

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C273/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102039.3

[45] 授权公告日 2001 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1063173C

[22] 申请日 1996.2.15 [24] 颁证日 2000.12.8

[21] 申请号 96102039.3

[30] 优先权

[32] 1995.2.16 [33] IT [31] 000281A/1995

[73] 专利权人 斯南普罗吉蒂联合股票公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 C·雷斯卡里

[56] 参考文献

EP0479103 1992.4.8 C07C273/04

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 高产率合成尿素的方法

[57] 摘要

提高以 NH_3 和 CO_2 为原料的尿素合成产率的方法, 该方法包括在高压和 高温下的一反应区, 一个分区, 其中一部分未反应的 NH_2 和 CO_2 汽提, 并 循环到反应器, 这个分区, 在与反应器基本上相同的压力下操作, 以及后 一分区, 是中压或低压下操作, 用于纯化尿素同时回收 汽提分区排出物流中的残余的 CO_2 和部分残留 NH_3 , 其中氨基甲酸铵的水溶液可部分或全部加 到上述汽提分 区。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 从氨和 CO_2 合成尿素的方法，氨基甲酸铵作为中间产物形成，该方法包括下述步骤：

(a) 将 NH_3 和 CO_2 加入至少一个反应器中，使它们按原样或以氨基甲酸铵的形式以 2.1 - 10 的 $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ 摩尔比相互反应，生成含尿素、氨基甲酸铵、水和氨的第一液体混合物；

(b) 将上述的第一液体混合物输送到一分解 - 汽提步骤；

(c) 加热上述分解 - 汽提步骤中的第一液体混合物，这一操作是在等于或稍低于上述反应器的压力下进行的，以使一部分的氨基甲酸铵分解成 NH_3 和 CO_2 ，同时用含 NH_3 和 CO_2 的第一气体混合物汽提上述的液体混合物，生成含尿素、 H_2O 、 NH_3 和部分未分解的氨基甲酸铵的第二液体混合物；

(d) 通过喷射器将上述第一液体混合物转移到等于或稍低于反应器的压力操作的一冷凝步骤，冷凝该混合物，生成包含氨基甲酸铵和 NH_3 的第三液体混合物，通过一喷射器，将该第三液体混合物循环到步骤(a)的反应器；

(e) 回收在一个或几个接着发生的分解/分离步骤中所含的上述液体混合物中的尿素，生成纯尿素、含 H_2O 、 NH_3 和氨基甲酸铵的第四液体混合物；

其特征是 50 - 100% 步骤(e)中生成的第四液体混合物全部或部分地与上述的第一液体混合物合并，然后送往第一分解 - 汽提步骤，其余部分送往反应器或送往上述的冷凝步骤。

2. 按权利要求 1 的方法, 其中在反应器内用上述 $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ 之比在 2.5-4.5 的范围内。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法, 其中上述反应器设置许多塔盘, 并在活塞流状态下操作。

4. 按权利要求 1 的方法, 其中上述的反应器包括许多反应区, 它们相互适当连接。

5. 按权利要求 1 的方法, 其中步骤(d)中的第三液体混合物通过一喷射器循环到反应器中, 其中驱动流体是由至少一部分原料氨构成。

6. 按权利要求 1 的方法, 其中氨是至少直接部分加到上述的分解-汽提步骤。

7. 按权利要求 1 的方法, 其中至少一部分原料氨用作一喷射器的驱动流体, 用来循环上述的第一气体混合物。

8. 按权利要求 1 的方法, 其中上述的分解-汽提步骤是在自汽提条件下操作。

9. 按权利要求 1 的方法, 其中新鲜的 CO_2 至少部分直接加到上述的分解-汽提步骤。

10. 按权利要求 1 的方法, 其中 CO_2 至少部分地加到上述的冷凝步骤(d)。

11. 按权利要求 1 的方法, 其中步骤(a)的反应器在温度为 $170-205^\circ\text{C}$ 的范围内, 压力在 120-180 绝对大气压的范围内操作。

12. 按权利要求 1 的方法, 其中分解-汽提步骤(c)是在一汽提器内进行, 该汽提器在温度为 $160-220^\circ\text{C}$ 的范围内操作, 并用间接的高压蒸汽加热。

13. 按权利要求 1 的方法, 其中分解-汽提步骤(c)是在两台串联的设备中进行, 它们相互可以为不同类型, 且相互在不同的条件下操作。

14. 按权利要求 1 的方法, 其中上述第一气体混合物含水量为 0-5.0% 重量的范围内, 以总混合物的重量计。

15. 按权利要求 1 的方法, 其中加入步骤(a)的上述反应器中的 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ 的平均摩尔比低于 0.3。

16. 按权利要求 1 的方法, 其中每一个循环的 CO_2 的转化率为 70-75% 的范围内。

17. 按权利要求 1 的方法, 其中在上述冷凝步骤(d)进行期间, 至少一部分 CO_2 转化成尿素。

18. 按权利要求 1 的方法, 其中在步骤(e)中所生成的 70-100% 的上述第四液体混合物与上述第一液体混合物混合, 而所得合并的混合物送往上述的第一分解-汽提步骤(c)。

