



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679224 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880019434. 9

B01J 19/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

MI2007A001029 2007. 05. 22 IT

CN 1840523 A, 2006. 10. 04, 说明书附图 1, 说明书第 3 页第 1-12 行, 第 2 页第 15-17 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 12. 09

GB 1341497, 1973. 12. 19, 说明书附图 1, 说明书第 3 页第 2 栏第 109-117 行, 第 3 页第 11-16 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2008/004119 2008. 05. 19

CN 86101228 A, 1986. 10. 22, 说明书第 3 页第 14-16 行, 第 5 页第 19 行至第 6 页第 2 行, 说明书附图 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/141832 EN 2008. 11. 27

US 3137724, 1964. 06. 16, 说明书附图 1, 说明书第 3 栏第 70 行至第 4 栏第 34 行.

(73) 专利权人 塞彭公司

地址 意大利米兰

审查员 张茹

(72) 发明人 L·卡利西 A·詹纳萨

(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 11038

代理人 郭建新

(51) Int. Cl.

C07C 273/04 (2006. 01)

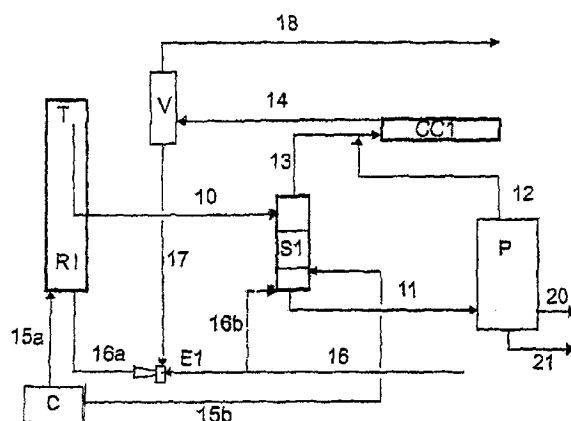
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

用于尿素合成的增强的方法

(57) 摘要

本发明描述了一种用于从氨和二氧化碳合成尿素的增强的方法, 所述合成在高的压力和温度下, 有作为中间体的氨基甲酸铵的形成, 包括高压合成段, 所述方法包含在通常称为汽提塔的竖直设备中进行的、通过采用氨的对未转化的氨基甲酸铵的分解-汽提的至少一个分离步骤, 其特征在于, 所述步骤还包含在所述汽提塔的下部进料一种 CO₂ 物流, 该 CO₂ 物流被加热到从 130 至 230°C 范围内的温度, 数量相对于进料到所述方法的新鲜 CO₂ 的总重量为 1 至 15 重量%, 含有钝化剂, 该钝化剂的量使得其以摩尔计的 O₂ 当量含量相对于所述物流的 CO₂ 的摩尔数从 0.05% 至 0.80% 不等。



1. 用于从氨和二氧化碳合成尿素的增强的方法,所述合成在高的压力和温度下,有作为中间体的氨基甲酸铵的形成,包括高压合成段,所述方法包含在通常称为汽提塔的竖直设备中进行的、通过采用氨的对未转化的氨基甲酸铵的分解-汽提的至少一个分离步骤,其特征在于,所述步骤还包含在所述汽提塔的下部进料一种 CO_2 物流,该 CO_2 物流被加热到从 130 至 230℃ 范围内的温度,数量相对于进料到所述方法的新鲜 CO_2 的总重量为 1 至 15 重量%,含有钝化剂,该钝化剂的量使得其以摩尔计的 O_2 当量含量相对于所述物流的 CO_2 的摩尔数从 0.05% 至 0.80% 不等。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,进料到所述汽提塔的受热 CO_2 物流的温度在从 150 至 210℃ 的范围内。

3. 权利要求 1 的方法,其特征在于,进料到所述汽提塔的受热 CO_2 物流的温度在从 160 至 200℃ 的范围内。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于,进料到所述汽提塔的受热 CO_2 物流的量相对于进料到所述方法的新鲜 CO_2 的总重量在从 3 至 12 重量%的范围内。

5. 权利要求 1 的方法,其特征在于,进料到所述汽提塔的受热 CO_2 物流的量相对于进料到所述反应器的新鲜 CO_2 的总重量在从 4 至 12 重量%的范围内。

6. 权利要求 1 的方法,其特征在于,进料到所述反应器的受热 CO_2 物流的温度在从 100 至 200℃ 的范围内。

7. 权利要求 1 的方法,其特征在于,使进料到所述汽提塔的 CO_2 物流和进料到所述反应器的 CO_2 物流两者都经受加热。

8. 权利要求 1 的方法,其中在配有热交换中间步骤的多步压缩机中压缩新鲜 CO_2 。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在所述 CO_2 压缩机的中间步骤中的一个或多个步骤中加热进料到所述汽提塔的底部的 CO_2 物流。

10. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在所述 CO_2 压缩机的中间步骤中的一个或多个步骤中加热进料到所述反应器的 CO_2 物流的至少一个等分部分。

11. 权利要求 8 的方法,其特征在于,进料到所述反应器的 CO_2 物流由一种混合物组成,该混合物有合适百分数的压缩 CO_2 物流和合适百分数的、至少在具有最高热级的所述压缩机的中间步骤中被加热的 CO_2 物流。

12. 权利要求 8 的方法,其特征在于,进料到所述反应器的、温度在从 130 至 185℃ 范围内的 CO_2 物流由如下两部分组成:在从 100 至 120℃ 范围内的温度下离开所述反应器的压缩 CO_2 ,其量相对于所述物流的总重量在从 0 至 40 重量%的范围内;在所述压缩机的热交换中间步骤中的一个或多个步骤中被加热到从 140 至 200℃ 范围内的温度的 CO_2 物流,其量相对于所述物流的总重量在从 60 至 100 重量%的范围内。

13. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在所述 CO_2 压缩机的热交换中间步骤中的一个或多个步骤中,将进料到所述汽提塔中的、占送入所述反应器的 CO_2 的从 4 至 12 重量%的 CO_2 物流加热到在从 160 至 200℃ 的范围内的温度。

14. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在所述 CO_2 压缩机的中间步骤中的一个或多个步骤中,在外侧或管程加热所述经历加热的 CO_2 物流。

15. 权利要求 1 的方法,其特征在于,采用氨的氨基甲酸铵分解/汽提步骤是自汽提步骤。

16. 权利要求 1 的方法,其特征在于,所述钝化剂的存在量使得其以摩尔计的 O_2 当量含量相对于所述物流的 CO_2 摩尔数在从 0.10 至 0.40% 的范围内。

17. 权利要求 1 的方法,其特征在于,所述钝化剂是氧化剂。

18. 权利要求 17 的方法,其特征在于,所述氧化剂选自空气、氧气、增浓空气、过氧化氢或其混合物。

19. 权利要求 17 的方法,其特征在于,所述氧化剂是空气。

20. 权利要求 1 的方法,其特征在于,它包含尿素的合成阶段,其中所述氨/二氧化碳摩尔比在 2.7 和 5.0 之间。

21. 用于实施权利要求 1 至 20 任一项的增强的尿素合成方法的装置,该装置包含合成段,其中反应器 R1 通过管线 10 与适合在“自汽提”条件下操作的汽提塔 S1 相连,所述汽提塔 S1 本身又在其下部通过管线 11 与尿素的分离和提纯段 P 相连,且在其上部通过管线 13 与氨基甲酸盐冷凝器 CC1 相连,所述冷凝器 CC1 本身又接连通过管线 14、17 和 16a 与反应器 R1 相连,其中所述反应器 R1 还借助用于新鲜二氧化碳进料的管线 15a 与压缩机 C 相连,其特征在于,所述压缩机 C 还通过管线 15b 与所述汽提塔 S1 的下部相连,所述管线 15b 适合于以相对于进料到所述装置的总的新鲜 CO_2 为 1 至 15 重量%的量将 CO_2 物流转移到所述汽提塔。

