



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103183360 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310094872. 4

(22) 申请日 2008. 02. 28

(30) 优先权数据

11/999, 952 2007. 12. 06 US

(62) 分案原申请数据

200810009369. 3 2008. 02. 28

(73) 专利权人 EC&C 科技公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 赫伯特·W·斯潘塞三世

H·詹姆斯·彼得斯

威廉·G·汉金斯 藤田环

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 刘国伟

(51) Int. Cl.

C01C 1/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6761868 B2, 2004. 07. 13, 第 1 栏第 15 行 - 第 25 行, 第 4 栏第 14 行 - 第 21 行, 第 10 栏第 30 行 - 第 43 行, 第 22 栏第 55 行 - 第 24 栏第 11 行、图 1, 12.

审查员 宋国英

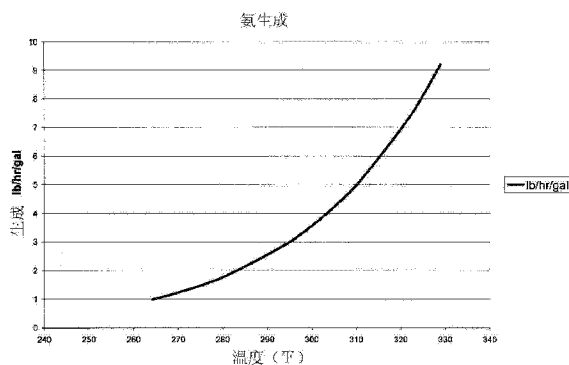
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

从燃烧气流中移除 NO_x 的方法

(57) 摘要

本发明涉及从燃烧气流中移除 NO_x 的方法。该方法通过由尿素生产氨从而利用气态氨实现。由尿素生产氨的方法包括 (a) 在水解反应器中就地加热液相反应介质, 所述液相反应介质包含尿素水溶液或者包含含有双缩脲或氨基甲酸铵的尿素混合物的水溶液, 以获得不含尿素、双缩脲或氨基甲酸铵的含加压的气态氨和二氧化碳的产物, 等等; 当将所述反应器内的压力维持在介于最大值和最小值之间的范围时, 允许操作压力响应于氨需求量的改变从而在所述范围内改变至新的设定点, 以及随着允许温度改变以匹配所述需求量, 调节热量输入以维持所述压力设定点藉此在所述反应器中维持更恒定的水平衡。采用该方法可操作反应器, 避免增加系统中总体腐蚀速率的冷凝产物。



1. 一种通过由尿素生产氨从而利用气态氨从燃烧气流中移除 NO_x 的方法, 所述由尿素生产氨的方法包含:

(a) 在水解反应器中就地加热尿素水溶液或者含有双缩脲或氨基甲酸铵的尿素混合物的水溶液, 以获得大体上不含尿素、双缩脲或氨基甲酸铵的含气态氨和二氧化碳的产物;

(b) 在操作压力下将所述含气态氨和二氧化碳的产物与液相含水反应介质分离;

(c) 将所述液相含水反应介质保留在所述反应器中以进一步转化为气态氨和二氧化碳, 和 / 或使所述液相含水反应介质的至少一部分再循环返回到所述反应器 - 尿素溶解器中, 或将进料溶液再循环到所述反应器中以进一步转化;

(d) 以受控速率抽出步骤 (b) 中所分离的所述含气态氨和二氧化碳的产物; 和

(e) 以大体上匹配所述燃烧气流中需要去除的氮氧化物的速率使所述含气态氨和二氧化碳的产物与所述燃烧气流接触;

其中当将所述反应器内的压力控制在 40psig 到 120psig 的范围同时使温度随生产率在 250°F 到 315°F 内变化时, 允许操作压力响应于氨需求量的改变从而在所述范围内改变至新的设定点, 以及随着允许温度改变以匹配所述需求量, 调节热量输入以将所述压力维持在所述新的设定点藉此在所述反应器中维持更恒定的水平衡。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中通过压力 - 温度关系而维持反应器中与产物气体相平衡的所述溶液浓度, 从而使得所述产物气体的温度始终高于所述产物气体的露点。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中进料溶液在 20% 到 72% 尿素的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述溶液是通过供给尿素或浓尿素和独立水源而在所述反应器中产生。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中从所述反应器抽出溶液以备用或混合以制造用于所述反应器的尿素进料溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述尿素水溶液或尿素混合物的水溶液并不具有甲醛或甲醛化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述尿素水溶液或尿素混合物的水溶液具有甲醛或甲醛化合物。

从燃烧气流中移除 NO_x的方法

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 2 月 28 日、申请号为 200810009369.3、发明名称为“由尿素生产氨的改进方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 这一方法需要在水解塔（反应器）中喂入尿素水溶液或在水解塔（反应器）中产生尿素水溶液，在水解塔（反应器）中尿素水溶液在压力下加热以生产氨、水和二氧化碳的氨气混合物。在本发明中，允许改变反应器操作压力和温度以匹配氨需要量。设定反应器压力以随氨需求或反应器操作温度而变化。改变操作压力，如此正常操作期间，这些气体的浓度与反应器中的溶液的组成保持平衡且等于进料组成的转化产物。在典型方法中，进料溶液在尿素占水 40 重量%到 50 重量%的范围。

背景技术

[0003] 公共事业和 A/E 企业已对尿素 - 氨转化的技术展示强烈关注。公共事业逐渐采用尿素作为其 SCR 项目的无水氨和含水氨的优选替代物，其中数个主要的公共事业利用尿素 - 氨的替代物且许多潜在用户主动评定当前和未来项目的系统。诸如用氨净化 SO₂ 的其他方法正评定尿素 - 氨的用途。本发明的改进通过提供显著降低由尿素生产氨的热量要求的方法使这更加可行。其他应用也正评定降低氨就地储藏的氨生产的用途。

[0004] 尿素 - 氨技术的开发响应对公共事业控制 NO_x 排放和实施需要氨作为还原剂的 SCR 项目的大大提高的要求。认为无水氨是危险和有毒的化学品且受 EPA 以及 OSHA 强制实行的严格规定的管理。含水氨，虽然浓度较小，但造成类似的危险，且也逐渐受到地方当局限制的调控或管理。含水氨作为无水氨的替代物的用途显著增加化学品和能量的操作成本，且提高运输和储藏的要求。当考虑较稀的水溶液时，这些缺点突出。