19. 按权利要求 1 的方法, 其中加到上述分解-汽提步骤的物流分成几部分物流, 生成的部分物流以不同的汽提器高度加入。

20. 提高尿素现有生产工艺产率的方法, 其中操作是在包括一汽提步骤和后来的尿素纯化和分解步骤的高压合成段操作, 得到氨基甲酸铵的水溶液, 其特征是将上述的水溶液的 50-100% 加到上述的汽提步骤。

21. 按权利要求 20 的方法, 其中上述 70-100% 氨基甲酸铵的水溶液加到上述的汽提步骤。

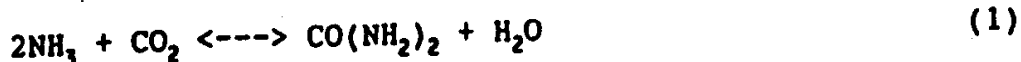
说明书

高产率合成尿素的方法

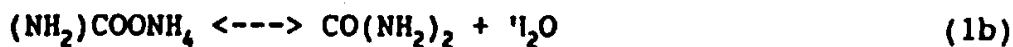
本发明涉及高产率合成尿素的方法。

具体讲,本发明涉及提高尿素合成的产率的方法,该方法包括在高温和高压条件下,氨和 CO_2 反应,随后从含未反应产物的混合物中分离尿素,并将未反应混合物循环到反应器。

尿素制备的所有工业方法都是以按下述反应直接合成为基础,该反应是:



这个反应按完全不同的反应步骤进行,其反应步骤是:



在第一步骤中,发生放热平衡反应,该反应在室温下有一高的反应速率,但是,该步骤要求高压,以便在步骤(1b)所要求的高温条件下达到一有利的平衡。

在第二步骤期间,发生吸热反应,该反应在高温($>150^\circ\text{C}$)下,仅达到一有意义的反应速率,且在 185°C 时的平衡状态下,在含化学计量比的反应物的反应混合物中 CO_2 的转化率只为约 53%。这种令人不满意的转化率通过增加 $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 的比,可以有利地提高,但是

会进一步减少水的存在。而且,水的减少对整个工艺动力学会产生有意义的影响。

虽然上述的两个反应步骤在反应器的公开的区域一般不进行,但是在包括尿素、水、氨、二氧化碳和氨基甲酸铵的反应混合物的内部它们同时发生,其在反应器不同区域的相对浓度取决于对工艺过程有影响的热力学和动力学几方面的因素。

起源 NH_3 和 CO_2 直接合成制备尿素的方法,在这个领域技术文献专门的研究中作了报道和公开。可以发现用于制备尿素的最普通方法的大量观点,例如,在“*Encyclopedia of Chemical Technology*”中, Kirk—Othmer, Ed, Wiley Interscience, third edition (1983), Vol. 23, p. 551—561。

在一个反应器内一般进行尿素合成的生产的工业方法,是在 $170-200^\circ\text{C}$ 的温度范围内,在至少 130 大气压的压力下,将 NH_3 、 CO_2 和来自未转化的反应循环物流的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和氨基甲酸铵的水溶液加入反应器,其中 $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 的摩尔比为 2.5—4.5,以总的原料物流计。加入反应器的 $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ 一般为 0.5—0.6。在这些条件下,从反应器排放的产物表明转化率为 50—65%,以加入的 CO_2 计。除生成的水和加入的过量 NH_3 ,从反应器排出的物流还含比未转化的氨基甲酸铵多的大量的 CO_2 。

从这些产物分离尿素是在高温和减压下多操作段中进行的,在这些操作段中,氨基甲酸铵分解成 NH_3 和 CO_2 (制得的产物循环到反应器),并蒸发反应所生成的水,最后得到的高纯度尿素送往后面的造粒步骤。氨基甲酸盐的分离和循环阶段要求设备的投资费,这可考虑加到最终产品的费用。

来自此段的全部 CO_2 和部分 NH_3 由于同时存在,可以利用来作为铵盐(碳酸盐和/或碳酸氢盐和/或氨基甲酸盐)进行循环,为循环它们,根据温度施用水作为溶剂介质,以便防止盐的沉淀和阻塞有关的管道。如在上文所述,按照上述一般示意图操作的已知方法是例如在美国专利 4,092,358、4,208,347、4,801,745 和 4354,040 中公开的那些,这种方法意味着是提高了几种液态工艺物流中和反应器内所含水量。

为了更清楚地理解上述的描述内容,我们认为对上述的处理强调循环到反应器的水量是在反应过程中所产生水量的数量级是有利的,由于从工艺过程真正开始,来自循环管高的水浓度的影响,传统的反应器就特别处于严重不利的地位。而且相反,为了使步骤(1b)中的平衡有利向右移动,在上述的最后区中尿素的浓度较高,在反应器有尽可能低的水浓度的最后区中精确地发现最大水浓度是十分有益的。

为了消除上述的缺点和就提高传统设备中 CO_2 转化成尿素而论,操作员仍然企图在较高温度和压力条件下操作,尽管操作方式进一步增加了投资和运行费用。不幸地是,即使这样,转化率还不能超过 60—65%。

