[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C23C 8/12
C23F 11/02
C23F 11/18 C07C273/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101789.8

[45]授权公告日 1998 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1040463C

[22]申请日 92.3.16 [24]颁证日 98.6.13
[21]申请号 92101789.8
[30]优先权
[32]91.3.18 [33]IT[31]91 A 000715
[73]专利权人 尤雷·卡萨尔有限公司
地址 瑞士卢加诺
[72]发明人 文森佐·拉格纳
[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 王宪模
[56]参考文献
CN1018271A 1988. 5.11 C23F11/02
EPA0096151 1983.12.21 C23C8/18
审查员 46 07

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有金属表面的尿素合成和处理设备的纯化方法

[57]摘要

一种用于具有不锈钢和钛金属表面的尿素合成和处理设备的钝化方法，包括按计量的数量向该设备中供入气体含氧钝化剂，供入的气体钝化剂及做为第二钝化剂的臭氧分别占供入设备的二氧化碳体积的 0.05～0.3%和 0.01～0.1%，以便在不降低尿素生产率和不产生爆炸危险的条件下防止设备受到腐蚀。

权 利 要 求 书

1.一种用于具有不锈钢和钛金属表面的尿素合成和处理设备的钝化方法，该设备包括尿素合成反应塔、浓缩设备、氨基甲酸铵分解及冷凝设备，该方法包括按计量的数量向上述设备中供入气体含氧钝化剂的步骤，该方法特征在于上述气体钝化剂的含氧量占供入设备的二氧化碳体积的 0.05~0.3 % 以及供入设备的做为第二钝化剂的臭氧占上述二氧化碳体积的 0.01~0.1%。

2.按照权利要求 1 的方法，特征在于所述气体钝化剂是空气。

3.按照权利要求 1 的方法，特征在于所述气体钝化剂及臭氧是配入二氧化碳中的。

4.按照权利要求 1 的方法，特征在于包括以计量的数量将选自下列一组的化合物之一供入设备中，这些化合物是双氧水，碱金属过氧化物，碱性心牌黄麻过氧化物，碱金属过硫酸盐或碱金属过硼酸盐、有机过氧化物及醋酸。

5.按照权利要求 4 的方法，特征在于所述气体钝化剂的含氧量占二氧化碳体积的 0.01~0.05%。

说　明　书

具有金属表面的尿素合成和处理设备的钝化方法

本发明涉及到具有金属表面的尿素合成和处理设备的钝化方法，一般地说涉及到这样一类化工设备表面的钝化，此类设备中存在和形成有腐蚀性化合物，特别是有关的环境的状态（温度和压力）还加剧上述腐蚀作用。

更具体地说，本发明涉及一种用于化工设备中暴露于高腐蚀性化合物的强烈作用下，而且还处在温度和压力条件比环境条件更为苛刻情况下的金属装置的钝化方法。

在与大工业有关的一个实施例中，本发明是指一种用于尿素合成及处理的金属设备的钝化方法。

不影响本发明的一般性，而仅仅是作为最感兴趣的和直接的一个参考例，在由反应物 NH_3 和 CO_2 的合成进行尿素工业生产的工厂中，再加上所形成的各种各样的化合物（尿素除外），它们都是高腐蚀性的，例如或多或少被浓缩的氨基甲酸铵、碳酸铵、尿素本身以及其他种类离子的水溶液腐蚀。

与上述化合物接触的设备的各种各样零部件的金属表面受到化学侵蚀，影响到金属表面的完整性和效能。

众所周知，尿素的合成是在高温（平均 180 ~ 215 ℃）和高压（平均 13 ~ 40MPa）下进行的。从尿素合成工段的下游来看，存在着尚没有转变为尿素的例如氨基甲酸铵之类尿素合成副产品

的许多分解阶段，这种氨基甲酸铵经过加热被分解为 NH_3 和 CO_2 并从合成元素中分离出来，作为气态 NH_3 和 CO_2，它们在相继的冷凝段上冷凝成氨基甲酸铵和/或碳酸铵的水溶液，这一水溶液在合成工段循环，同时尿素在连续冷凝段上浓缩，在减小压力下达到最终真空浓缩阶段，由此，获得实质上纯净的熔化的尿素，然后再送到使用各种技术来实施最终处理的阶段。