[0005] 尿素 - 氨和其他立即响应尿素 - 氨系统使用尿素作为原料化学品且从而完全避免与氨运输和储藏相关的危险。这一方法立即响应将尿素溶液转变为氨气混合物以满足 NO_x 控制系统和其他使用氨的系统的动态要求。

[0006] 在尿素进料浓度为 40% 下，将最初系统设计为操作温度为 300 °F 且操作压力为 60 psig 到 80psig。较高的尿素进料浓度通过降低蒸发进料溶液中的水所需的能量来降低操作成本。随着市场的成熟，较高的温度设计和较高的 50% 尿素进料浓度可降低系统的资金成本以及降低能量消耗。

[0007] 因为尿素的水解速率随过量水而增加，所以在反应器液体中维持适量水对这一方法来说是必要的。然而，喂入 50% 和 50% 以上尿素，氨生产速率的潜能将减缓，因为必须考虑用于反应的水的减少。Spencer 等人，论文“Design Considerations for Generating Ammonia from Urea for NO_x Control with SCRs”，AWMA 2007 Conference 展示当反应器保持在恒压下时，反应可利用的水随温度的增加而减少。

[0008] Brooks 等人的美国专利 6,761,868 描述通过控制温度和压力来解决这一问题的方法。在本发明中，不控制反应器温度且随氨需求或温度的调节压力。Brooks 专利确实展

示压力和温度将反应器中的浓度维持在进料浓度下,但不如本专利申请案所示展示如何可将反应器中的浓度维持在独立于进料浓度的所要的值下。

[0009] Cooper 等人的美国专利第 6,077,491 号揭示其中通过热量维持温度和压力以生成产物气体的方法,但不展示如体将反应器中的液体浓度维持在近乎恒定的值下。

[0010] Cooper 专利和 Brooks 专利均未展示允许反应器中的压力随需求变化或随温度变化的优点。

[0011] 第二个问题是维持溶液中较高的尿素浓度所需的附加热量。在 40% 尿素浓度下,尿素进料系统的热量迹线要求降低但反应器能量消耗增加。

[0012] 本发明确定需要考虑的设计因素以维持反应器中的水平衡。这具有气体生产速率变化期间产物气体组成保持近乎恒定的优点。本发明的另一个优点在于可操作反应器,如此对所有需求条件来说,产物气体温度一直高于尿素-氨生成过程的气体露点计算值。这一结果出现在较低腐蚀和较长持续时间反应器中。

发明内容

[0013] 简单来说,本发明包含一种由尿素生产氨的方法,所述方法包含:

[0014] (a) 在水解反应器中就地加热尿素或含有双缩脲或氨基甲酸铵的尿素混合物的水溶液以获得大体上不含尿素、双缩脲或氨基甲酸铵的含气态氨的产物,通过给反应器输入热量维持温度和压力;

[0015] (b) 在操作压力下分离含气态氨产物和液相含水反应介质;

[0016] (c) 将液相反应介质保留在反应器中以进一步转化为气态氨和二氧化碳,和/或使所述反应介质的至少一部分再循环返回到反应器-尿素溶解器中,或将进料溶液再循环到反应器中以进一步转化;和

[0017] (d) 在受控速率下抽出步骤 (b) 中所分离的含气态氨和二氧化碳的产物以满足需要量;

[0018] 改进之处在于不控制水解反应器中的温度而允许温度改变以匹配氨的需要量且随氨的需要量或反应器操作温度改变压力。

[0019] 本发明进一步包含一种从燃烧气流中去除氮氧化物的方法,所述方法包含:

[0020] (a) 在水解反应器中就地加热尿素或含有双缩脲或氨基甲酸铵的尿素混合物的水溶液以获得大体上不含尿素、双缩脲或氨基甲酸铵的含气态氨的产物,通过给反应器输入热量维持温度和压力;

[0021] (b) 在操作压力下分离含气态氨产物和液相含水反应介质;

[0022] (c) 将液相反应介质保留在反应器中以进一步转化为气态氨和二氧化碳,和/或使所述反应介质的至少一部分再循环返回到反应器-尿素溶解器中,或将进料溶液再循环到反应器中以进一步转化;

[0023] (d) 在受控速率下抽出步骤 (b) 中所分离的含气态氨和二氧化碳的产物;和

[0024] (e) 使含气态氨产物与燃烧气流以大体上匹配所述燃烧气流中氮氧化物去除的需要量的速率接触;

[0025] 改进之处在于不控制水解反应器中的温度而允许温度改变以匹配氨的需要量且随氨的需要量或反应器操作温度而改变压力。

[0026] 通过调控加到水解反应器上的热量使温度匹配氨的需要量。使用来自诸如消耗氨的化学反应的氨需求源（例如含 NO_x 燃烧气流）的需求信号来打开和关闭反应器分支的限制从而允许产物气体流量匹配氨需要量。

[0027] 当氨的需要量增加时，诸如当燃烧气流中所存在的 NO_x 量增加时，通常打开水解反应器的氨气分支管线中的阀门来增加气体流量。同样，如果需求降低，那么关闭阀门。给定操作温度下需求的增加将引起反应器中的压力减小且需求的减小将引起压力增加。

[0028] 就此，如果压力减小，那么反应器的热量输入增加，且如果压力增加，那么热量输入减小。因为反应过程的吸热性质和水蒸发的热量，热量输入的减小将降低反应器温度且热量输入的增加将增加反应器温度。在本发明之前，通过控制反应器的热量输入随操作温度或需求的变化将压力维持在恒定值下。在本专利申请案的这一改进方法中，不是将压力维持恒定而是根据氨需求或反应器温度调节压力。实践中，这可通过建立压力设定点来实现。在现有技术中，将压力维持恒定。但在本发明的改进方法中，压力设定点随温度或氨需求而变化以在水解反应器中维持所要的或预定的水量。调节热量输入以使反应器压力匹配新的设定点，这接着引起温度变化。实践中，找出在反应器中产生近乎恒定的水平衡的迭代程序。