现在,本申请人已经发现了一种方法,该方法能够克服如上所述的影响传统工业方法的困难和限制,且 CO_2 转化成尿素的转化率达到 70% 以上。

所以,本发明的目的是提供从 NH_3 和 CO_2 , 经生成氨基甲酸铵中间产物合成尿素的一种改进的方法,该方法包括的步骤如下:

(a) 将 NH_3 和 CO_2 加入至少一个反应器中,使它们按原样或以氨基

甲酸铵的形式以 2.1—10、优选 2.1—6.0 的 $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 摩尔比相互反应，生成含尿素、氨基甲酸铵、水和氨的第一液体混合物；

(b) 将上述的第一液体混合物输送到一分解—汽提步骤；

(c) 加热在上述分解—汽提步骤中的第一液体混合物（这一操作是在与上述反应器中基本相同的压力下进行的）使一部分的氨基甲酸铵分解成 NH_3 和 CO_2 ，同时用含 NH_3 和 CO_2 的第一气体混合物汽提上述的液体混合物，生成含尿素、 H_2O 、 NH_3 和部分未分解的氨基甲酸铵的第二液体混合物；

(d) 可以通过一喷射器，将上述第一液体混合物转移到与反应器基本上相同压力操作的一冷凝步骤，冷凝该混合物，生成包含氨基甲酸铵和 NH_3 的第三液体混合物，可能通过一喷射器，将该第三液体混合物循环到步骤(a)的反应器；

(e) 回收在一个或几个接着发生的分解/分离步骤中所含的上述液体混合物中的尿素，生成基本上纯的尿素、含 H_2O 、 NH_3 和氨基甲酸铵的第四种液体混合物，和可能的话，基本上含 NH_3 的第五种物流；

其中，在步骤(e)中生成的第四种液体混合物全部或部分地，优选 50—100% 地与上述第一液体混合物合并，并送往上述的第一分解—汽提步骤，其余部分（如果有的话）送往反应器，或优选送往上述的冷凝步骤。

按照本发明的方法，通常是在一适宜的设备中连续地进行，为了补偿（即补充）转化成尿素并由最后分离和造粒段排出的反应物的相应量，新的 NH_3 和 CO_2 连续地加入该设备。

新的 NH_3 和 CO_2 可以直接加到反应器，但是它们优选至少部分用作一个或几个喷射器的驱动流体，以便对由汽提步骤(c)排放的

上述第一气流, 和/或来自冷凝步骤(d)的氨基甲酸铵提供循环所必需的推动力。 NH_3 特别优选用于上述目的。

按照另一条路线, 或也同时使用几个喷射器, 新的 NH_3 或 CO_2 可以全部或部分用作汽提步骤中汽提流体, 和/或直接送往冷凝器。

合成反应器通常在 $160-215^\circ\text{C}$ 的温度范围内操作, 优选的温度为 $170-205^\circ\text{C}$ 范围内, 操作压力为 $90-250$ 大气压(绝对), 优选为 $120-180$ 大气压(绝对)的范围内, $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 的摩尔比优选为 $2.1-6.0$ 范围内, 更优选为 $2.5-4.5$ 。

反应器通常设置许多塔盘, 从本技术中已知的不同型号中选择一种型号, 以便实现活塞流的最佳条件, 也可能存在两相体系。反应器还可包括多个反应区, 它们适宜相互连接, 也可以具有不同的料物流。

在步骤(a)中反应器产生的热, 更具体地讲, 温度值是通过影响加入反应器的 CO_2 和 NH_3 料流的温度值和/或根据汽提器、冷凝器和反应器之间的上述原料物流的各部分, 和/或根据冷凝器中除去的热量来调节。

反应器必须显示一个积存液体的阀, 能够使反应器内部上述液体的停留时间在几分到几十分钟的范围内, 以便使在冷凝步骤(d)和/或在同一反应器内通过 NH_3 和 CO_2 反应所生成的氨基甲酸铵, 经历脱水成尿素。

在本发明的方法中, 在反应步骤(a)中, 还可以分离第二气流, 作为反应器顶的排出物流, 它富含必须除去的惰性气体。这一气流优选进行冷凝, 以便回收其中的 NH_3 和 CO_2 , 然后将其直接循环到反应器。按照第二个实施方案, 这一气流送往分解—汽提步骤, 而后

惰性物质从循环到反应器的氨基甲酸盐物流中分离。

在本发明的方法中,根据需要,使反应器在超过 $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 的化学计量比下操作,以产生氨基甲酸铵和尿素(2:1 摩尔),离开该反应器的物流和在工艺过程所生成的大量液流通常含过量 NH_3 在早期公开的文献中,已涉及这些液流(或两相)和混合物的组成,通常假设所有 CO_2 以氨基甲酸铵的形式存在,而某些过量的剩余的氨以游离氨形式存在,或简称氨。

而且,为了简化本发明的公开内容,所使用的术语“液体”是关于本发明方法的物流或混合物,是由单独一种液相,或一混合的液—蒸汽相构成。相反,术语“气体”用于液体基本上是不存在的那些料流或混合物。