22. 前述权利要求 21 的装置,其特征在于,它是通过改造配有适合在自汽提条件下操作的汽提塔的已经存在的尿素合成装置而获得的,改造方法是在所述 CO_2 压缩机与所述汽提塔的下部之间配备连接管线,该连接管线适合将 CO_2 物流进料到汽提塔自身,所述 CO_2 物流的进料量相对于进料到所述装置的新鲜 CO_2 的总重量在从 1 至 15 重量%的范围内。

用于尿素合成的增强的方法

[0001] 本发明涉及用于尿素合成的增强的方法。

[0002] 特别是,现有技术中已知数种生产尿素的方法。

[0003] 尿素的合成是这样进行的:氨和二氧化碳在高的压力和温度下反应,接着从含有未反应的产物的混合物中分离尿素,以及使未反应的产物循环回反应器。

[0004] 因此,制备尿素的所有工业方法都基于按照如下反应的直接合成:

[0005]



[0006] 这种合成按两个不同的反应步骤发生:

[0007]



[0008]



[0009] 在第一步骤(1a)中,在室温下发生具有高反应速率的放热平衡反应,然而,要在步骤(1b)所需的高温下达到有利的平衡则需要高压。

[0010] 在第二步骤(1b),发生吸热反应,该反应只有在高温($> 150^\circ\text{C}$)下才达到较高的速率,具有平衡状态,在 185°C 下,从化学计量比的各反应物的混合物开始,得到稍高于50%的 CO_2 转化率。可以通过提高 NH_3/CO_2 比来适当地增强这个不能令人满意的转化率。

[0011] 上述两个步骤不是在反应器的分开的区域中正常发生的,而是同时在反应混合物,因此,所述反应混合物包括尿素、水、氨、二氧化碳和氨基甲酸铵,在反应器的不同的点具有相对浓度,这取决于对所述过程做出贡献的不同的热力学和动力学因素。

[0012] 在与本领域有关的科学文献中广泛地描述了从氨和二氧化碳开始通过直接合成来生产尿素的方法。对最常见的尿素生产方法的大量回顾可见于,例如,出版物“Encyclopedia of Chemical Technology”Ed. Kirk-Othmer, Wiley Interscience, third Ed. (1983), Vol. 23, pages 548-575。

[0013] 尿素的工业生产方法通常这样进行合成:在反应器进料有 NH_3 、 CO_2 并且进料有来自未转化的反应物的循环物流的氨基甲酸铵和/或氨基甲酸盐的水溶液,在从 150 至 215°C 范围内的温度下,在至少 13.2MPa (130atm)的压力下,在从 2.5 至 5 范围内的 NH_3/CO_2 摩尔比,相对于包括氨和 CO_2 在内的进料物流的总和、以氨基甲酸铵/碳酸铵的形式计算。除了形成的水和进料的过量 NH_3 之外,来自反应器的流出物还有大量的 CO_2 ,主要是未转化的氨基甲酸铵的形式。

[0014] 控制反应器中的热级也是获得最优转化率的一个必不可少的方面,因为过高或过低的温度都会由于化学和动力学因素的同时存在而导致转化率的降低。

[0015] 尿素与所述水和未转化的反应物的分离是在于降低着的温度和压力下操作的数个段中进行的,其中进行氨基甲酸铵分解成 NH_3 和 CO_2 ,然后使它们能循环到所述反应器。氨基甲酸盐分离和循环段具有严重影响最终产物的成本的投资费用。

[0016] 按照前述一般方案操作的已知工艺描述于,例如,专利 US4,092,358、US

4, 208, 347、US 4, 801, 745 和 US 4, 354, 040。

[0017] 特别是,在大体上等于或稍低于合成压力的压力下操作的合适分解器或汽提塔中,将离开所述反应器的水溶液所含的尿素与大部分的未转化氨基甲酸铵分离并与所述合成中使用的过量的氨分离。

[0018] 在所述分解器中氨基甲酸铵的分解是这样进行的:借助于与更热的流体(通常是在 1.8-3.0MPa 下的蒸气)的间接热交换而从外部提供热量,有可能用惰性气体或氨或二氧化碳或者惰性气体与氨和 / 或二氧化碳的掺合物汽提所述分解产物,所述汽提可能采用溶于尿素溶液的过量的氨进行(自汽提),因此无需单独地供给汽提剂。

[0019] 除了惰性产物之外,氨基甲酸盐分解产物与可能的汽提剂一起通常都在冷凝器中冷凝,获得一种液体,该液体被循环回合成反应器。

[0020] 为了参考的目的可以提到的其它文献有专利 US 4, 314, 077、GB1, 184, 004、GB 1, 292, 515、US 3, 984, 469、US 4, 137, 262、DE 2, 116, 267、FR 2, 489, 323, 它们描述了具有上述特征的尿素生产工艺。

[0021] 尿素合成工艺中特别有技巧的步骤是其中氨基甲酸铵在最高的温度和浓度下存在的那些步骤,因此在上文提到的工艺中,这些步骤与所述分解-汽提步骤和氨基甲酸铵的冷凝相一致。

[0022] 这些步骤中要解决的问题之一涉及由于在内部产生的极其侵蚀性的特性而造成的有关设备的腐蚀,所述侵蚀不仅因为存在高浓度的盐水溶液,而且因为由于分解区域内表面的机械应力和气相的释放而导致的现象。

[0023] 为了克服这些缺点,已知技术提出,例如,在汽提塔的生产中采用特殊材料,特别是 Ti, Zr, 特种不锈钢, 尿素级, 或者它们的组合。仍然根据现有技术,进料一定量的空气或其它钝化剂是有利的,目的是延长材料、尤其是不锈钢的耐腐蚀性,有利于在与工艺流体接触的暴露表面上形成稳定的氧化物层。

[0024] 特别是,可以将本发明插到带有氨汽提的尿素合成装置的特定区域之中,也就是说,在其中在汽提塔中通过所述合成溶液中存在的氨和 / 或通过为所述目的加料的氨而便于汽提作用的装置中,在所述汽提塔中发生氨基甲酸盐的分解。

[0025] 目前,在这种类型的装置中,将一定量的空气加到所述汽提塔的底部,目的是实现不锈钢汽提塔的钝化。这种添加是通过利用专为此目的制备的压缩机适当地注入空气而实现的。在需要钝化的高压尿素合成环路的其它部分,这种钝化还是用空气获得的,将所述空气在 CO₂ 压缩机的入口处混合并利用压缩机自身将其送入尿素反应器。没有参与反应器的钝化钝化反应的空气与反应混合物一起从反应器流出并被送入所述汽提塔的上部,空气从所述汽提塔转到氨基甲酸盐冷凝器再从所述冷凝器转到氨基甲酸盐分离器,从而借助为控制环路自身的压力而预订的阀离,开所述合成环路。