[0029] 以下讨论用于更好地说明本发明所提供的改进的重要意义。

附图说明

[0030] 图 1 展示氨生成速率随温度变化且随温度指数式增加的曲线图。

[0031] 图 2 和 3 展示 40% 和 50% 尿素进料溶液下尿素 - 氨基甲酸盐的平衡浓度。

[0032] 图 4 展示存在和不存在逸度的情况下 40% 和 50% 进料溶液下的露点。展示水露点线供参考。

[0033] 图 5 展示典型反应器的横截面。

[0034] 图 6 展示执行本发明的方法控制状态。

[0035] 图 7 和 8 展示 40% 和 50% 进料溶液下随温度变化在反应器中维持恒定的 20%、30%、40% 和 50% 的浓度所需的压力。

[0036] 图 9 展示压力设定点下操作线的实例。

具体实施方式

[0037] 水平衡

[0038] 250 °F 到 400 °F 的操作温度和 30psig 到 180psig 的操作压力下，反应器液体溶液中所保持的氨和二氧化碳的浓度相对较低。假定理想气体特性，可使用拉乌尔定律 (Raoult' s law) 和道尔顿定律 (Dalton' s law) 了解溶液的平衡。

[0039] 拉乌尔定律陈述理想溶液中各组分的蒸气压与个别组分的蒸气压和溶液中所存在的组分的摩尔分数相关。当溶液处于化学平衡时，溶液的总蒸气压为：

$$P_{\text{溶液}} = (P_1)_{\text{纯}} X_1 + (P_2)_{\text{纯}} X_2 + \dots$$

[0041] 其中 $(P_i)_{\text{纯}}$ 是纯组分的蒸气压且 X_i 是溶液中组分的摩尔分数。

[0042] 为计算氨生成过程中的水平衡，将溶解于反应器溶液中的尿素和氨基甲酸铵视为已具有零蒸气压。

[0043] 道尔顿定律陈述气体混合物的总压力是混合物中各气体的分压的和。道尔顿定律可表示为 $P = P_A + P_B + \dots$, 其中 P_J 是气体 J 的分压, 且 P 是混合物的总压。

[0044] 分压定义为:

$$[0045] \quad P_J = y_J P$$

[0046] 其中 y_J 是气体 J 的摩尔分数, 其摩尔量占混合物中所存在的气体分子的摩尔总数的比率。对这个定义来说, 任何种类的气体的混合物的总压是其分压的和。

$$[0047] \quad P_{\text{总}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = y_1 P_{\text{总}} + y_2 P_{\text{总}} + y_3 P_{\text{总}} + \dots$$

[0048] 基于以上所述, 可估计一定温度范围内反应器溶液中尿素-氨基甲酸盐的平衡浓度。图 2 和 3 展示 40% 和 50% 尿素进料溶液下典型操作压力和温度下尿素-氨反应器中所估算的平衡尿素-氨基甲酸盐浓度。

[0049] 这些图展示当反应器的操作温度增加时, 必须增加标称操作压力来保持反应器中过量水以继续促进水解反应。

[0050] 对设计在 40% 尿素进料浓度下 315 °F 的最高温度下和 60psig 的操作压力下操作的尿素-氨反应器来说, 图 2 展示反应器中尿素-氨基甲酸盐浓度将为溶液的约 50%。在最小负荷 (10%) 和较低反应器温度下, 在 60psig 操作压力下尿素-氨基甲酸盐浓度下减小到约 20%。

[0051] 在大部分循环设施的公用应用中, 典型的控制范围为约 33% 到 100% 负荷, 在此情况下, 反应器母液尿素-氨基甲酸盐浓度从 38% 变化到 50%, 且维持过量水 (62% 到 50%)。对 Allegheny Energy 的商业性示范单元来说, 在 80psig 的恒压设定点、36% 尿素进料和 295 °F 的典型最高操作温度下操作, 尿素-氨基甲酸盐浓度在 15% 到 25% 范围内。另一台商业设备第一年作业期间, 在 40% 的进料溶液高达 305 °F 的温度下操作和在 60psi 的恒压设定点下操作, 尿素、氨基甲酸盐和尿素甲醛化合物的测量浓度在 44% 到 57% 范围内。这两个单元是典型的日循环锅炉且实地测量与所估算的水平衡具有良好的一致性。

[0052] 在减小的操作压力下, 尿素-氨基甲酸盐浓度将增加而水减少到水不够的极限。在此情况下, 水解反应的速率也将减小且需要较高的温度操作来维持氨生产。对这种情况来说, 需要增加反应器操作压力而同时如接下来的部分所讨论考虑压力对产物气体露点温度的影响。

[0053] 尿素-氨反应器: 露点

[0054] 露点因素

[0055] 应建立尿素-氨反应器以在露点小于正常最小操作温度的压力下操作以避免增加系统中总体腐蚀速率的冷凝产物。正常设计中所包括的腐蚀裕度 (corrosion allowance) 允许露点以下的扩展操作, 但推荐将操作维持在露点以上。本发明的操作程序允许这在比 先前可获得的大的操作范围内实现 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 气体系统的相平衡因素允许如下所解释随压力和浓度变化确定露点温度。

[0056] 估算气体混合物的露点

[0057] 以下所给的算法提供适合计算由气体混合物 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 冷凝的露点温度的程序。

[0058] 在 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的技术文献和特定描述尿素生产的文章中可见性质估算的等式且在宽范围的温度和压力 (包括尿素-氨系统中所使用的温度和压力) 内有效。

[0059] 对产物气体与反应器液体的平衡来说, 液相浓度的测定假定液体中尿素、氨基甲

酸盐和脲甲醛物质的存在并不并入其他非理想状态,即,尿素于水中的溶液与氨以与假设液体中仅存在水的相同的方式相互作用。为进一步精确这些计算值,将须并入液相中尿素和其他离子型物质的活性系数。

[0060] 所给出的这一算法是:

[0061] 已知 T 和 y , 且必须求出 P 和 x 。以如下等式开始:

$$[0062] \quad x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = y_i \Phi_i P$$

[0063] 其中:

[0064] y_i 是气相中组分的浓度

[0065] Φ_i 是气相中组分 i 的逸度系数 (y 、 P 和 T 的函数)

[0066] P 是总压

[0067] x_i 是液相中组分 i 的浓度

[0068] γ_i 是液相中组分 i 的活性系数 (x 和 T 的函数)

[0069] P_i^{sat} 是温度 T 下组分 i 的饱和蒸气压。

[0070] P_i^{sat} 仅当组分低于其临界状态时才有效。因为氨超过其临界温度和压力,所以必须使用并入 Φ_i 的逸度等式。使用 MATLAB 6.5 找出迭代解决方案以产生图 4 中所示的数据,图 4 含有存在和不存在逸度的情况下露点的曲线 (MATLAB 6.5 在存在逸度的情况下)。

[0071] 不存在逸度的情况下的露点

[0072] 也使用无逸度因素的拉乌尔定律更简单点估算露点。在以下图 4 中将两者的结果与水露点比较。如将预期,尿素-氨产物分支气体的露点小于纯水。当考虑逸度以说明水、氨与二氧化碳之间的相互作用时,估算稍高的露点。