分解—汽提步骤(c)一般在一通常高压蒸汽间接加热的汽提器中进行。汽提器的温度一般在 $160-220^\circ\text{C}$ 的范围内,内部的压力等于或稍低于反应器内的压力,以便分解的产物(第一气流)仅可能使用喷射器作为驱动装置进行循环成为可能。

在上述的条件下,氨基甲酸铵迅速地分解生成 NH_3 和 CO_2 ,而在反应器内已经生成的尿素基本上保留不变。使用新鲜的氨或 CO_2 作驱动气,可以进行汽提步骤。从技术文献上可见利用上述原理的尿素合成的各种各样方法实例。例如,STAMICARBON 的美国专利 3356723 号公开了用 CO_2 作为汽提气。另一方面,SNAMPROGETTI 的英国专利 1,016,220 号公开了为了达到同样的目的使用氨。

按照本发明一优选的实施方案,通过利用离开反应器的物流中存在的过量氨作为驱动气进行分解—汽提步骤。对于这一优选的工

艺 其它的细节可见例如美国专利 3876696 号(SNAMPROGETTI 的),其内容本文引入作为参考。这种最新的工艺称为“自汽提”工艺。

按照本发明,分解—汽提步骤也可以在两台串联的设备(汽提器)中进行,这两台设备可为相互完全不同的类型,并在相互不同的条件下操作,见例如,英国专利 1581505 号,其内容本文引入参考。

按照本发明,从分解—汽提步骤(c)得到了有很低的水含量的含 NH_3 和 CO_2 的第一气体混合物。水含量通常在 0.0—10% (wt),优选 0.0—5% (wt) 的范围内(以总气体混合物重量计)。这样低的水含量是按上述有关方法进行的高压汽提步骤通常得到的水含量。

一般来说,分解—汽提步骤(c)是在管束式降(液)膜设备内进行。来自反应器的排出混合物与来自汽提器步骤下游的第四液体混合物一起,优选加入设备的头部,并沿管束壁生成一降液膜。但是,适用于上述目的众所周知的其它类型的设备也可在本发明中使用。

冷凝步骤(d)通常在适宜的冷凝器内部进行,例如,适用的冷凝器为管束式或表面型,在冷凝步骤中,使用冷凝热加热其它流体物流。冷凝热优选用来产生蒸汽,但是也可以用来向后来介质物流或氨基甲酸铵的低压分解步骤供热。

按照本发明,冷凝步骤可以在现有技术已知方法中所使用的通常条件(温度、压力和组成)下进行,其条件是例如要阻止在冷凝器和/或冷凝器的出口管中生成固体氨基甲酸铵。

按照本发明的步骤(e),从来自分解/汽提步骤的仍然存在第二液体排出物流中的氨和氨基甲酸铵中分离尿素,是在后来的分解和分离阶段,在中压(15—25 大气压,绝对)和/或低的(3—8 大气压,绝对)的压力的操作条件下进行。对本发明的目的来说,用在专

门的文献部分所描述的任何方法可以进行分离步骤(e),这可能使得到的一液体循环物流含氨基甲酸铵的水溶液和基本上由氨构成的一物流。例如用于本发明的适宜分离—纯化段是“Encyclopedia of Chemical Technology”*ibid.* 的图 1—5 中图示地表示的那些。

从氨基甲酸铵和 NH_3 这样分离的尿素,一般以一种水溶液的形式得到,然后,进行的最后的真空脱水步骤(降到 0.1 大气压,绝对)在一边是水,在另一边基本上得到纯尿素,然后送往通用的造粒过程等。

按照本发明,分离—纯化步骤(e)还包括最后的脱水步骤和合成设备排出废水的纯化步骤。按照本发明的一个优选实施方案,收集来自步骤(e)的几个阶段(氨基甲酸盐的中、低压分解、氨基甲酸盐的再冷凝、尿素脱水、废物流的纯化)的含氨基甲酸铵的几种液态或几种两相物流,构成上述第四液体混合物的一个循环物流部分或全部送往第一分解—汽提步骤。但是按照包括在本发明范围内尿素分解和纯化的实施方案的某些方式,根据混合物的温度和压力状况,循环的 NH_3 和 CO_2 可以氨基甲酸铵、碳酸氢盐、氨基甲酸盐或它们的混合物形式存在。

本发明的方法能使加到反应器的水量有意义地减少,在反应器入口,降低到 $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ 的摩尔比总是低于 0.3 这样一个值(其中反应器内部的 CO_2 传统地认为为氨基甲酸盐形式,如上所述)。用这样的一种方法,在反应区域存在的水量一般也得到相当大的减少。这就可能以特别高的转化率进行尿素的合成,优选每个循环的转化率 70—75%,为实现上述的转化率,不要求助于特别复杂和难于负担的技术解决方案。事实上,利用采用简单加料措施从相同的汽

提器下游段来的含氨基甲酸盐的物流的相当部分加到该汽提器，和在分离气流中必须有一低的水含量的这样的条件下进行汽提，就会惊奇地得到本发明的许多优点。

而且本发明的方法通过向现已通用的设备施加少量简单的改进，提供装备一高压汽提阶段，就显示出简易而令人惊奇地进行的优点。具体地说，以从相同的汽提器的步骤下游来的含循环氨基甲酸盐的物流全部或部分送到上述的汽提步骤这样一种方式来改进设备就足够了。