[0026] 在这个流通过程中,所述空气实现了它遇到设备的表面的钝化,要不然所述这些表面将会暴露于腐蚀过程。

[0027] 考虑到上述的情况,即,将钝化空气从反应器送到汽提塔的上部这个事实,汽提塔的底部就被排除在所述空气施加的钝化作用之外,其中在 CO₂ 压缩机的入口处使所述空气混合,并借助压缩机自身将其送到反应器。

[0028] 为此,已知技术描述了借助只为此目的预订的压缩机实现空气的适当注入的必要

性。

[0029] 然而,这种解决方法使另外的特定装置(即,所述压缩机)成为必要,所述特定装置除了成本之外,还需要定期的维修干预。

[0030] 如前文所述,在这些装置中要考虑的另一个方面与这样一个事实有关,即,通过根据进料到所述反应器的 CO_2 和 / 或氨物流的热级和 / 或基于所述这些进料物流在汽提塔、冷凝器和反应器之间的分配和 / 或根据在冷凝器中移除的热量进行操作来控制产生的热,更一般地说,氨和二氧化碳的进料和反应步骤中反应器的热级,形成含有氨基甲酸铵、水、氨和尿素的液体混合物。这种热级控制是在反应器中获得最优转化率的一个必不可少的方面,因为过低和过高的温度都会由于各种化学和动力学因素的同时存在而导致转化率的降低。

[0031] 本发明人现在已经发现了一种方法,该方法克服了上述的属于现有技术的缺点,并且进一步优化了尿素合成工艺。

[0032] 因此,本发明的一个目的涉及用于从氨和二氧化碳合成尿素的增强的方法,所述合成在高的压力和温度下,有作为中间产物的氨基甲酸铵的形成,包括高压合成段,所述方法包含在通常称为汽提塔的竖直设备中进行的、通过采用氨的对未转化的氨基甲酸铵的分解-汽提的至少一个分离步骤,其特征在于,所述步骤还包含在所述汽提塔的下部进料一种 CO_2 物流,该 CO_2 物流被加热到从 130 至 230℃、优选从 150 至 210℃ 范围内的温度,数量相对于进料到所述方法的新鲜 CO_2 的总重量在从 1 至 15 重量%、优选从 3 至 12 重量%的范围内,含有钝化剂,该钝化剂的量使得其以摩尔计的 O_2 当量含量相对于所述物流的 CO_2 的摩尔数在从 0.05% 至 0.80%、优选从 0.10 至 0.40% 的范围内。

[0033] 在本说明书中,提到 CO_2 物流时的表述“加热、受热”指的是,所述物流经历了温度升高并且其温度高于所述压缩机最终输出的出口处 CO_2 物流的温度。

[0034] 更优选地,进料入所述汽提塔的受热 CO_2 物流设想一个从 160 至 200℃ 范围内的温度。

[0035] 按照本发明,优选把没有进料到汽提塔的新鲜 CO_2 送入反应器,但是也可以将它在本反应器和本工艺的其它步骤之间有所侧重,例如所述冷凝器和一个或多个在中压和低压下的分离步骤。

[0036] 优选地,所述进料到汽提塔的受热 CO_2 物流的量相对于进料到反应器的新鲜 CO_2 的总重量在从 4 至 15%、更优选从 4 至 12 重量%的范围内。

[0037] 进料到反应器的压缩 CO_2 物流的温度在从 100 至 200℃、优选从 130 至 185℃ 的范围内。

[0038] 可以使总压缩 CO_2 经历加热,或者可以仅使要进料到汽提塔的 CO_2 物流经历加热。

[0039] 优选地,在 CO_2 压缩机的中间步骤中的一个或多个步骤中加热进料到汽提塔的 CO_2 物流。

[0040] 进料到反应器的压缩 CO_2 物流也可以由一种混合物组成,所述混合物为合适百分比的压缩 CO_2 物流和合适百分比的、分别在 CO_2 压缩机的中间步骤中的一个或多个步骤中的一种或多种受热 CO_2 物流,在向所述反应器的排量中;或者更优选地,可以由一种掺合物组成,所述掺合物为合适百分比的压缩 CO_2 物流和受热 CO_2 物流,至少在具有最高热级的压缩机的中间步骤中。

[0041] 根据本发明的一个特别的实施方案中,送到反应器的、温度在从 130 至 185℃ 的范围内的 CO₂ 物流由数量相对于所述物流的总重量在从 0 至 40 重量%范围内的、在从 100 至 120℃ 范围内的温度下离开反应器的压缩 CO₂ 以及数量相对于所述物流的总重量在从 60 至 100 重量%范围内的、在压缩机的热交换中间步骤中的一个或多个步骤中的、高达从 140 至 200℃ 范围内的温度的受热 CO₂ 物流组成。

[0042] 根据本发明的另一个优选实施方案,在 CO₂ 压缩机的热交换中间步骤中的一个或多个步骤中,将进料入汽提塔的新鲜 CO₂ 物流(该新鲜 CO₂ 物流相当于送到反应器的 CO₂ 的 4 至 12 重量%)加热到从 160 至 200℃ 范围内的温度。

[0043] 在向所述反应器的排量中,将经受加热的 CO₂ 物流在 CO₂ 压缩机的中间步骤的一个或多个步骤中在外侧或管程加热。采用氨的氨基甲酸铵的分解-汽提步骤优选是自汽提步骤。

[0044] 所述钝化剂一般是氧化剂,它优选地选自空气、氧气、增浓空气、过氧化氢或其混合物,优选是空气。

[0045] 本文中提到的钝化剂时采用的表述“O₂ 当量含量”是指代替所述钝化剂在氧化还原反应中获得相同的转化率所需使用的 O₂ 摩尔数。该表述相当于 O₂ 摩尔数,在空气或氧气的情形中,相当于 H₂O₂ 摩尔数的一半和臭氧摩尔数的 3/2。

[0046] 本发明的方法优选地包含尿素的合成阶段,其中所述氨/二氧化碳摩尔比在从 2.7 至 5.0、更优选从 3.0 至 4.0 的范围内。

[0047] 本发明的增强的方法的一个根本优点在于,它使反应器和汽提塔的操作性能得以同时优化。

[0048] 需要牢记的是,反应器温度的调节对于转化率的优化是十分重要的,而且为了在反应器中有最优转化率,对 CO₂ 物流进行了特殊的加热,实际上还应当记住的是,过度的加热导致转化率的降低。因此,通过将所述受热 CO₂ 物流的等分部分送到所述汽提塔而还有利地获得了对热级的这种控制,从而同时优化了反应器和汽提塔两者的操作性能。

[0049] 通过将所述受热 CO₂ 物流的等分部分送到所述汽提塔并且同时提高进料到所述反应器的压缩 CO₂ 物流的温度以补偿数量的减少,同时获得了特别有利的效果:反应器在使产率最大化的最佳温度下操作,而通过所述受热 CO₂ 物流中存在的钝化剂(特别是空气)的钝化作用,防止了汽提塔底部的腐蚀。这种解决方式还导致热的回收,因此实现了进一步的焓增加,这赋予本发明工艺增加的价值。此外,所述反应器可以在最佳温度下操作,也加热了正在进料到所述反应器的氨物流。