[0073] 尿素-氨反应器的操作环境

[0074] 大部分尿素-氨反应器在受控的恒定液面下操作,如以下图 5 中所示,产生固定的液体空间和蒸气空间。将反应器中的压力控制在标称 40psig 到 120psig 下,同时使温度随生产速率在 250 °F 到 315 °F 内变化。

[0075] 反应器液体通常含有 15-50% 尿素、0-18% 较高的尿素衍生物和 3-6% 氨。在超过 250 °F 的温度下,液体中即刻形成的任何氨基甲酸铵分解为氨和二氧化碳且因此反应器母液中将存在极小浓度 (1-2%) 的氨基甲酸铵。其余为水。

[0076] 由图 2 中的图可推导出如果产物气体处于 80psig (40% 尿素溶液进料),那么只要超过 296 °F,气体就不会冷凝。另一方面,对 50% 尿素溶液进料来说,气体组成不同且只要温度超过 275 °F,这一产物 (在 80psig 下) 就不会开始冷凝。

[0077] 在低负荷下,反应器中产物气体温度 (250-275 °F) 可在气体混合物露点以下在 80psig 的操作压力下操作。在这一操作范围内,每当其与更冷的表面接触时,水中的弱氨化溶液冷凝析出气流。对反应器内部的检查已展示所述液体冷凝污染气体侧反应器表面。冷表面上的这些冷凝蒸气也造成对气体侧的稍高的腐蚀速率且因此应使其最小化,通过调节操作压力可能实现。通过使用本发明的程序,避免冷凝。

[0078] 通过设计尿素-氨反应器在避免露点的气体侧条件下和小于 400 °F 的温度下操作,归因于散热因素,对反应器容器和管道的 316L SS 材料和一些仪器和阀门的更多的专用材料来说,已获得小于 3 密耳/年的令人满意的腐蚀速率。对本发明来说,避免腐蚀的操作范围增大。

[0079] 向反应过程提供热量以维持压力,其中设定压力随温度或氨需求而变化。也可通过使用反应器温度随氨需求而变化的关系使用需求信号设定压力,即,温度 T 将遵循如下关系:

[0080] $T = -b/k(\ln(G/A))$, 其中 G 是生成速率(每单位时间的数量)且 B 、 k 和 A 是常数。

[0081] 根据关系 $P = f(T)$ 调节压力设定点,其中选择函数以维持反应器中所溶解的固体的相对恒定的浓度。图 7 和 8 展示维持恒定溶液浓度的压力和温度的理论关系。可由这些曲线或由随温度和压力变化的实测浓度找出函数 $f(T)$ 。小规模试验数据展示在较高的溶液浓度附近操作使给定的反应器液体体积更大程度上增加直到反应变得缺水的程度。任何高于 78% 的溶液将不具有足够的水来完成水解。

[0082] 在水解反应器中喂入尿素溶液或在水解反应器中产生尿素溶液且将尿素定量转化为氨和二氧化碳以产生与所转化的进料溶液化学计量上等价的氨、二氧化碳和水蒸气产物气体。提供热量以维持反应器中的温度和压力。本发明的改进在于随反应器中的生成速率或温度的变化调节反应器中的压力。以反应器中的过量水随氨生成速率的变化保持相对均一的值的方式调节压力,其中允许调节温度来满足氨需求。

[0083] 以下实例仅出于说明的目的。

[0084] 实例

[0085] 实例 1

[0086] 在实例 1 中,在反应器中喂入 40% 进料溶液或通过喂入尿素、浓尿素及单独的水或蒸汽流在反应器中产生 40% 进料溶液。(通常使无水尿素变成颗粒且涂布甲醛。)提供加热器以加热反应器中的溶液。调节热量输入以将反应器中的压力维持在设定压力设定值下。最初,将压力设定值设定在以 30psia 以上的值开始。当加热反应器生成 30psia 气体,则根据图 7 中所示的数据将压力设定点设定在对应于反应器温度的压力下。这可通过多种方法实现,诸如查表或通过由拟合图 7 中数据的等式计算。最初针对方法选择所要的溶解含量,诸如 30%。这将向尿素提供大大过量的水且给予反应器中的溶液低的盐析出温度。打开或关闭反应器分支阀门以匹配所要的氨生成速率。根据需要增加或减少输入反应器的热量以将反应器维持在压力设定点下。因为在较高的负荷下需要较高的温度以产生气体,所以在较高的需求下将需要输入较多的热量且反应器的温度将自动调节以将压力维持在压力设定点下。当气体从反应器抽出的速率改变时,根据所需求的速率或随反应器温度变化将压力设定点调节到新值。当温度增加时,压力设定点增加,这将引起向反应器中输入较多的热量,这将有助于快速使系统达到新的较高生产速率。当需求减少时,压力将开始升高从而引起热量输入减少。这一方法使用热量是因为这一方法的反应吸热且因为水的蒸发。当使用热量时,反应器温度降低。现在这将导致压力设定点降低。由于设定压力设定点降低,所以对热量输入的控制将进一步降低输入反应器的热量,这将进一步允许温度降低还原气体的产生以匹配新的需要量。

[0087] 在这一实例中,将恒定进料浓度喂入反应器中或在其中产生且允许反应器的操作温度改变以满足氨需要量。

[0088] 通过这一实例中所呈现的模式操作存在数个优点。一个优点在于分支气体组成随氨需求的增加和降低可保持近乎恒定。当反应器在恒定压力和恒定进料浓度下操作时,负

荷增长期间气体产物中通常将存在过量水且负荷减少期间产物气体中水不足直到反应器中获得新的水平衡为止。仅在逐渐减缓的改变中,水才保持与固定的压力设定点平衡。因为允许调节压力来匹配操作温度,所以离开反应器的气体组成可保持处在对于喂入或在反应器中产生的进料浓度而言为平衡值的组成下。对这一方法来说,在反应器中维持更恒定的水平衡以产生更恒定的分支气体组成而无须如 Brooks 等人所述改变进料浓度。改变进料浓度以匹配需要很困难,这是由于将尿素与水混合并溶解需要时间和热量。

