[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C273/12
C07C273/04 C07C275/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98803584.7

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119326C

[22] 申请日 1998.1.20 [21] 申请号 98803584.7
[30] 优先权
[32] 1997. 1.29 [33] NL [31] 1005118
[86] 国际申请 PCT/NL98/00036 1998.1.20
[87] 国际公布 WO98/32731 英 1998.7.30
[85] 进入国家阶段日期 1999.9.22
[71] 专利权人 DSM 有限公司
地址 荷兰海尔伦
[72] 发明人 J·G·T·范维克 J·H·梅森
审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 制备脲的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备脲的方法，其中在蜜胺合成中释放并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流被用于合成脲，在所述方法中，源于高压蜜胺过程并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流在基本上与蜜胺反应器相等的压力下冷凝，在该过程中形成了基本无水的氨基甲酸铵，然后所述氨基甲酸铵被送到脲汽提设备的高压部分。

ISSN1008-4274

1. 制备脲的方法，其中在蜜胺合成中释放并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流被用于合成脲，特征在于源于高压蜜胺过程并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流在基本上与蜜胺反应器的压力相等的压力下冷凝，在该过程中形成了基本无水的氨基甲酸铵，然后所述氨基甲酸铵被送到脲汽提设备的高压部分。

2. 按照权利要求 1 的方法，特征在于源于高压蜜胺过程的氨基甲酸盐流被送到脲反应器、送到汽提塔、送到高压氨基甲酸盐冷凝器或送到它们之间的管线中。

3. 按照权利要求 1 的方法，特征在于在脲设备中的合成反应器在 160-220℃的温度下操作。

4. 按照权利要求 1 的方法，特征在于在脲设备中的合成反应器在 12.5-17.5 MPa 的压力下操作。

5. 按照权利要求 1 的方法，特征在于从蜜胺过程释放的氨基甲酸盐流具有 140-200℃的温度。

6. 按照权利要求 1-5 中任一项的方法，特征在于从蜜胺过程释放的氨基甲酸盐流具有 8-40 MPa 之间的压力。

7. 按照权利要求 6 的方法，特征在于从蜜胺过程释放的氨基甲酸盐流具有比所述脲反应器高 0-10 MPa 的压力。

8. 按照权利要求 7 的方法，特征在于从蜜胺过程释放的氨基甲酸盐流具有比所述脲反应器高 0-2 MPa 的压力。

制备脲的方法

本发明涉及制备脲的方法，其中在蜜胺的合成中释放并且基本上由氨气和二氧化碳组成的气流被用于脲的合成。

特别是在 GB-A-1309275 中说明了这种方法。最近，公开了一种脲的制备方法，其中在高压蜜胺法制备蜜胺中获得并且基本上由氨和二氧化碳组成的废气被用于脲的合成。在这种方法中，来自蜜胺生产设备的气/液分离器并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流被转移到常规高压脲生产设备的低压部分。在所述低压部分，源于蜜胺生产设备的氨和二氧化碳在一个另外的反应器中反应形成脲溶液。然后将所述脲溶液升压并转移到同一脲生产设备的高压部分。

脲可通过将氨和二氧化碳在一适合的压力(例如 12.5-35 兆帕(MPa))和适合的温度(例如 160-250℃)下送到一合成区来制备，其中首先按照下列反应形成氨基甲酸铵

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow H_2N-CO-ONH_4$$

然后按照下列平衡反应通过将氨基甲酸铵脱水而形成脲：

$$H_2N-CO-ONH_4 \leftrightarrow H_2N-CO-NH_2 + H_2O$$

这种转化进行的程度特别取决于温度及所用氨的过量程度。在该方法中，基本上由脲、水、氨基甲酸铵和未反应的氨组成的溶液作为反应产物获得。氨基甲酸铵和未反应的氨必须从所述溶液移除并且大多数情况下被送回到合成区。所述合成区可包括分别形成氨基甲酸铵和脲的区。但是这些区也可组合在一台装置中。

常规的高压脲设备被理解为：没有转变成脲的氨基甲酸铵的分解和常规过量的氨的去除在比合成反应器本身的压力低得多的压力下进行的脲设备。在常规的高压脲设备中，所述合成反应器通常在 180-210℃的温度和 18-30 MPa 的压力下操作。在常规的高压脲设备

中，未反应的反应剂在膨胀、溶解和冷凝后在 1.5-10 MPa 的压力下被送回以供脲合成。此外，在常规的高压脲设备情况下，氨和二氧化碳被直接送到脲反应器。在所述脲合成中 NH_3/CO_2 的摩尔比率(=N/C 比率)在常规的高压脲方法中为 3 到 5 之间。