[0050] 本发明方法的又一个优点在于,不需要为了将钝化空气送到汽提塔底部而预设的压缩机,而压缩机意味着成本并且需要定期维修。

[0051] 本发明方法还有这样的优点,即,通过在已经存在的传统装置中做几个简单的改造就可以轻易地、出乎预料地实现,只要所述传统装置有高压汽提段即可。特别是,对所述装置进行改造以便将 CO₂ 压缩机向反应器的排量中的受热 CO₂ 物流送到所述汽提段就足够了。

[0052] 另一个优点是使用任何耐尿素的钢材料的汽提塔的可能性。借助附图进一步阐释本发明的方法,附图中:

[0053] 图 1 示意性地表示 CO₂ 物流的压缩和预先加热步骤的实施方案;

[0054] 图 2 示意性地表示尿素合成工艺的反应步骤和分解-汽提(合成环路)的实施方案,它代表本发明的一个优选实施方案。

[0055] 图 3 示意性地表示尿素合成工艺的反应步骤和分解-汽提(合成环路)的实施方案,它是现有技术的一个实施方案。

[0056] 上述图中没有显示那些对于完全理解所示工艺来说不必要的功能细节,例如泵、阀和其它装备。决不应认为本发明的方法局限于附图中显示和描述的那些,提供这些附图仅仅是处于阐释的目的。在本发明的方法中,其中所述反应器采用相对于与生成氨基甲酸铵、随后生产尿素所需的二氧化碳的化学计量比过量的氨操作,离开所述反应器的物流,一般而言,在所述方法中形成的大部分液体物流,通常含有过量的氨。在本文的叙述过程中,提到这些液体物流和混合物(也是两相的)的组成,习惯上认为所有的二氧化碳以氨基甲酸铵的形式存在,而剩下的过量氨以游离氨或更简单地说氨的形式存在。

[0057] 此外,为了简化本文的描述,关于由单一液相或混合的液体-蒸气相组成的物流或混合物,采用“液体”这一表述。相反,对于其中大体上没有液相的物流或混合物,采用“液体”这一表述。

[0058] 在图 1 的图解中,可以把相继的压缩步骤加以区分, C1、C2、C3 和 C4 以及交换器 SC1、SC2、SC3、SC4 和 SC5。由管线 1 供料的压缩步骤 C1 通过管线 2 连接至具有最高热级的第一交换器 SC1,其中将管线 9d 的压缩 CO₂ 加热并送到出口管线 3,该出口管线 3 通过管线 3b(图 2 中的 15b) 直接连接至汽提塔 S1。来自管线 2 的 CO₂ 被冷却并通过管线 4 离开 SC1,管线 4 在经过交换器 SC2(配有冷却用水)之后连接至第二压缩步骤 C2。离开压缩步骤 C2 的 CO₂ 通过管线 5 进料到交换器 SC3, CO₂ 通过管线 6 从交换器 SC3 出来,所述管线 6 在经过交换器 SC4(配有冷却用水)之后与压缩步骤 C3 相连。冷却用 CO₂ 通过管线 9b 进料到交换器 SC3 的另一侧,该 CO₂ 通过管线 7 离去并且可以借助人管线 7b 和 9d 送到交换器 SC1,和通过管线 7a 送到反应器,管线 7a 连接至管线 3a,随后连接至管线 9a(相应于图 2 中的 15a)。管线 3 还连接至管线 3a,该管线 3a 来自交换器 SC1,用于可能在反应器和具有最高热级的 CO₂ 汽提塔之间的分配。

[0059] 然后,借助人管线 8 并在经过交换器 SC5(配有冷却用水)之后,压缩步骤 C3 连接至压缩步骤 C4,该压缩步骤 C4 又包括出口管线 9,该管线 9 借助人管线 9b 直接连接至交换器 SC3,通过管线 9a(图 2 中的 15a) 连接至反应器 R1。步骤 C4 还可以接连通过管线 9、9c 和 9d 连接至交换器 SC1。

[0060] 通过调节借助人蝴蝶形标记表示的阀门,图 1 中图示的这些管线可以产生各种流量组成,目的是为了正在进料到反应器和汽提塔的 CO₂ 获得按照本发明选择的热级和流率。在本发明的该实施方案中,图 1 中显示的一些管线在必要时可以不用。

[0061] 图 2 的图解显示了反应器 R1,它通过溢流 T 和管线 10 与汽提塔 S1 相连。汽提塔 S1 通过管线 11 与尿素分离和提纯段 P 相连,通过管线 12 将氨基甲酸盐从尿素分离和提纯段 P 循环至冷凝器 CC1,通过管线 20 获得纯的、固体或水溶液形式的尿素。来自汽提塔 S1 的气体的出口通过管线 13 连接至冷凝器 CC1。冷凝器 CC1 的出口由管线 14 表示,管线 14 再与分离器连接。

[0062] 二氧化碳的压缩和加热单元 C 连接至反应器(管线 15a)并连接至汽提塔的底部(管线 15b)。管线 16a 是氨向反应器的进料管线,由新鲜的和回收的氨的进料管线 16 和在

分离器 V 的出口的氨基甲酸盐循环管线 17 组成。在分离器 V 的顶部设置了出口管线 18, 用于惰性产物的排出和压力控制。

[0063] 图 3 中所示的图解大体上复制了图 2 图解中的相同部件, 采用相同的含义。然而, 这涉及用于尿素合成的传统工艺。与图 2 相比, 显著区别在于, 没有管线 15b 而是通过来自压缩单元 C 的管线 15 向反应器总进料新鲜 CO_2 , 以及存在为向汽提塔 S1 的底部提供钝化空气的压缩机 19。

[0064] 本发明的方法可以在具有上述特征、配有包含前文参照图 2 的图解提到的设备和连接方式的合成段的装置中实施。可以从新结构开始原样获得这种装置; 也可以通过改造配有适合在自汽提条件下操作的汽提塔的已有尿素合成装置来简单、便利地获得这种装置, 所述改造是借助在 CO_2 压缩机和所述汽提塔的下段之间的连接管线进行的, 所述连接管线适合于向汽提塔提供 CO_2 物流, 该 CO_2 物流的量相对于进料到所述装置的新鲜 CO_2 的总重量在从 1 至 15%、优选从 4 至 12 重量% 的范围内。

[0065] 参照图 1 和 2, 现在描述了本发明方法的各种可能的实施方案。然而, 所述叙述不是对本发明自身的总体范围的限制。

[0066] 新鲜 CO_2 物流被进料到图 1 中详细表示的所述压缩和加热单元 C。相当于所述反应器的输送压缩机的这个单元由一系列压缩步骤 (通常为四个) 组成, 这些压缩步骤有逐渐更高的压力, 被相同数量的用于调节 CO_2 温度的热交换步骤间隔开。在不同的压缩步骤中达到的压力取决于压缩机的构造和操作特性而且通常是本领域技术人员已知的。用于与压缩步骤结合的热交换中间步骤的实施方案也是已知的。