对用于上面指出的这些个阶段的设备的钝化提出了各种方法，因为这些设备受到了在其中处理的腐蚀性化合物的侵蚀。例如比利时专利 625,397 号描述了在 180 ℃和 27MPa 下以氧作为钝化剂用于含 19 % Cr 和 14 % Ni 的不锈钢尿素合成反应塔表面；通常氧被其他的钝化剂所置换，例如由双氧水和碱金属过氧化物或碱土金属过氧化物。在欧洲专利的 0096151 号中描述汽提塔用的钝化方法，这里从尿素合成反应塔来的流出物在高温和高压下（ 12MPa 和 24MPa 之间下）处理成带有 NH_3 或 CO_2 的下降的薄膜逆流；对于从这些汽提塔中至少一个的底部引入的由含氧气体组成的第一钝化剂，还添加了作为第二钝化剂的一种液体，它从此汽提塔的上部引入，选自双氧水（过氧化氢）、碱金属的过硫酸盐或过硼酸盐、过醋酸以及有机的过氧化物。

氧可以作为纯氧或与空气混合或与双氧水混合而引入相应设备中。

气体形态的氧在被压缩之前通过把它注入到 CO_2 中而引入，或者注入到进入合成区的氨中而引入，或者作为双氧水从待保护之设备的入口上游处注入到各种液体流中。

正如以前所指出的，采用双氧水的钝化方法在任何情况下都

需要同时注入气态氧（或是空气或纯氧）。

上述钝化方法被用来保护金属材料免受腐蚀，这种金属材料则通常是用在生产尿素的工厂中（各种类型的不锈钢、钛等等）。

除了上述的钝化剂之外，还提出其他一些（举例来说，有DE－A－1800755号中所提出的），例如可溶性亚硝酸铵、可溶性亚硝酸钠以及其他还未以工业规模使用过的物质。

现在普遍用来钝化在化工厂各阶段中与溶液和蒸汽接触的金属表面的技术，是把注入到CO_2中的空气和氧气送到合成反应塔中；在一些情况下，除了这种注入形式之外，还把双氧水引入被钝化的设备的液流上游。

被注入到CO_2中的氧含量其浓度在0.2％和0.8％体积之间，而这会造成如下所指出的几点困难：

1.以空气形式注入的氧会以氮富集反应器中，这显然会使合成区为惰性气体所富集，从而便形成这样一种气相，其结果将降低反应塔中尿素的产率。

2.对于氨的生成而言因为CO_2来自合成气体的脱碳工段，它就会以这样的比例含有H_2、N_2、CO、CH_4，在此种比例下这些气体与氧在一起便会产生爆炸性混合物。

业已知道，为了避开爆炸区域，注入到CO_2中氧的量必须低于0.2％（体积），但是在这些条件下已然看到，金属表面上的保护作用大大降低，而使金属表面遭受到存在于设备中各种各样零件上的液体物质和气体物质两者的腐蚀作用。

本发明的目的在于提供一种钝化方法，它能消除现有工艺技术的缺点同时允许克服一方面必须要有大量的氧来适合于所要求

的钝化目的，另一方面需要避免爆炸的危险这两种相对立的局面。

为了实现上述目的，本发明提出了一种用于具有不锈钢和钛金属表面的尿素合成和处理设备，包括尿素合成反应塔、浓缩设备、氨基甲酸铵分解及冷凝设备的钝化方法，该方法包括按计量的数量向上述设备中供入气体含氧钝化剂的步骤，该方法特征在于上述气体钝化剂的含氧量占供入设备的二氧化碳体积的0.05~0.3 %以及供入设备的做为第二钝化剂的臭氧占上述二氧化碳体积的0.01~0.1 %。

已出人意料地发现，在钝化用空气中增加少量的臭氧（O_3），可使氧含量减少到0.3 %体积以下而不影响设备的钝化。

空气和O_3的最佳协同氧化作用特别可以获得下列各优点：

1.尿素合成反应塔中的惰性气体的显著减少，其优点是尿素产率的提高。

2.反应塔中气相减少，从而增加了液相的体积同时也增加了它的滞留时间。

3.避免了爆炸性区域，因为O_2不会与相应设备中各阶段中存在的H_2、CO、CH_4形成爆炸性混合物。

本发明的优点是肯定的而且是非常显著的，这是因为O_3生产是以经过充分实验的通常方法完成的，正如最为通常的从排入到大气中的惰性气体中未消除O_3的方法那样，这里，环境保护法是禁止把O_3释放到大气中去的，因而O_3的生产及它的消除乃是众所周知的技术。