GB-A-1309275 所述方法的缺点是需要一个另外的反应器，因为即使在高压蜜胺方法的情况下，源于蜜胺设备并基本上由氨和二氧化碳组成的气流的压力太低而不能直接在常规的高压脲设备上使用。此外，按照 GB-A-1309275 的方法需要一个另外的泵用于将低压产生的脲转移到高压部分。

本发明的目标是发现没有这些缺点的方法。

本申请人已经发现所述缺点可通过将源于高压蜜胺方法并且基本上由氨和二氧化碳组成的气流在实际与蜜胺反应器压力相等的压力下冷凝来消除，在该方法中形成了基本上无水的氨基甲酸铵，然后所述氨基甲酸铵被送到脲汽提设备的高压部分。

脲汽提设备被理解为是没有转变成脲的氨基甲酸铵的分解和常规过量的氨的去除大部分在基本上与合成反应器压力相同的压力下进行的脲设备。这种分解/去除任选伴随着汽提介质的加入在汽提塔中进行。在汽提处理中，二氧化碳和/或氨可在所述组分计量加入反应器前用作汽提介质。所述汽提在置于反应器下游的汽提塔中进行，其中源于脲反应器并且除了脲外还包含氨基甲酸铵、水、氨和二氧化碳的溶液随着热的送入而被汽提。这里也可使用热汽提。热汽提是指氨基甲酸铵被分解并且存在的氨和二氧化碳全部通过供热从脲溶液中去除。从汽提塔释放并且包含氨和二氧化碳的流出物经一个高压氨基甲酸盐冷凝器送回到反应器。所述反应器、汽提塔和高压氨基甲酸盐冷凝器构成了脲汽提设备的高压部分的最重要组件。在脲汽提设备中，合成反应器可在 160-220℃的温度和 12.5-17.5 MPa 的压力下操作。在汽提设备中，合成中的 N/C 比率是在 2.5 到 4 之间。

来自高压蜜胺过程的冷凝器的基本无水的氨基甲酸盐流被送到脲汽提设备的一个高压部分，可例如送到脲反应器、汽提塔、高压氨基甲酸盐冷凝器或送到这些装置之间的管线中。优选所述来自高压蜜胺过程的冷凝器的基本无水氨基甲酸盐被直接送到脲反应器。

所述冷凝可在一个基本上与蜜胺反应器相同的压力下操作的冷凝器中进行。优选所述冷凝器被设计成热交换器。这时，冷却剂被送入夹套而包括二氧化碳和氨的气流被送过管簇。也可以将所述气流送入夹套而将冷却剂送过管簇。因为在所述冷却器中的冷凝温度为100-230℃，所以，汽化锅炉给水可用作冷却剂，它具有冷凝热可有利地用于生产低压流(0.3-1.0 MPa)的另一个优点。如果在所述设备周围没有可供所述低压流的有益用途存在，冷却水当然也可被用作冷却剂。

使用来自高压蜜胺设备的氨基甲酸盐流的优点是获得了供脲汽提塔设备的基本无水氨基甲酸盐流，与从蜜胺设备获得含水氨基甲酸盐流的脲设备相比其基本无水的性质确保了效率的改善。通过将基本无水的氨基甲酸盐流直接送到脲反应器可获得另一个优点。

源于高压蜜胺设备的冷凝器的氨基甲酸盐流的压力在 5 到 80 MPa 之间、优选在 8 到 40 MPa 之间。具体地说，从蜜胺过程释放的氨基甲酸盐流具有比所述脲反应器高 0-10 MPa 的压力，更具体地说，比脲反应器的压力高 0-2 MPa。所述氨基甲酸盐流的温度在 100-230℃之间、优选在140-200℃之间。

脲合成

通过汽提方法制备脲的一种经常使用的实施方案说明于 European Chemical News, Urea Supplement of 17 January 1969, 17-20 页。在该方法中，在高压、高温的合成区形成的脲合成溶液通过随着供热而与气态二氧化碳逆流接触而在合成压力下汽提处理。在该方法中，大部分在所述溶液中存在的氨基甲酸铵分解成氨和二氧化碳。这些分解产物以气态从所述溶液中排出并与少量水蒸汽一