[0067] 根据一个特定的实施方案, 借助人管 2、4、5、6 和 8 通过了四个压缩步骤 C1、C2、C3 和 C4 的所有压缩 CO_2 物流通过管 9 和 9b 被送到交换器 SC3。该交换器 SC3 设想了, 将进一步加热过的通过管 7 在出口处的 CO_2 物流借助人管 7b 部分地送到管 9d, 该管 9d 给交换器 SC1 进料, 然后借助人管 3 和 3b 送到汽提塔 S1, 而绝大部分通过管 7a 送到管 3a, 从管 3a 借助人管 9a 直接送到反应器 R1。

[0068] 作为一种选择, 也可以通过管 7、7b 和 9d 把来自交换器 SC3 的所有压缩 CO_2 物流送到交换器 SC1, 在进一步加热后, 通过管 3 把它部分地送到汽提塔 S1, 而绝大部分借助人管 3a 和 9a 送到反应器 R1。

[0069] 根据另一个选项, 借助人管 2、4、5、6 和 8 使压缩 CO_2 物流通过四个压缩步骤 C1、C2、C3 和 C4 中的通路, 利用管 9 和 9a 将其部分地直接送到反应器 R1, 而借助人管 9b 部分地送到交换器 SC3。在交换器 SC3 的流出口, 进一步加热过的 CO_2 物流可以遵循前面段落中所述的途径。

[0070] 根据另一种选项, 借助人管 9 在步骤 C4 的出口处的压缩 CO_2 物流, 通过管 9c 和 9d 被部分地直接送到交换器 SC3, 再从这一点通过管 3 和 3b 送到汽提塔, 而绝大部分被送到交换器 SC3, 再从这里通过管 7、7a、3a 和 9a 送到反应器 R1。

[0071] 根据图 2 的图解, 通过管 16 压缩和进料的新鲜的和回收的氨, 被作为强制流体 (force fluids) 送到喷射器 E1, 在这里与回收和循环物流 (管 17) 混合, 所述回收和循环物流含有氨、氨基甲酸盐和水, 来自分离器 V 并且包含 CC1 中产生的冷凝物和来自段 P 的回收产物。得到的物流通过管 16a 被送到反应器 R1。

[0072] 或者, 按照需要, 可以将一部分氨进料到汽提塔 S1 (通过管 16b)。

[0073] 在按照本发明的正常操作条件下,上述物流主要含有液体状态的氨。

[0074] 通过管线 15a 和 15b,将含有钝化剂(例如,它可以是空气)的新鲜 CO_2 分别送到反应器 R1 和汽提塔 S1。

[0075] 大部分新鲜二氧化碳在压缩之后被直接送到反应器(超过 85%),部分被送到汽提塔 S1,正如前面参照图 1 详细解释的那样。

[0076] 反应器的总体进料由物流 15a 和 16a 组成,而物流 16a 由循环管线 17 供料。

[0077] 借助溢流 T 和管线 10 排放的、含有尿素、水、氨、氨基甲酸盐和空气的液体物流反应器 R1,被进料到汽提塔 S1。

[0078] 来自单元 P 而且含有水、氨和氨基甲酸铵的回收物流通过管线 12 被送到冷凝器 CC1。

[0079] 从汽提塔 S1 的顶部排出的、含有 NH_3 、 CO_2 和水的气体物流 13,被循环到冷凝器 CC1。所述气体物流 13 在冷凝器 CC1 中,在类似于或稍低于反应器压力的压力下和可能的最高温度下(优选高于 140°C 、更优选从 150 至 180°C)冷凝,得到主要含有氨基甲酸铵和氨,以及少量水和可能的尿素的液体物流。在冷凝步骤中形成了尿素,操作条件已经有利于前文提到的化学平衡(1b)部分地向右移动。所得液体物流通过管线 14 被送入分离器 V。通过管线 18 从分离器 V 的顶部排出一种气体物流,该气体物流除了包含少量的氨、 CO_2 和 H_2O 之外,还含有惰性气体和可能的剩余氧气。

[0080] 从汽提塔 S1 的底部排出的、含有产生的所有尿素的物流 11,被送(管线 11)到后来的提纯和浓缩步骤,这两个步骤被示意性地结合于图 2 的段 P。上文已经提到过的、 NH_3 、氨基甲酸盐和回收的水的物流(物流 12)来自这一点,分别通过管线 20 和 21 回收纯尿素和水。本发明的从氨和二氧化碳合成尿素的增强的方法被用于,例如,包含如下阶段的合成方法:

[0081] (a) 在至少一个反应器中将氨和二氧化碳进料并反应,其中 NH_3/CO_2 摩尔比在从 2.7 至 5,优选从 3.0 至 4.0 的范围内,所述 CO_2 是原样的或者是氨基甲酸铵形式的,形成含有氨基甲酸铵、水、氨和尿素的第一液体混合物;

[0082] (b) 将所述第一液体混合物转入分解-汽提步骤;

[0083] (c) 通过大体上在与所述反应器相同的压力下操作,在所述分解-汽提步骤中加热这种第一液体混合物而实现部分氨基甲酸铵分解为氨和二氧化碳,同时使所述液体混合物经历用氨汽提,形成含有氨、二氧化碳和水的第一气体混合物,和含有尿素、水、氨和未分解部分的氨基甲酸铵的第二液体混合物;还将含有钝化剂的受热 CO_2 物流进料入汽提塔的底部,

[0084] (d) 将所述第一气体混合物转入、可能通过喷射器转入大体上在与反应器相同的压力下操作的冷凝步骤,并且冷凝所述混合物,形成含有氨基甲酸铵和氨的第三液体混合物,将该第三液体混合物送到分离器;

[0085] (e) 在一个或多个后继的分解和分离步骤中回收所述第二液体混合物中所含的尿素,形成大体上纯的尿素,含有水、氨和氨基甲酸铵的第四液体混合物和,可能地,大体上含有氨的第五物流,步骤(e)中形成的所述第四液体混合物被送到所述冷凝步骤。

[0086] 这个合成方法通常在合适的装置中连续进行,新鲜的氨和二氧化碳被连续地进料到所述装置中以抵消被转化成尿素并在最终分离和“造粒”段的流出口移出的相应量的反

应物。

[0087] 新鲜的氨可以被直接进料到反应器,或者可以将它部分地或全部地作为汽提流体送入汽提塔和 / 或直接送到冷凝器。

[0088] 压缩并进料入反应器的氨的温度一般在从 0 至 130℃,优选从 30 至 100℃的范围内。如果为了保持反应器中令人满意的热级而将占总量从 8 至 15%范围内的一定量的新鲜 CO₂ 进料入汽提塔,那么氨物流的更大热含量可能是优选的。

[0089] 合成反应器一般在从 150 至 215℃、优选从 160 至 195℃范围内的温度下,在从 8.9MPa 至 20MPa、优选从 11MPa 至 18MPa 范围内的压力下操作,其中氨 / 二氧化碳摩尔比优选在从 2.7 至 5.0、更优选在 3.0 和 4.0 之间的范围内。

[0090] 可以根据现有技术中已知的任何方法将反应器的温度调节到所需的水平,例如,除了上文提到的加热进料中的氨物流之外,还可以采用给反应器配备加热电阻,或者采用将从汽提塔出来的气体的一部分直接送到反应器。