如上所述，CO_2中O_2的含量允许在0.05 %与0.3 %（体积）

之间变化．同时O_3的含量允许在0.01％和0.1％（体积）之间变化．当从下列一组化合物选取出的一种化合物与O_2和O_3同时存在时，氧含量可以减少到低于0.05％（体积），例如在0.01％和0.05％（体积）之间，这样一组化合物是双氧水（H_2O_2），碱金属过氧化物，碱性心牌黄麻过氧化物，碱金属过硫酸盐或碱金属过硼酸盐，有机过氧化物及醋酸，而从这组化合物中所选出的第三种化合物则最好是双氧水（H_2O_2）。

本发明的另一个优点是，O_3的浓度可保持很高的水平而不会有爆炸的危险，同时会显著地提高钝化效果，从由氨合成气体之脱碳设备获得之CO_2中减少氢气（H_2）的含量（以及CO、N_2与CH_4的含量），而这最好是使待再生的CO_2在进入待再生阶段之前，使富含CO_2的溶液通过一附加的预闪蒸处理。

上述的预闪蒸可以简单地在约0.3MPa绝对大气压力下进行。

例子

下面一些例子的意图是打算对照比较被送到合成反应塔的CO_2的成分和被排出到大气中的惰性气体的成分，既根据现有技术也根据本发明。

以产量为1000吨/日的(t/d)尿素工厂为例：CO_2的成分

对照例1

现有技术

合成中所需要的CO_2的量及增加空气后的成分表示如下：

CO_2	15610标准立方米/小时	94.93%体积
N_2	491标准立方米/小时	2.98％体积

H_2	164 标准立方米/小时	1.00 ℃体积
O_2	98 标准立方米/小时	0.60 % 体积
CO	痕量标准立方米/小时	痕量 体积
CH_4	80 标准立方米/小时	0.49 % 体积
总计	16443 标准立方米/小时	100.00 % 体积

例 2.发明

合成中所需要的CO_2的量及添加了用O_3增富的空气后的成分表示如下：

CO_2	15610 标准立方米/小时	96.77%体积
N_2	245 标准立方米/小时	1.52 % 体积
H_2	164 标准立方米/小时	1.02%体积
O_2	29 标准立方米/小时	0.18 % 体积
O_3	3 标准立方米/小时	0.02%体积
CO	痕量标准立方米/小时	痕量 体积
CH_4	80 标准立方米/小时	0.49 % 体积
总计	16131 标准立方米/小时	100.00 % 体积

可以看到，把本发明与现有技术所需要的氧值相比较，氧的量已显著减少了，同时由于添加了臭氧（ O_3），钝化效果是相当高的。

在以上两种情况下排出到大气中的惰性气体的成分：

例 3

已知技术

N_2	491 标准立方米/小时	58.9 % 体积
H_2	164 标准立方米/小时	19.7%体积
O_2	98 标准立方米/小时	11.8 % 体积
O_3	–	–
CO	痕量标准立方米/小时	–
CH_4	80 标准立方米/小时	9.6 % 体积
833 标准立方米/小时		100.0%体积

发明

N_2	245 标准立方米/小时	47.0 % 体积
H_2	164 标准立方米/小时	31.5%体积
O_2	29 标准立方米/小时	5.5 % 体积
O_3	3 标准立方米/小时	0.6 % 体积
CO	痕量	–
CH_4	80 标准立方米/小时	15.4 % 体积
	521 标准立方米/小时	100.0 % 体积

两种混合物的爆炸区域可由通常的方法容易地计算出来，同时将看到按照本发明，它在例 3 中的混合物是在爆炸界限以外。

本发明以尿素为例作了细致的描述，就有关的侵蚀现象而论，这是最困难的情形同时也颇具代表性。自然，本发明可用于绝大多数类似情形，而更具体地说可用于各种这样的化学过程，其中正如尿素情形，必须用氧（空气）加或不加过氧化物来进行钝化，现在，依据本发明，用添加 O_3 而最协调地改进了钝化。因此，采用这样一些过程是在本发明的范围与精神之内。