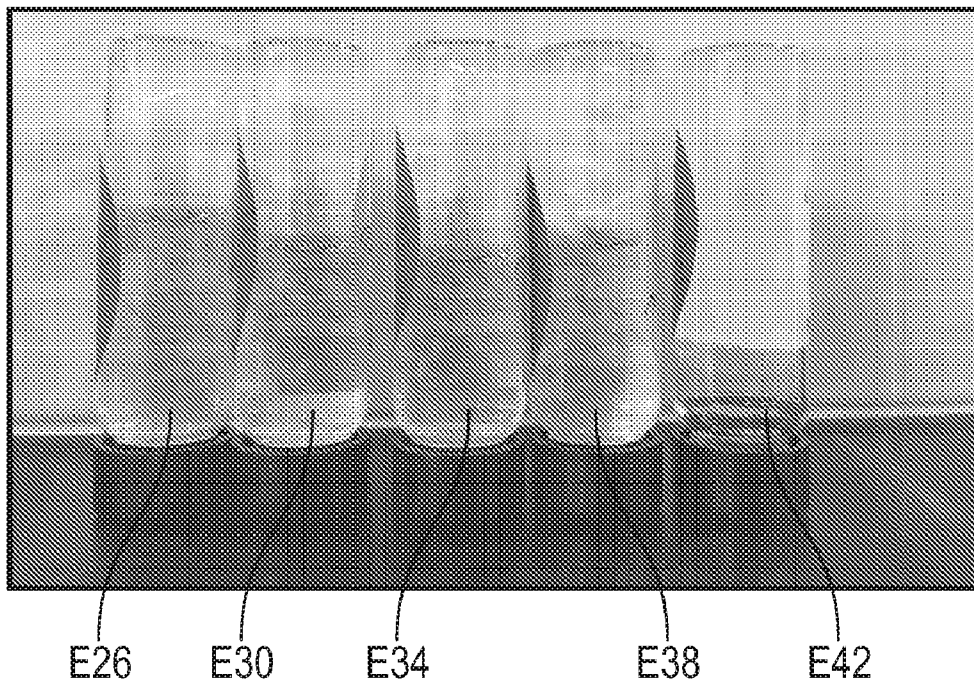


FIG. 7