因此，本发明的另一目的是用于提高尿素生产的现有方法产率的一种方法，该方法在一高压合成段操作，包括至少一个(自)汽提步骤和后来的尿素纯化及浓缩步骤，由此得到氨基甲酸铵的水溶液，其特征是上述的水溶液或全部或部分地，优选它的 50—100% 加到上述的(自)汽提步骤。

利用两个附图更详细地描述本发明的改进方法，其中：

图 1 图示地表示了构成本发明的一个优选实施方案的用于尿素合成方法的反应和分解—汽提步骤的流程(合成回路)；

图 2 图示地表示一有代表性的传统方法的一相似的合成回路。

在上述的图 1 中，虚线表示可用于本发明的方法不相互排斥的供选择的可能性。在上述图中，功能装置如泵、阀体和对充分理解图示方法没有必要的其它设备没有示出，在本发明方法的情况下，不应当理解是限制到附图中公开和揭示的几个实施方案，仅提供用于举例的目的。

在图 1 揭示的流程图中，反应器 R1 通过溢流口 T 和管 4 与汽提器 S1 连接。汽提器 S1 的底部与尿素分离—纯化段 P 连接，从 P

经管5将氨基甲酸盐(管5a)循环到管4,和可能(经管5b和5c)连到冷凝器C2。汽提器S1的顶部经管7、喷射器E1和管7a和7b与冷凝器C2连接。由管8表示的冷凝器出口,它经喷射器E2与反应器R1连接,还有管10输送游离氨(管2)到喷射器E2,并从尿素分离纯化段P循环(管9)氨。管1的新鲜CO₂可以与反应器(管1a)或与冷凝器(管1b)或与汽提器底部(管1c),还或与一组这样的设备连接。反应器R1的顶部的管3与冷凝器C1(管3a)和/或汽提器S1(管3b)或与冷凝器C2(管3c)连接。

图2中的流程图揭示的与图1的流程图中包含的基本上相同的元件,具有相同意义,但是参考了尿素合成的传统方法。相对图1有意义的差别是没有管5a,管5直接与管7—7b连接,并通到冷凝器C2,在汽提器S1的顶部的出口管中没有喷射器E1(和相应没有驱动物流10b),新鲜的CO₂经管1全部加到反应器。

参看图1,公开了本发明方法实施方案的一些可能性,这种公开无论如何是不限制本发明的总范围。

压缩和经过管2加入的新鲜氨与来自P段的回收的氨(管9)混合,生成的物流经管10和喷射器E2部分送往反应器R1,和经喷射器E1(管10b)部分地送往冷凝器C2。如果需要,按本发明的另一路线,氨可以经管10a全部或部分地加到汽提器S1;在这种情况下,可以没有管10b(因此没有喷射器E1)。这是用氨进行汽提时的情况。但是,优选来自管2和9的30—90%的氨经管10b加到喷射器E1,而剩余部分的氨经管10送往喷射器E2。

本发明的方法在通常的操作条件下,上述的物流10、10a和10b主要含液态的氨。

按照反应器 R1 的热焓要求,新鲜的 CO_2 (管 1)可以通过管 1a 和/或 1b 类似地输送,但是也可以经管 10 送往汽提器 S1,这是 CO_2 用作汽提介质的情况。

优选,新鲜 CO_2 在加压后,大部分直接送往反应器(它的 50% 以上),部分送往冷凝器 C2。

反应器的总原料是由物流 1a 和 11 构成,物流 11 的水含量很有限,部分由氨基甲酸铵的冷凝器 C2 中可能已经生成的尿素派生而来。按照本发明,反应器用总原料中 $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ 的摩尔比小于 0.2 的方式操作。

通常溢流出口 T 和管 14 从反应器排放的液流含尿素、水、氨和氨基甲酸铵,送到含至少 50% 的从尿素分离和纯化段 P 经管 5 来的回收物流的水溶液的管 5a,然后送到(经管 4a)汽提器 S1。优选,物流 5a 含 70—100% 的回收物流 5。回收物流的其余部分直接通过管 5c,或间接经管 5b 送到冷凝器 C2。

按照本发明的一优选实施方案,加到汽提器 S1 的物流 4a 以不同的量分成几部分原料物流加到上述汽提器。

在反应器塔顶中存在的气相,经管 3 和 3a 送到冷凝器 C1,在此分离存在存在新鲜 NH_3 和 CO_2 原料物流中的惰气;按照本发明的另一路线,上述气相利用管 3b 送往汽提器 S1,用作汽提介质,或可以直接送到冷凝器 C2(管 3C)。

从汽提器头部排放的气流 7 含 NH_3 和 CO_2 ,并有低的水含量,优选水含量为小于 10%(wt),更优选低于 5%(wt),通过喷射器 E1,利用 NH_3 作驱动流体循环到冷凝器 C2(管 7a 和 7b)。在此,在一等于或稍低于排出反应器内部的压力下,和尽可能高的温度,优选高