[0089] 另一优点在于给定的分支阀门获得更大的动态控制范围。基本阀门流动方程是 $Q = K\sqrt{\Delta P}$, 其中 Q 是流速且 ΔP 是横穿阀门的压降且 K 是与阀门系数 C_r 相关的常数, 如此 K 随阀门开度而变化。举例来说, 对分支控制阀来说, 其中 K 可以因子 10 变化, 流速仅能精确控制在因子 10 的范围内。举例来说, 就可用的反应器尺寸来说, 100% 流量需要 311 °F 的温度来生成氨, 根据图 7, 为维持 30% 水平衡, 需要 80psig 的压力。现在显示需要量以因子 15.7 减小。现在, 流量在阀门的控制范围以下。在新的流速下, 温度和压力将减小, 如此压力将减小到 30psig 且温度将减小到 270 °F。在 100% 流量下, 在 80psig 下所需的 K 值是 11.2。在流量减少下, 如果将压力保持在 80psig 下, 那么将需要 0.71 的 K 值且将需要不同的阀门。如在这一实例所述的操作模式中, 通过允许压力减小到 30psig, 需要 1.2 的 K 值, 这将仍在这实例中阀门的因子 10 的动态范围内。在这实例中, 假定阀门排放大气压且忽略温度影响。

[0090] 如果需求信号是前馈信号, 诸如可能为移动式应用的情况, 那么可测量反应器中的压力且计算所要流量所需的阀门开度。

[0091] 这一方法的另一优点在于一直使产物气体温度高于气体露点的能力。举例来说, 产物气体的露点对 40% 进料溶液来说在 80psig 下是 296 °F。当需求降低时, 在这实例中, 气体温度将降低到 270 °F, 这低于露点。这可导致反应器气体侧的腐蚀。但如果如这一实例中压力随需求或反应器温度而减小到 30psig, 那么现在处于 270 °F 温度下的产物气体保持在露点以上, 因为产物气体的露点因压力减小现在为 256 °F。

[0092] 实例 2

[0093] 实例 2 与实例 1 类似, 其中例外为由图 1 中的温度需求关系和图 7 和 8 中所示的反应器中恒定水平衡的温度压力关系找出在这种情况下压力氨需求负荷曲线。注意, 使用本专利所描述的程序, 可找出用于其他进料浓度的类似曲线和关系或所属领域的技术人员可由固定进料浓度下操作的各种压力和温度的反应器溶液浓度的测定值确定用于设定随温度和氨生产速率变化的压力设定点的关系。实践中, 可手动调节各固定负荷的操作压力设定点和测量反应器溶液浓度。可使用密度测量获得溶液浓度的量度。在这实例中, 通过用需求信号代替反应器温度设定压力设定点。这较温度有利, 归因于反应器的质量和反应器中的液体可能滞后需求变化。应注意, 因为反应过程使用热量水解尿素和水蒸发, 所以反应器温度随需要量密切变化。

[0094] 实例 3

[0095] 当前技术的数个用户使用尿素制造时成粒或造粒过程之前获得的标称 70% 尿素溶液。通常将 70% 稀释到 40% 到 50% 进料浓度。在这实例 3 中, 向反应器中喂入 70% 进料。最初将反应器装有水, 如此最初填充有 70% 溶液将在反应器中产生显示 40% 尿素的最初溶液。产物排出气体将与 70% 进料的组成等价。在这实例中调节反应器压力, 如此

将反应器中的水平衡维持在低于进料浓度的 40% 浓度下。这种方法的优点在于蒸发水的热量显著减少。在这种情况下,热量消耗从 4526 英热单位 / 磅所产生的氨减少到 2193 英热单位 / 磅氨。缺点在于与 40% 进料溶液的 30.5 °F 的盐析温度相比,70% 进料溶液的盐析温度为 133 °F。如果将进料溶液维持在诸如 133 °F 的高温下,那么部分尿素将转化为双缩脲。反应器进料中的双缩脲增加氨生产反应器所需的操作温度。图 7 和 8 中所示的关系展示需要较高的操作压力来维持水平衡。根据实例操作,可自动修正操作压力来应对较高的双缩脲含量。

[0096] 实例 4

[0097] 在这一实例 4 中,图 9 中展示简单的操作线。举例来说,展示直线。也可使用幂函数。建立 4 个设定点,低压 (p1) 设定和低温 (t1) 和高压 (p2) 和高温 (t2), (t1) 以下,将压力保持在 (p1) 下,且 (t2) 以上,将压力保持在 (p2) 下。两者中间时,压力设定点压力是低点与高点之间的计算变量。 $P_{\text{设定}} = p1 + (p2 - p1) \times (t - t1) / (t2 - t1)$ 。对这一方法施加热量以将反应器维持在压力设定点下。选择这一实例中的操作线以密切遵循由拉乌尔定律找出的压力 - 温度关系从而在反应器中维持 20% 的溶液。实践中,操作数据表明应维持较高浓度来增加反应速率。理论上,溶液浓度必须维持在 76.9% 以下以具有足够的水来完成反应器中尿素的水解。实践中,必须维持较低的浓度。操作数据表明一定程度上视尿素纯度而定最佳值在 30% 到 50% 范围内。本专利所述的操作程序允许操作者使反应器中的溶液浓度最大化且将近乎恒定的浓度维持在所要的氨产量范围内。这使得对流体平衡和水平衡维持比先前可获得的控制好的控制。