起移除，同时二氧化碳用于汽提。除了如该文献所述用二氧化碳进行这种汽提处理外，也可以通过热进行所述处理或用气态氨作为汽提气或用所述气体的混合物作为气体气进行所述处理。在汽提处理中获得的气体混合物大部分在高压氨基甲酸盐冷凝器中冷凝和吸附，之后在该处理中形成的氨基甲酸铵被送到形成脲的合成区。可以将所述合成在一个反应器或两个反应器中进行。用汽提介质进行脲合成溶液的汽提也可在一个以上汽提塔中进行。

所述高压氨基甲酸盐冷凝器可例如设计成如在 NL-A-8400839 中所述的所谓溢流式冷凝器。在这种情况下，待冷凝的气体混合物被送到管式交换器的夹套区并且稀的氨基甲酸盐溶液也被送入夹套区，溶液的热和释放的冷凝热借助于流过管中的介质例如水来移除，在该过程中介质被转变成低压流。所述溢流式冷凝器可水平安装或垂直安装。但是，在一种水平安装的溢流式冷凝器(一种所谓的 pool 冷凝器；参见例如 Nitrogen No. 222, 1996 年 7-8 月合刊, 29-31 页)中进行冷凝提供了特定的优点，因为与垂直安装的溢流式冷凝器相比，所述液体一般在冷凝器中具有更长的停留时间。结果形成了脲，其具有提高沸点的作用，从而使含脲氨基甲酸盐溶液和冷却剂之间的温度差变得更大，其结果可产生更好的传热。也可以如 NL-A-1000416 中所述，将冷凝区和合成区合并于一个装置中。在这种情况下，由二氧化碳和氨合成氨基甲酸铵和脲的过程在一个脲反应器中在 12.5-35 MPa 的压力下进行。所述脲反应器包括一个水平安装的冷凝区和一个热交换器(一个所谓的 pool 反应器；参见例如 Nitrogen No. 222, 1996 年 7-8 月合刊, 29-31 页)，其中氨和二氧化碳被送入所述反应器并且大部分在脲合成溶液中吸收。大部分由冷凝产生的热借助于热交换器移除。选择脲合成溶液在反应器中的停留时间从而使得制备的脲量为理论产量的至少 85％，然后将脲合成溶液加工处理成脲溶液或固体脲。

在汽提处理后，让经汽提的脲合成溶液降至低压并且进行蒸发，

将在该处理中获得的脲熔融物全部或部分地转移到蜜胺设备中。

蜜胺合成

蜜胺的制备优选以脲(优选熔融物形式)作为原料进行。氨和二氧化碳是按照下列反应式进行的蜜胺制备中的副产物：

$$6CO(NH_2)_2 \rightarrow C_3N_6H_6 + 6NH_3 + 3CO_2$$

所述制备可在没有催化剂的情况下在5到80 MPa的压力下进行。反应温度在300-500℃之间、优选在350-425℃之间。

一个适用于本发明的制备蜜胺的装置可包括例如一个蜜胺涤气器、一个反应器、任选与一个气-液分离器结合或者具有一个单独的气-液分离器、任选一个后反应器或置于所述反应器下游的老化器和一个产品冷却器/产品处理部分。置于蜜胺涤气器下游的是一个冷凝器，用于将来自蜜胺涤气器的气流转变成基本无水的氨基甲酸铵。

在本发明方法的一个实施方案中，由脲生产蜜胺在一个包括例如一个冷凝器、一个蜜胺涤气器、一个制备蜜胺的反应器、任选一个后反应器或老化器和一个产品冷却器的设备中进行。在这种情况下，脲熔融物在5-80 MPa、优选在8-40 MPa的压力和高于脲熔点的温度下从脲设备送到蜜胺涤气器中。为了在涤气器中提供另外的冷却，所述蜜胺涤气器可配有套管。所述蜜胺涤气器也可配有内冷却装置。在所述蜜胺涤气器中，液态脲与来自蜜胺反应器或来自置于反应器下游的单独分离器的反应气体接触。所述反应气体基本上由二氧化碳和氨组成，也包含一定量的蜜胺蒸汽。熔融态脲将蜜胺蒸汽涤除出所述废气并且携带所述蜜胺回到反应器中。

基本上由氨和二氧化碳组成的废气从蜜胺涤气器的顶部移除，为了能在脲制备中作为原料使用，其在冷凝器中转变成氨基甲酸铵并且返回到脲设备的高压部分，其中脲通过汽提方法制备。

所述氨基甲酸盐流的压力基本上等于蜜胺反应器的压力，在5-80 MPa之间，优选在8-40 MPa之间。更具体地说，所述压力比在脲反应器中的压力高0-10 MPa，更优选比在脲反应器中的压力高0-2 MPa。