于 150℃ 的温度下, 进行冷凝, 得到主要含氨基甲酸铵、氨和少量水的, 可能还含尿素的液流(第三液流)。在冷凝步骤期间, 生成后者, 操作条件使上述揭示地化学平衡(1b) 已经有利地向右部分移动。这样得到的液流经管 8 和喷射器 E2 加到反应器。

从汽提器 S1 底部排出的物流 b 含所产生的全部尿素, 送往后来的纯化和浓缩步骤, 在图 1 的流程图中, 图示地表示在 P 段合并。如上所述, 从这里回收 NH_3 和氨基甲酸盐物流, 纯尿素和水分别经管 15 和 14 排出。

为了更好地描述本发明的目的和优点, 下面提供本发明的实施例, 这不应构成对本发明权利要求范围的限制。

在下述的一些实例中, 通过提供主要组分尿素、氨、 CO_2 和水揭示的几种物流的组成, 不取决于 CO_2 , 在含氨的这些物流中, 基本上为氨基甲酸铵形式。

实例 1

尿素的合成方法是通过将来自尿素分离/纯化段(按照本发明的回路)的回收物流加到汽提器中而操作的。参考图 1 中揭示的流程图。

分别从管 1a、1b 和 2 将 45461kg/h 的新鲜物流、8573kg/h CO_2 和 41753kg/h NH_3 (含总量 636kg/h 的惰性物) 加到反应器 R1。

反应器在 157 大气压(绝对)和 188℃ 下操作, 冷凝器 C2 在 152 大气压(绝对)和约 155℃ 下操作。

从汽提器 S1 的纯化/浓缩段 P 下游回收富含氨基甲酸盐水溶液 5, 具体地, 它的组成是:

$\text{H}_2\text{O}=17181\text{kg/h}$

$$\text{CO}_2 = 9415 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 19401 \text{ kg/h}$$

$$\text{总物流} = 45997 \text{ kg/h}$$

在与来自反应器的排出物流 4 合并后, 经管 5a 和 4a 全部返回到汽提器 S1。

来自同一 P 段的纯氨物流通过管 9 同时回收, 然后与来自管 2 的新鲜氨合并。

这样得到的总 NH_3 物流 20793 kg/h , 通过管 10b 和喷射器 E1 送往冷凝器 C2, 41753 kg/h 通过管 10 和喷射器 E2 送往反应器。

通过管 11 加到反应器 R1 的总物流如下:

$$\text{CO}_2 = 72973 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 96241 \text{ kg/h}$$

$$\text{尿素} = 960 \text{ kg/h} (\text{在 C2 中生成, 分别相当于 } 704 \text{ 和 } 455 \text{ kg/h 的 } \text{CO}_2 \text{ 和 } \text{NH}_3)$$

$$\text{水} = 288 \text{ kg/h}$$

$$\text{惰气} = 636 \text{ kg/h}$$

$$\text{总物流} = 171098 \text{ kg/h}$$

从反应器的溢流口 T 排出的液流 4 含所产生的全部尿素, 具体说, 其特征是:

$$\text{尿素} = 73682 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 22105 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 19643 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 55032 \text{ kg/h}$$

反应器的溢流气流 3 全部送往冷凝器 C1, 使其在 75°C 下操作;

由此,排放出的料流含有 636kg/h 反应器进料中原来所含的惰气。除此之外, NH_3 和 CO_2 在上述平衡中忽略不计。

物流 4 在与物流 5a 合并后,通过管 4a 送往汽提器 S1;汽提器在 148 大气压(绝对)下操作,其底部温度为 205℃,不加汽提气(自汽提器)。

从汽提器 S1 的头部排出的气流基本上不含水,其特征是有如下组成:

$$\text{CO}_2 = 19643 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 34239 \text{ kg/h}$$

从汽提器底部排出的液流 6,组成如下:

$$\text{尿素} = 73682 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 39286 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 9415 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 40194 \text{ kg/h}$$

$$\text{总物流} = 162532 \text{ kg/h}$$

液流 6 送往尿素纯化和浓缩的下述步骤。在这种具体情况下,这些步骤基本上是由一般的中压和低压分离段,和浓缩段构成,该浓缩段有传统的 SNAMPROGETTI 尿素法所揭示的一般流程的特征,例如,在“*Encyclopedia of Chemical Technology*”ibid 的 P561 所述的。

上述例举的尿素合成的方法的特征是 CO_2 转化成尿素,即生产的尿素:加入总 CO_2 的摩尔比为 0.73。从汽提器排出液流并送往后来的尿素分离/纯化阶段,其特征是尿素: CO_2 的摩尔比为 5.74。

实施例 2(对比例)