[0098] 仅为清楚了解本发明,给出上述描述,且因此应了解没有不必要的限制,因为本发明范畴内的修改对所属领域的技术人员来说可显而易见。

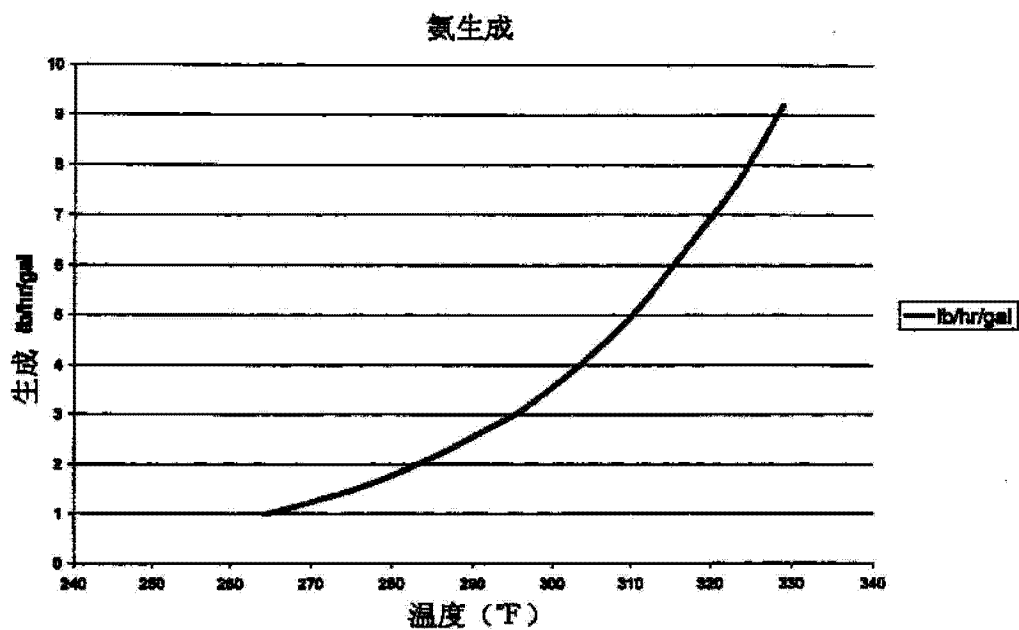


图 1

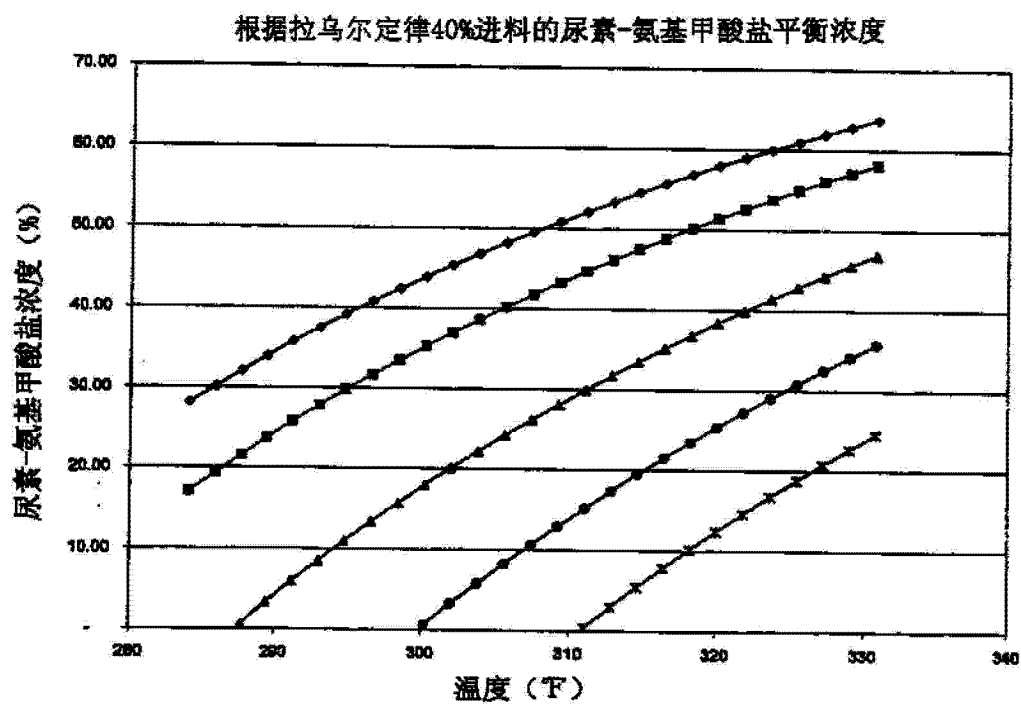


图 2