[0091] 所述反应器一般装有选自本领域已知类型的数个板,目的是提供最优活塞流条件,可能还在双相体系的存在下。

[0092] 所述反应器还可以包含各种反应区,这些反应区适当地彼此相互连接,可能具有不同的进料物流。反应器必须具有液体滞留量,该滞留量例如能使反应器的停留时间在从数分钟至数十分钟的范围内,从而使在所述冷凝步骤和 / 或在所述反应器自身中氨与二氧化碳的反应所形成的氨基甲酸铵能脱水形成尿素。

[0093] 所述分解 - 汽提步骤通常在受热的汽提塔中进行,一般利用在高压下的间接蒸气。汽提塔的温度通常在从 160 至 220℃、优选从 190 至 210℃的范围内,而压力与反应器的压力相同或稍低于反应器的压力。

[0094] 在上述条件下,所述氨基甲酸铵往往迅速分解,形成氨和二氧化碳,而反应器中已经形成的尿素大体上保持不变。使用氨作为载气进行汽提。在本发明的一个优选实施方案中,采用离开反应器的物流中过量的所述氨作为载气进行分解 - 汽提步骤。有关这种优选技术的进一步细节可见于,例如 SNAMPRO-GETTI 的 US 专利 3,876,696,其内容附于此作为参考。这后一种技术被称为“自汽提”。

[0095] 所述分解步骤一般在带有液膜降落的、竖直取向的管束设备中进行。优选把离开所述反应器的混合物进料到设备的顶部并形成沿着管束的壁下降的膜。适合于所述目的其它已知设备也可以用于本发明的方法。

[0096] 所述冷凝步骤通常在合适的冷凝器中,例如在管束式冷凝器或表面冷凝器中进行,其中冷凝热被用于加热其它流体。所述冷凝热优选用于产生蒸气,但它也可以用于给中压或低压氨基甲酸铵的后继分解步骤之一提供热。

[0097] 所述冷凝步骤可以在用于已知过程的正常条件(温度、压力和组成)下进行,只要所述已知过程是为了防止冷凝器中和 / 或离开冷凝器的管线中形成固体氨基甲酸铵。

[0098] 尿素与离开所述分解 - 汽提步骤的液体物流中仍然存在的氨和氨基甲酸铵的分离在中压(从 1.1MPa 至 2.5MPa)和 / 或低压(从 0.2 至 0.8MPa)下操作的分解和分离段中进行。这个分离步骤可以借助本领域科学文献中描述的任何方法进行,它能获得含有氨基甲酸铵和氨的水溶液的循环液体物流,也可能获得基本上由氨组成的物流。合适的分离和提纯段是,例如,前文提到的出版物“Encyclopaedia of Chemical Technology”的图 1 至

5 中图解的那些。

[0099] 这样与氨基甲酸铵和氨分离的尿素通常以水溶液的形式获得,使所述水溶液经历最终的真空脱水步骤(低至 0.001MPa),一方面获得水,另一方面获得大体上纯的尿素,该尿素被送到正常的“造粒”过程等。

[0100] 在尿素的分离和提纯步骤中,也包括最终脱水步骤和离开合成装置的废水的提纯段。

[0101] 将来自所述分离和提纯步骤的不同的分段(中压和低压下的氨基甲酸盐分解,氨基甲酸盐的再冷凝,尿素的脱水,废水的提纯)的、含有氨基甲酸铵的不同的液体或双相物流收集在单一循环物流中并送到所述冷凝步骤。

[0102] 根据尿素的分离和提纯的某些实施方案,在本发明范围内包含的任何情况中,所述循环氨和二氧化碳可以以碳酸盐、碳酸氢盐或氨基甲酸铵、或其掺合物的形式存在,这随着所述掺合物的温度和压力而不同。

[0103] 为更好地理解本发明的目的和优点,在下文提供了一些实例,但它们决不是对权利要求书范围的限制。

[0104] 在下面的实例中,不同物流的组成是参照基础组分,尿素,氨,二氧化碳和水提供的,而不顾含氨的液体物流中的二氧化碳大体上是氨基甲酸铵形式的这一事实。空气和惰性产物被无差别地表示为“空气”,因为在合成周期中的工况条件下氧气的消耗几乎是可以忽略的。

[0105] 实施例 1

[0106] 进行根据本发明操作的尿素合成工艺,其中将来自所述压缩和加热单元 C 的、含有适量空气的 CO₂ 物流进料到汽提塔 S1 的底部。不在所述汽提塔的底部单独进入其它用量的空气或其它钝化剂。参照图 1 和 2 中所示的图解。

[0107] 将下述组分进料到反应器 R1:

[0108] 663kg/hr 的 CO₂ 和 5kg/hr 的空气,从管线 15a;

[0109] 470kg/hr 的 CO₂、650kg/hr 的 NH₃ 和 300kg/hr 的水,以氨基甲酸铵溶液的形式,从管线 17;

[0110] 717kg/h 的纯 NH₃,从管线 16。

[0111] 所述反应器在 15.9MPa 和 188°C 下操作,所述冷凝器 CC1 在 15.4MPa 和大约 155°C 下操作。

[0112] 从所述汽提塔 S1 的下游的提纯和浓缩段 P 回收富含氨基甲酸盐的、特别由如下组分组成的含水物流 12:

[0113] H₂O = 202kg/hr

[0114] CO₂ = 172kg/hr

[0115] NH₃ = 380kg/hr

[0116] 将所述含水物流 12 在与来自汽提塔 S1 的物流 13 结合后通过管线 12 送到冷凝器 CC1。

[0117] 在分离器 V 中,使由 H₂O = 2kg/hr、CO₂ = 2kg/hr、NH₃ = 50kg/hr 和空气 = 5.5kg/hr 组成的气体物流 18 与离开冷凝器 CC1 的物流 14 分离,剩余的物流 17 被循环到反应器 R1。

[0118] 总的来说,通过管线 16a 将如下组分送到反应器 R1,而冷凝器 CC1 中尿素的形成被形式上假定为零:

[0119] $\text{H}_2\text{O} = 300\text{kg/hr}$

[0120] $\text{CO}_2 = 470\text{kg/hr}$

[0121] $\text{NH}_3 = 1367\text{kg/hr}$

[0122] 将从反应器的溢流 T 排放的、含有产生的所有尿素的液体物流 10 送到汽提塔 S1。特别是,它的特征在于如下组成:

[0123] 尿素 = 1,000kg/hr

[0124] $\text{H}_2\text{O} = 600\text{kg/hr}$

[0125] $\text{CO}_2 = 400\text{kg/hr}$

[0126] $\text{NH}_3 = 800\text{kg/hr}$

[0127] 空气 = 5kg/hr。

[0128] 所述汽提塔在自汽提条件下、在 15.2MPa 下,在 205°C 的底部温下操作。

[0129] 从汽提塔 S1 的顶部排出特征在于如下组成的气体物流 13:

[0130] $\text{CO}_2 = 300\text{kg/hr}$

[0131] $\text{NH}_3 = 320\text{kg/hr}$

[0132] $\text{H}_2\text{O} = 100\text{kg/hr}$

[0133] 空气 = 5.5kg/hr。

[0134] 借助人线 15b,将含有作为钝化剂的空气、特征在于如下组成的 CO_2 物流进料到所述汽提塔的底部,:

[0135] $\text{CO}_2 = 70\text{kg/hr}$

[0136] 空气 = 0.5kg/hr

[0137] 参照图 1,根据下面的图解,通过将离开最后一个压缩步骤的等分部分的 CO_2 物流重新送到同一压缩机的热交换中间步骤,而将所述 CO_2 物流在单元 C 中加热至 197°C 的温度。将与 5.5kg/hr 的的空气的混合物形式的 733kg/hr 的新鲜 CO_2 在 16.2MPa 下压缩并且通过所述四个压缩步骤 C1、C2、C3 和 C4 之间的通路被加热至 110°C。借助人线 9b,将 668kg/hr 的这种混合物从管线 9 送到交换器 CS3,由于与来自管线 5、在 190°C 下的 CO_2 物流的热交换,165°C 的温度下的混合物借助人线 7 离开交换器 CS3,而在 115°C 下的所述 CO_2 物流借助人线 6 出来。借助人线 7a、3a 和 9a,将管线 7 的全部 CO_2 物流进料到反应器 R1,而管线 7b 保持关闭。

[0138] 借助人线 9c 和 9d,将剩余的 70.5kg/hr 的 CO_2 /空气混合物从管线 9 送到交换器 SC1,通过与来自管线 2、在 200°C 下的 CO_2 物流的热交换而在 197°C 的温度下的 CO_2 /空气混合物借助人线 3 离开所述交换器 SC1,而在 185°C 下的所述 CO_2 物流借助人线 6 出来。通过管线 3b,将所述 CO_2 /空气混合物从管线 3 送到汽提塔 S1。

[0139] 从汽提塔 S1 的底部排放由在如下产物组成的液体物流 11:

[0140] 尿素 = 1,000kg/hr

[0141] $\text{H}_2\text{O} = 500\text{kg/hr}$

[0142] $\text{CO}_2 = 170\text{kg/hr}$

[0143] $\text{NH}_3 = 480\text{kg/hr}$

[0144] 该液体物流 11 被送到后继的尿素提纯和浓缩步骤。这些步骤大体上由典型的中压和低压分离段以及浓缩段组成,以传统的尿素 SNAMPROGETTI 工艺为特征,所述工艺的总图图解示于,例如,前面提到的出版物“Encyclopaedia of Chemical Technology”的第 561 页。

[0145] 实施例 2

[0146] 大体上重复实施例 1 的工艺,区别在于,借助管线 15b 进料到汽提塔底部的、含有空气的 CO_2 物流的特征在于如下组成:

[0147] $\text{CO}_2 = 50\text{kg/hr}$

[0148] 空气 = 0.36kg/hr

[0149] 还按照不同于实施例 1 的如下图解,利用通过所述压缩机的各中间步骤的通路将这个物流加热到 197°C 的温度。

[0150] 利用通过四个压缩步骤 C1、C2、C3 和 C4 的通路,将与 5.5kg/hr 的空气中的混合物形式的新鲜 CO_2 压缩至 16.2MPa 并加热至 110°C 。借助管线 9 离开 C4 的全部 CO_2 物流 (738.5kg/hr) 和空气被借助管线 9b 送到交换器 SC3,该由于与来自管线 5、在 190°C 下的 CO_2 物流的热交换作用而在 150°C 的温度下的物流借助管线 7 离开交换器 SC3,而所述来自管线 5 的 CO_2 物流借助管线 6 在 125°C 下离开交换器 SC3。

[0151] 借助管线 7b,将借助管线 7 离开 SC3、由 50.36kg/hr 组成的等分部分的所述物流送到交换器 SC1,并且在此通过与来自管线 2、在 200°C 下的 CO_2 物流的热交换作用而被进一步加热至 197°C ,而所述来自管线 2 的 CO_2 物流借助管线 4 在 195°C 下离开 SC1,而所述被进一步加热至 197°C 的物流借助管线 3 和 3b (相应于图 2 的管线 15b) 被送到汽提塔 S1。借助管线 7、7a、3a 和 9 (相应于图 2 的管线 15a),将 150°C 的温度下的、剩余部分的管线 7 的物流 (由 688.14kg/hr 组成) 直接送到反应器 R1。管线 9c 保持关闭。

[0152] 由于借助管线 15b 进料到汽提塔底部的物流的流率从 70.50kg/hr 变化为 50.36kg/hr ,相对于实施例 1,图 2 的管线 13、14 和 17 中的 CO_2 的量相应地降低大约 20kg/hr 。

[0153] 实施例 3

[0154] 大体上重复实施例 1 的工艺,区别在于,借助管线 15b 进料到汽提塔底部的、含有空气的 CO_2 物流的特征在于如下组成:

[0155] $\text{CO}_2 = 30\text{kg/hr}$

[0156] 空气 = 0.21kg/hr

[0157] 还按照不同于实施例 1 的如下图解,将这个物流加热到 183°C 的温度。

[0158] 将与 5.5kg/hr 的空气中的混合物形式的新鲜 CO_2 压缩至 16.2MPa 并且利用通过四个压缩步骤 C1、C2、C3 和 C4 的通路加热至 110°C 。借助管线 9b,将借助管线 9 离开 C4 的全部 CO_2 物流 (738.5kg/hr) 和空气被送到交换器 SC3,通过与来自管线 5、在 190°C 下的 CO_2 物流的热交换作用而在 147°C 的温度下的该物流借助管线 7 离开交换器 SC3,所述来自管线 5 的 CO_2 物流借助管线 6 在 127°C 下离开交换器 SC3。

[0159] 借助管线 7b,将借助管线 7 离开 SC3 的全部物流送到交换器 SC1,并且通过与来自管线 2、在 200°C 下的 CO_2 物流的热交换作用而被进一步加热到 183°C ,而所述来自管线 2 的 CO_2 物流借助管线 4 在 150°C 下离开交换器 SC1。借助管线 3 和 3b,将借助管线 3 离开 SC1

的、30.21kg/hr 的物流的大部分送到汽提塔 S1,而借助管线 3a 和 9a,将仍在 183℃的温度下的剩余部分 703.29kg/hr 送到反应器 R1。管线 9c 和 7a 保持关闭。

[0160] 由于借助管线 15b 进料到汽提塔底部的物流的流率从 70.50kg/hr 变化为 30.21kg/hr,相对于实施例 1,图 2 的管线 13、14 和 17 中的 CO₂ 的量相应地降低大约 40kg/hr。