尿素合成方法是来自尿素分离/纯化段(传统的合成回路)的回

收物流加到高压冷凝器。参考图 2 所示的流程图。

反应器 R1、冷凝器 C2 和汽提器 S1(自汽提器)在与上述实施例 1 精确相同的温度和压力条件下操作。

反应器 R1 的加料是：

(a)通过管 1 加入的新鲜 CO_2 ；

(b) 通过管 8 加入的液流，是由含氨基甲酸盐和氨、从尿素分离/纯化段 P 回收的液流、和经冷凝器 C2 从汽提器 S1 回收的水溶液构成，它是利用氨作驱动流体的喷射器 E2 驱动的。加入反应器的总物料是：

$$\text{CO}_2 = 73667 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 96785 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 17181 \text{ kg/h}$$

$$\text{惰气} = 636 \text{ kg/h}$$

$$\text{总物流} = 188279 \text{ kg/h}$$

具体是：

(a)新鲜 CO_2 物流为 45461 kg/h ；

(b)新鲜氨物流为 35148 kg/h ；

例如从 P 回收的氨物流为 23573 kg/h

(c)从 P 回收的液流组成是：

$$\text{H}_2\text{O} = 17181 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 28216 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 38064 \text{ g/h}$$

这样，对冷凝器 C2 和反应器 R1 组成的系统，所加入的 NH_3 和 CO_2 的总量与上述实施例的相当，但是，在这种情况下， $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$

的比提高到 0.57, 这是因为水溶液 5 循环到冷凝器。总之, 假使那样, 反应器 R1 在与前述实施例 1 相等操作条件下操作, 只是从 C2 来的物流中水量较大。

经溢流口从上述反应器排出的物流的组成是:

尿素 = 62291 kg/h

H_2O = 35868 kg/h

CO_2 = 27797 kg/h

NH_3 = 61487 g/h

惰气 = 636 kg/h

总物流 = 188279 kg/h

这种物流经管 4 送往汽提器 S1。

汽提器头部排出气流 7 直接送往冷凝器 C2。从汽提器底部排出和所生产的全部尿素的液流 6 送往后来的纯化/浓缩段 P, 允许 NH_3 和氨基甲酸盐过量存在同一物流中, 通过管 5 和 9 循环。

在这个比较例中, 考虑到传统的合成回路, 其特征是 CO_2 转化成尿素, 即所产生的尿素与加入的 CO_2 的总量的摩尔比为 0.62, 从汽提器排出的液流并送后来的分离/纯化段的液流的特征是摩尔比为尿素: CO_2 = 4.84。

将表征本发明方法的转化率值(如实施例 1 公开)和尿素合成的有代表性的传统方法进行比较, 在转化率方面清楚地表明很有意义的提高(全部其它因素可能起了相同的作用), 因此, 设备的生产能力提高约 20%。