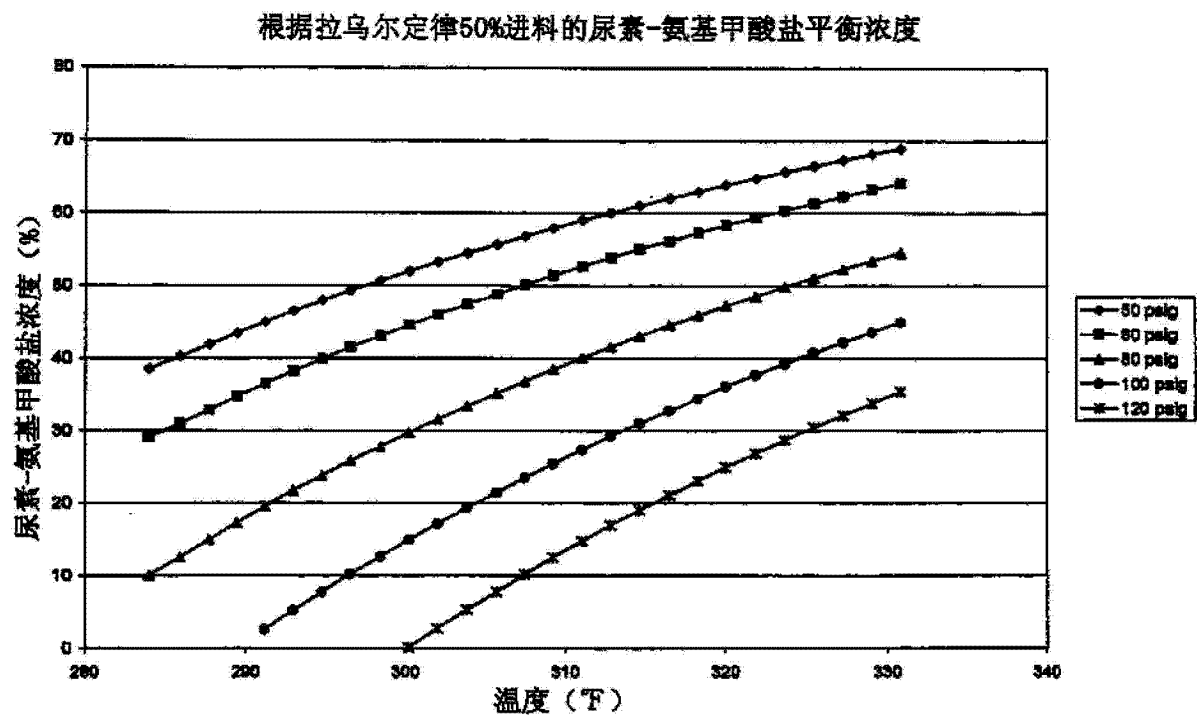


图 3

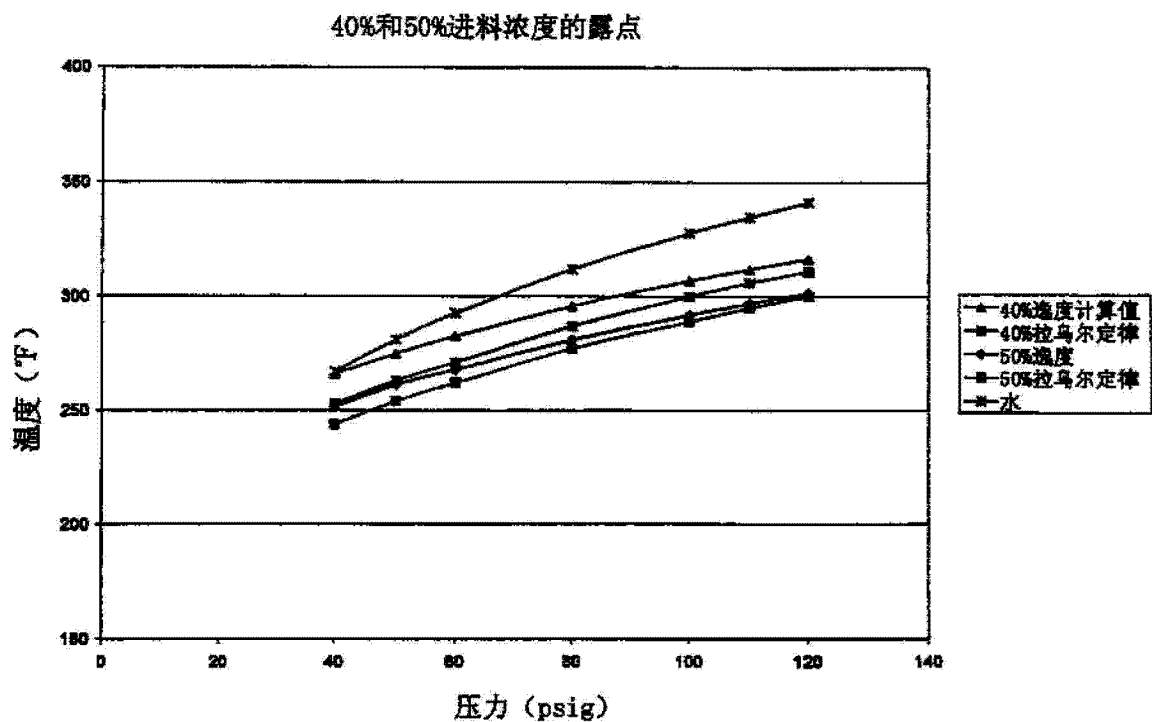


图 4

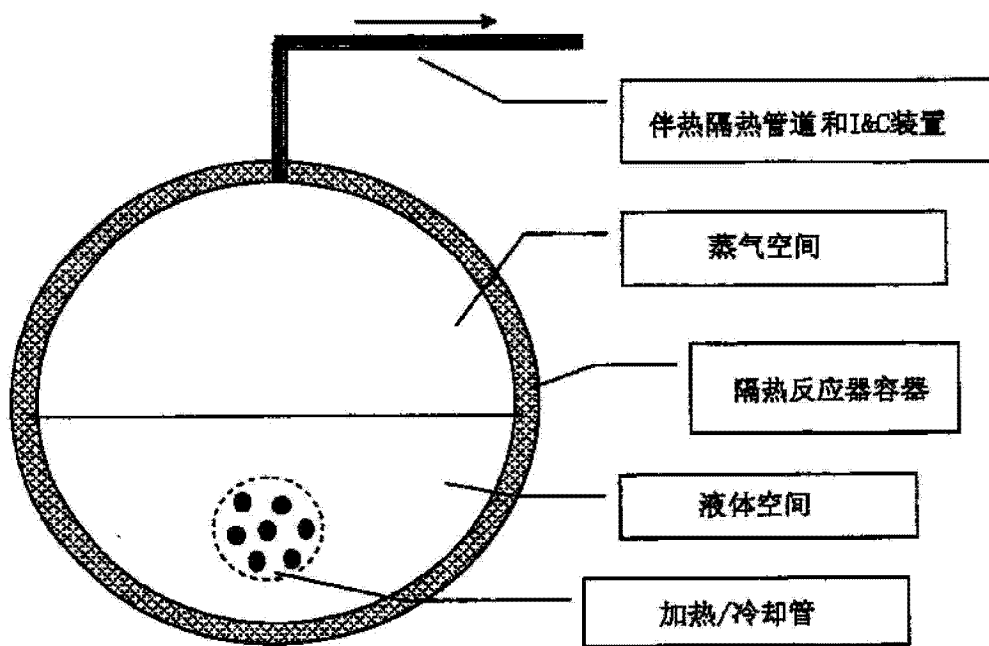


图 5

工艺控制

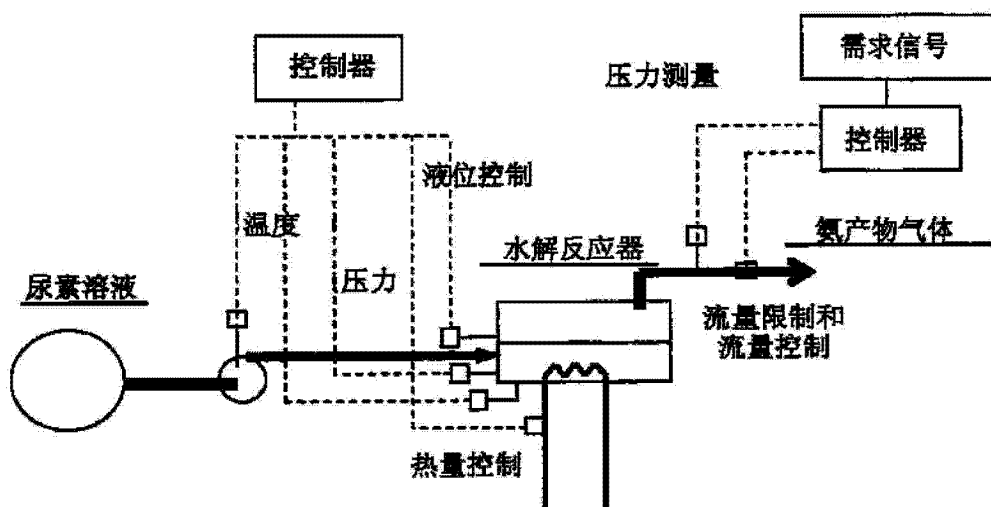