所述氨基甲酸盐流的温度优选在140-200℃之间。

预热的脲从蜜胺涤气器移出并且与洗涤下的蜜胺一起借助于例如一个高压泵送到压力为5-80MPa、优选为8-40 MPa的反应器中。也可通过将蜜胺涤气器置于反应器上方而利用重力将脲熔融物转移到蜜胺反应器中。

在所述反应器中，熔融脲在5-80 MPa、优选8-40 MPa的压力下被加热到300-500℃的温度、优选约350-425℃的温度，在该条件下脲被转变成蜜胺、二氧化碳和氨。

氨量可计量送入到反应器中。所加的氨可用作例如冲洗剂用于防止反应器底部的堵塞或用于避免蜜胺缩合产物诸如蜜白胺、蜜勒胺和氰尿酰胺的形成或用于促进在反应器中的混合。送到反应器中的氨量为每摩尔脲0-10摩尔、优选使用0-5摩尔、特别优选使用每摩尔脲0-2摩尔氨。在反应中产生的二氧化碳和氨以及另外加入的氨在例如位于反应器顶部的分离部分收集，但是也可以在置于反应器下游的单独的分离器收集并且将气态物质与液态蜜胺分离。产生的气体混合物通入蜜胺涤气器以除去蜜胺蒸汽并且将脲熔融物预热。液态蜜胺从反应器移除并且在该实施方案中被例如转移到一个后反应器中，但是也可能直接转移到产物冷却器中。

如果使用了后反应器或老化器，则将液态蜜胺以每摩尔蜜胺0.01-10摩尔的氨、优选每摩尔蜜胺0.1-2摩尔的氨量与氨接触。在后反应器或在老化器中的接触时间为1分钟到10小时。后反应器或老化器的温度和压力几乎与将脲转变成蜜胺的反应器相同。将在后反应器或老化器中存在的液态蜜胺从后反应器或老化器移出并转移到产物冷却器。在产物冷却器中，通过将液态蜜胺与冷却剂接触将其冷却。优选选择氨、特别是液氨作为冷却剂。在该方法中，蜜胺被转变成粉末形式并且经产物冷却器的底部从冷却设备中移出。

在按照本发明的又一个实施方案中，蒸发步骤包括在反应器或可能后反应器和产物冷却器之间。在所述蒸发步骤中，液态蜜胺被转

变成气态蜜胺，在该处理中副产物诸如像蜜白胺保留在蒸发器中。这种方案的优点是在蜜胺中副产物的量得到了降低。这样，获得了非常高纯度的蜜胺。在蒸发过程中也可以计量加入另外的氨。按照该方法，气态蜜胺然后与氨在产物冷却器中冷却。

本发明将参照下列实施例更详细地说明。

实施例 1

将 53.6 公斤/小时的气流从蜜胺涤气器转移到一个冷凝器中。所述气流的压力为 8 兆帕，温度为 186℃。其组成如下：

50.3％(重量)氨，

49.3％(重量)二氧化碳，

0.2％(重量)水，

0.2％(重量)脲。

在冷凝器中的压力基本上维持在 8 兆帕并且温度被降低。在 144℃的温度时，所述气流几乎被完全冷凝。产生的液态混合物通过一个泵转移到脲合成的高压部分。

实施例 2：

将 60 公斤/小时的气流从蜜胺涤气器转移到一个冷凝器。所述气流的压力为 15 兆帕，温度为 202℃。其组成如下：

50.3％(重量)氨，

49.2％(重量)二氧化碳，

0.3％(重量)水，

0.2％(重量)脲。

在冷凝器中的压力实际维持在 15 兆帕并且温度被降低。在 166℃的温度时，所述气流几乎被完全冷凝。产生的液态混合物直接转移到脲合成的高压部分并且从那里送到高压氨基甲酸盐冷凝器的进口。

实施例 3：

将 51.2 公斤/小时的气流从蜜胺涤气器转移到一个冷凝器中。所

述气流的压力为 20 兆帕，温度为 207℃。其组成如下：

50.4％(重量)氨，

49.2％(重量)二氧化碳，

0.2％(重量)水，

0.2％(重量)脲。

在冷凝器中的压力基本上维持在 20 兆帕并且温度被降低。在 175℃的温度时，所述气流几乎被完全冷凝，同时产生 0.3 兆帕的蒸汽。产生的液态混合物直接转移到脲合成的高压部分并且从那里送到脲反应器的进料管线。