[0161] 对按照上述实施例实施的方法进行的操作期为 1 年的测试没有出现任何显著的腐蚀现象,即使没有向所述汽提塔单独提供钝化剂。

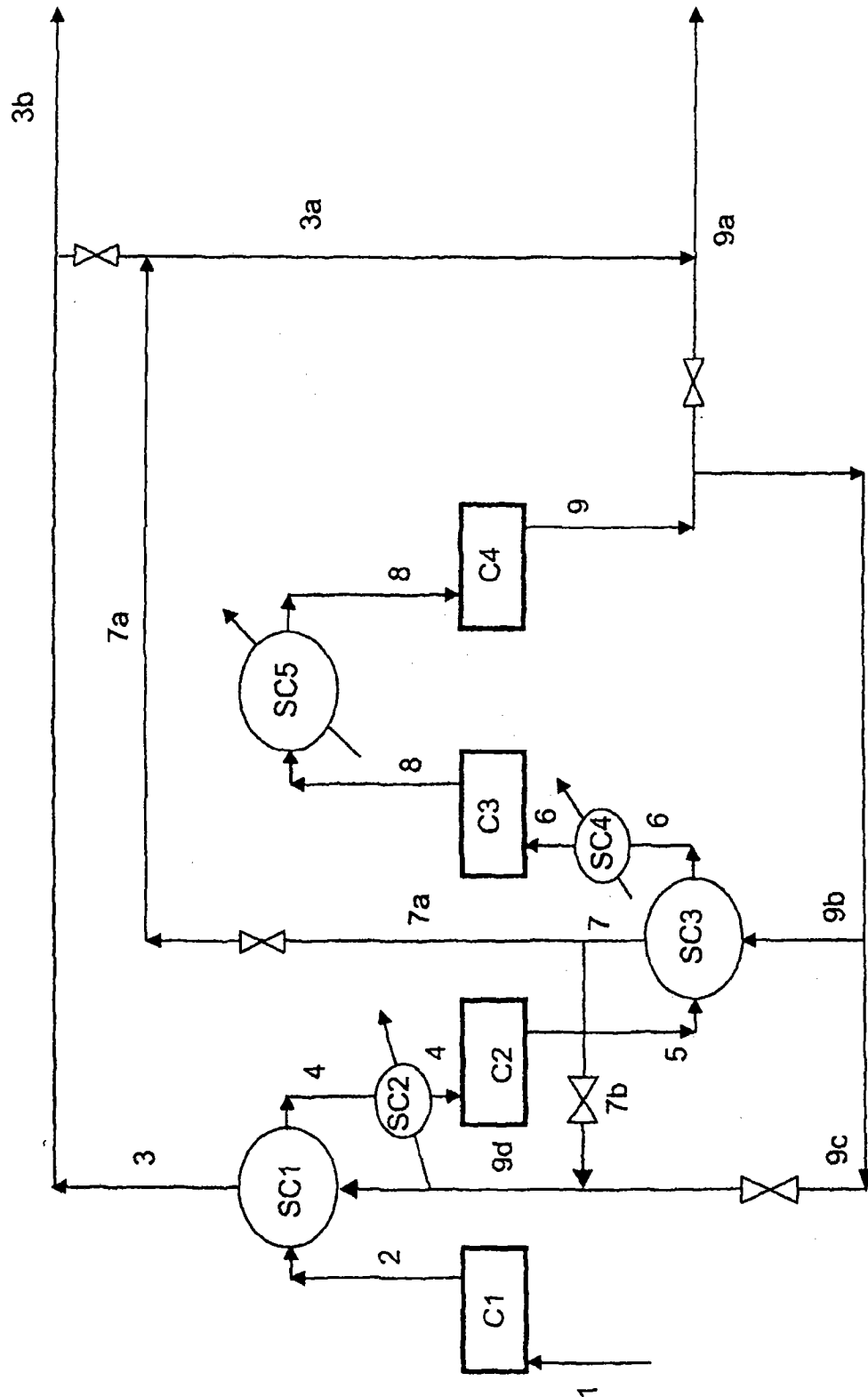


图 1

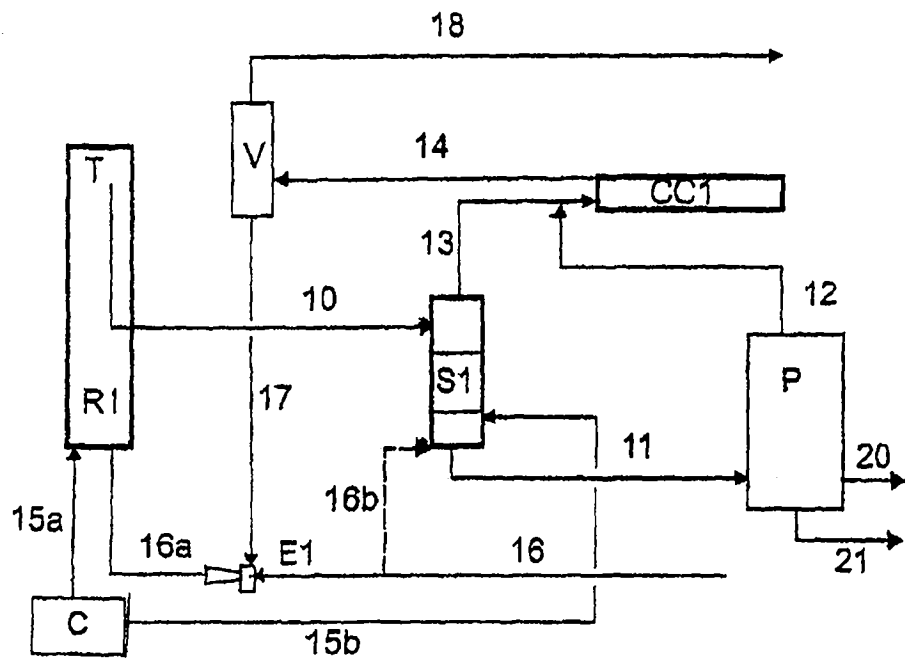


图 2

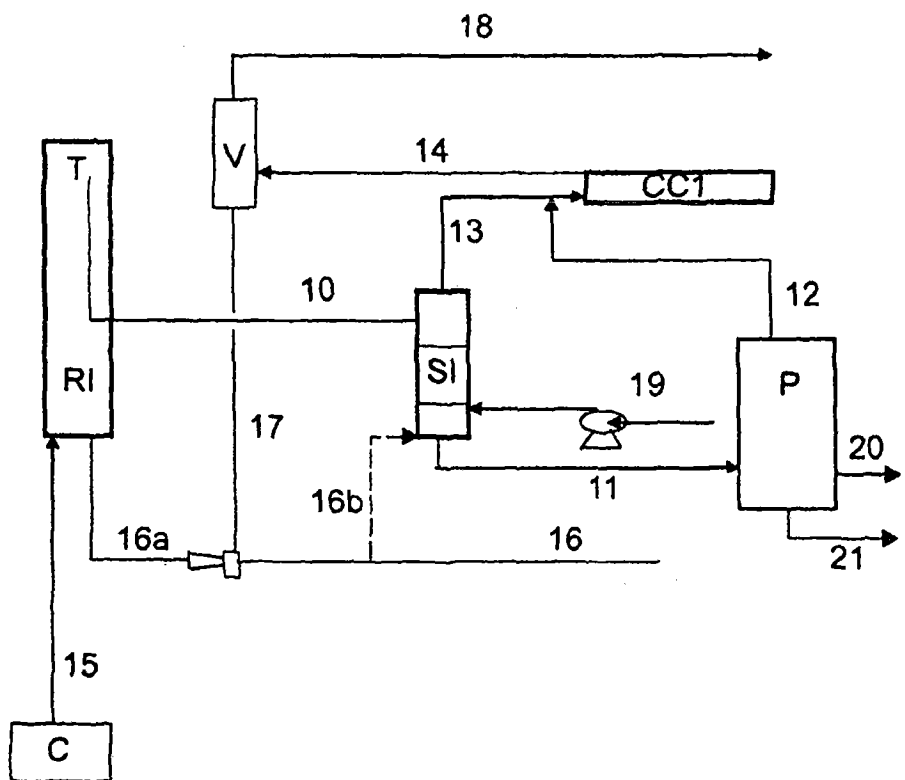


图 3