而且, 显然降低穿经本发明的冷凝器—反应器回路的循环水量也允许反应器的尺寸明显减小, 这是由于相同反应的动力学原因。

显然，对上述公开的方法可以作出大量的修改和改进，无论如何，这都应该认为完全包括在本发明的范围内。

说明书附图

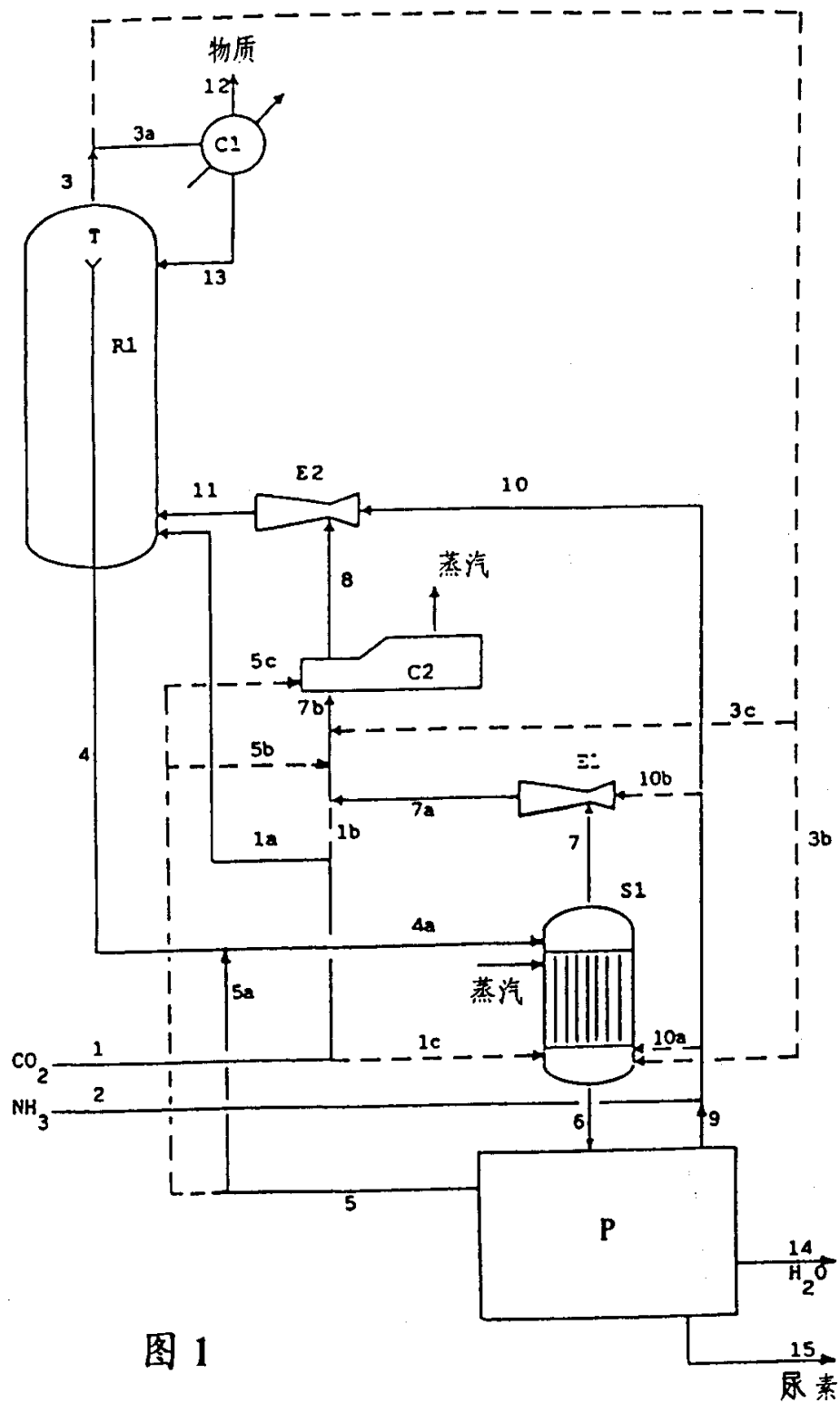


图 1

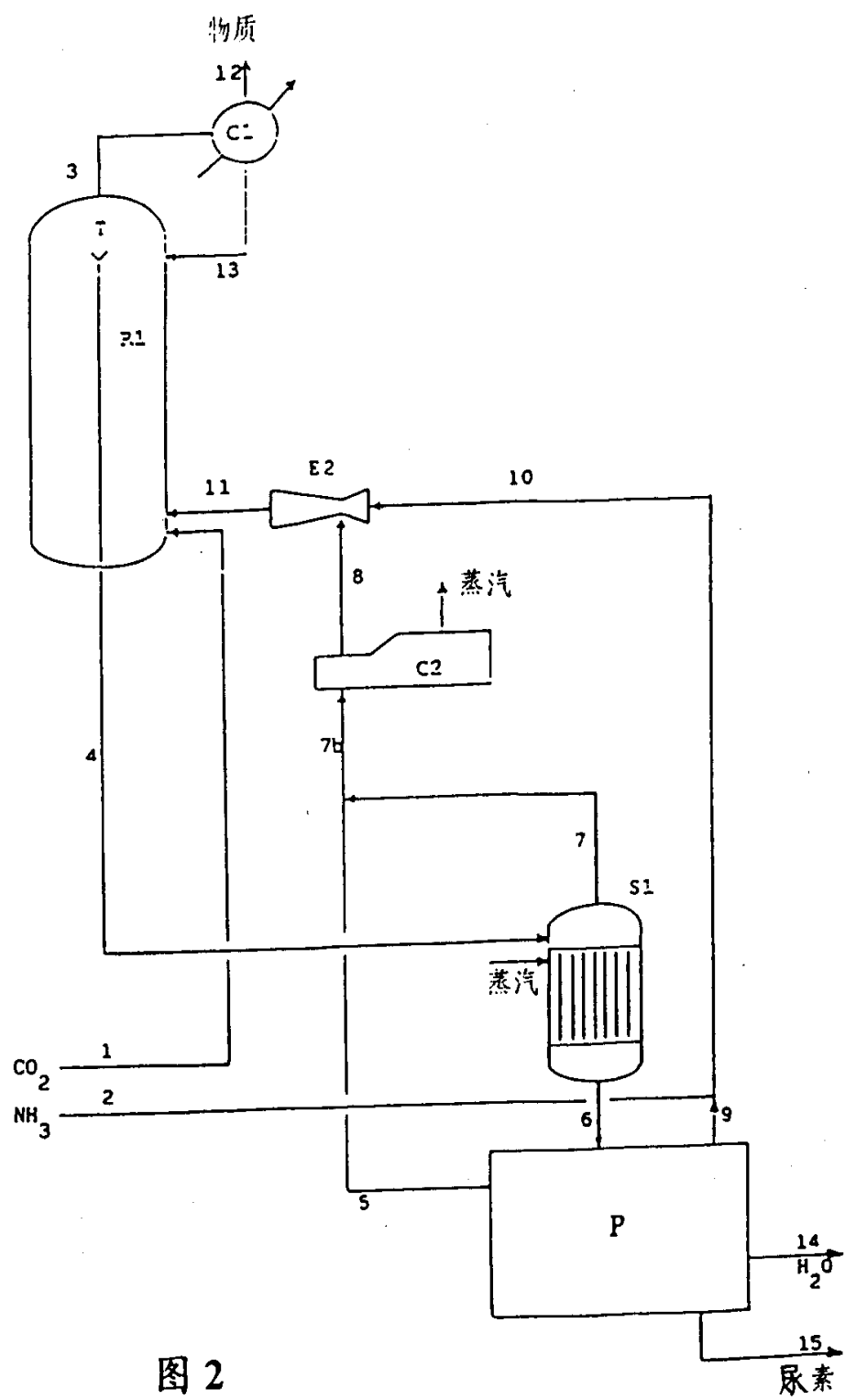


图 2