图 6

40%进料溶液的固体%

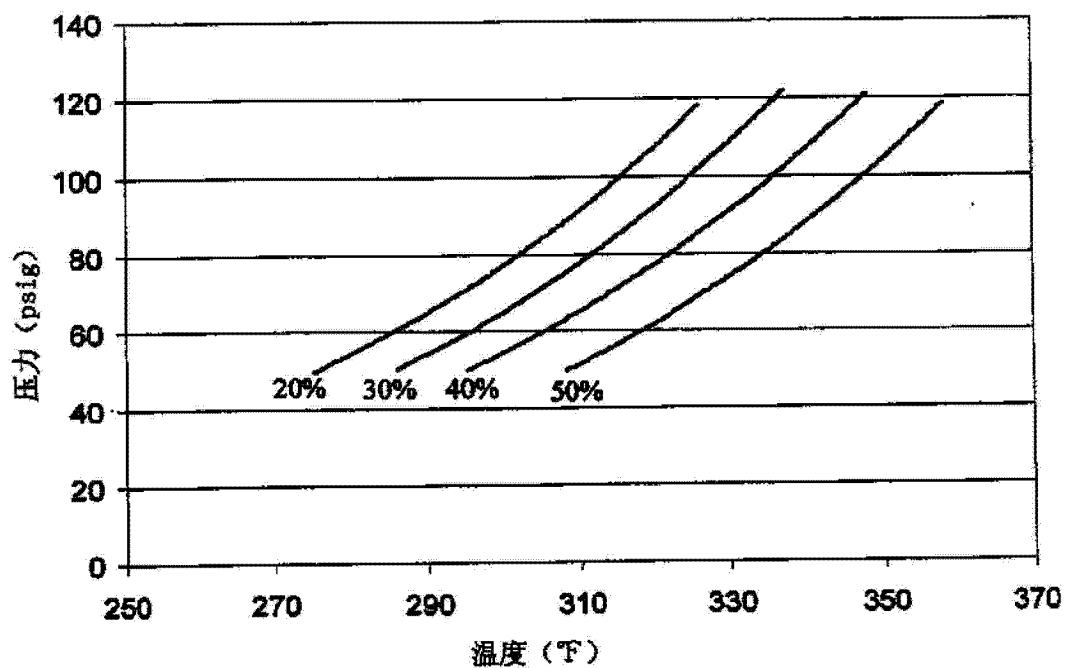


图 7

50%进料溶液的固体%

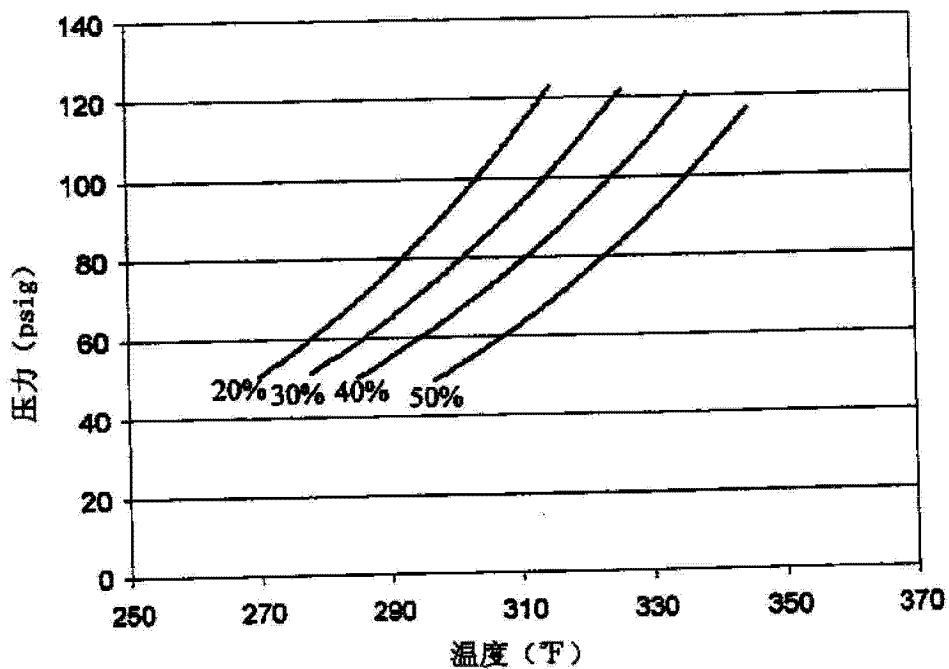


图 8

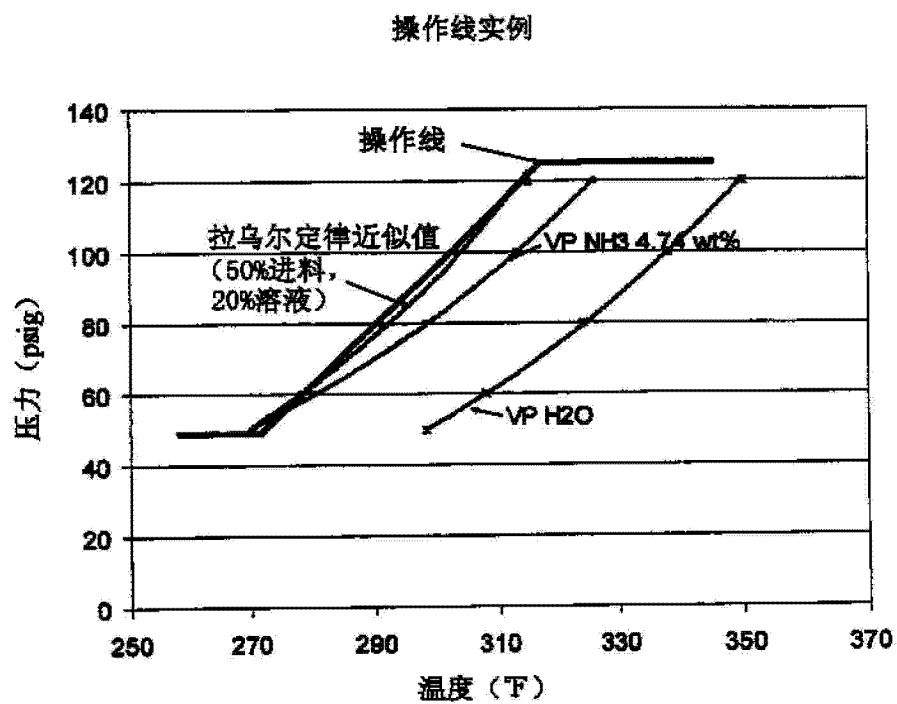


图 9