

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C273/04

B01J 12/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97115378.7

[45]授权公告日 2001年3月28日

[11]授权公告号 CN 1063743C

[22]申请日 1997.7.31 [24]颁证日 2000.12.8

[21]申请号 97115378.7

[30]优先权

[32]1996.8.1 [33]EP [31]96202170.5

[73]专利权人 乌里阿·卡萨勒有限公司

地址 瑞士卢加诺比索

[72]发明人 G·帕加尼

[56]参考文献

EP0624571 1994.11.17 C07C273/04

审查员 朱宝华

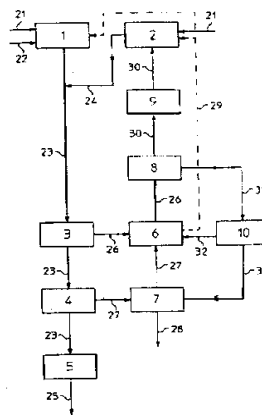
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 全菁

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 高转化率低能耗的制脲方法与装置

[57]摘要

一种制脲方法,该方法中基本纯净的氨和二氧化碳在第一反应区反应,在此生成的反应混合物送至脲回收工段。在该回收工段得到氨基甲酸盐稀溶液,然后将此溶液汽提并回收蒸汽,经冷凝后送入第二反应区。本方法达到很高转化率 而且还降低能耗和运行费用。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 包含下列步骤的制脲方法:

- 在第一反应区进行氨和二氧化碳之间的反应, 生成包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物;
- 将上述混合物送至脲回收工段;
- 在上述回收工段中将上述氨基甲酸盐和游离氨水溶液与脲分离; 其特征在于包括以下附加步骤:
 - 将脲回收工段中得到的至少一部分上述氨基甲酸盐和游离氨水溶液进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理, 得到包含氨和二氧化碳的气相物流和包含残余氨基甲酸盐水溶液的液流;
 - 将上述包含氨和二氧化碳的气相物流进行至少部分冷凝, 获得浓缩氨基甲酸盐水溶液物流;
 - 将至少一部分上述浓缩氨基甲酸盐供入第二反应区;
 - 在上述第二反应区进行氨和二氧化碳之间的反应, 获得包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于氨基甲酸盐的部分分解和游离氨水溶液的部分分离处理过程是在与第二反应区的压力相当的压力下进行的。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征还在于还包括下列步骤:

- 将来自氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理过程的包含残余氨基甲酸盐水溶液的物流送至上述脲回收工段。

4. 根据权利要求1的方法, 其特征还在于将在第二反应区中得到的反应混合物送至上述脲回收工段。

5. 制脲装置, 包括:

- 一个第一脲合成反应器 (1);
- 一个来自上述第一脲合成反应器 (1) 的包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物的回收工段 (3, 4, 6, 7), 该工段将脲从上述氨基甲酸盐和游离氨水溶液中分离出来;

其特征还在于它包括:

- 一个第二脲合成反应器 (2) ;

- 一个汽提单元 (8) , 该单元将来自脲回收工段 (3 , 4 , 6 , 7) 的至少一部分所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理, 以获得包含氨和二氧化碳的气相物流和包含残余氨基甲酸盐水溶液的液流;

- 将来自上述汽提单元 (8) 的蒸汽进行至少部分冷凝, 获得浓缩氨基甲酸盐水溶液物流的装置 (9) ;

- 将至少一部分上述浓缩氨基甲酸盐供入第二脲合成反应器 (2) 的装置 (30) .

6. 根据权利要求 5 的装置, 其特征在于还包括:

- 将来自上述汽提单元 (8) 的包含残余氨基甲酸盐水溶液的上述物流供入上述回收工段 (3 , 4 , 6 , 7) 的装置 (31) .

7. 根据权利要求 5 的装置, 其特征在于还包括:

- 将来自上述第二合成反应器 (2) 的包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物供入上述脲回收工段 (3 , 4 , 6 , 7) 的装置 (24) .

说 明 书

高转化率低能耗的制脲方法与装置

本发明总的方面涉及一种制脲方法。

具体而言本发明涉及一种包括以下步骤的制脲方法。

- 在第一反应区使氨与二氧化碳反应制得包含脲，氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物；

- 将上述混合物送入脲回收工段；

- 在上述回收工段中将上述氨基甲酸盐和游离氨水溶液与脲分离。

本发明还涉及一种实施上述方法的装置和一种将现有脲合成装置改造为本发明装置的方法。

众所周知，在制脲领域一方面对更大生产能力和操作弹性的装置的需求日益增多，另一方又要求不断减少投资额和运行费用，特别是能耗。

为此，在本领域已建议和采用了一系列制脲方法，这些方法基本上都是在反应区供入氨（ NH_3 ）和二氧化碳（ CO_2 ）进行转化反应，然后回收包含于离开反应区的脲溶液中的未反应物料，特别是氨、二氧化碳和稀的氨基甲酸盐水溶液到反应区中。

这种方法包括在反应区下游的从脲溶液中把要回收的未反应物料分离出来的脲回收工段。

已被采用的另一类制脲方法基本上都是在相互平行安装的两个反应区中在不同转化率下进行转化反应，如欧洲专利申请 EP - A - 0479103 所述。

在此情形中，未反应物料全都循环到某一个反应区中。

如果一方面这种循环允许有价值的物料如氨和二氧化碳几乎完全回收利用，那么另一方面也就涉及向反应器中送入大量的水（ H_2O ），而水对二氧化碳转化为脲的总产率是有害的，该产率一般只有 55 % 到 62 % 之间。

因此，本发明所面临的技术问题是提出一种可以达到高转化率而技

术上又易于实现且能耗和运行费用又低的制脲方法并使之可行。

根据本发明，这一问题是通过前述类型的方法解决的，其特征在于包括以下附加步骤：

- 将脲回收工段得到的所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液的至少一部分进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理以获得含氨和二氧化碳的气相物流和含有残余氨基甲酸盐的水溶液物流；

- 将所述含氨和二氧化碳的气相物流进行至少部分冷凝以获得浓缩氨基甲酸盐水溶液物流；

- 将至少部分所述浓缩氨基甲酸盐供入第二反应区；

- 在所述第二反应区中进行氨和二氧化碳之间的反应以获得包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物。

在下文及随后的权利要求书中，“浓缩”氨基甲酸盐水溶液这一术语是指含水量很低（仅几个百分点）的氨基甲酸盐溶液。

根据本发明，至少一部分离开脲回收工段的氨基甲酸盐和游离氨水溶液有利地进行部分分解处理，从含残余氨基甲酸盐的富水溶液中分离出未反应的氨和二氧化碳。

这样，待循环的未反应物料含水量非常低，从而有可能显著地限制供入反应区的水，确保高转化率。

有利的是，这些未反应物料循环进入第二反应区，在其中进行氨与二氧化碳之间的反应。

由于存在进料为基本纯净的试剂的第一反应区和进料为含水量很低的氨基甲酸盐浓缩液的第二反应区，从而有可能获得更高的总转化率。

为了达到氨基甲酸盐的高度分解和水溶液中游离氨的高度分离，部分分解和分离处理最好在一定压力下进行，此压力基本上相当于第二反应区的压力。

为了改善和促进脲回收工段中未反应物料的冷凝和分离，来自氨基甲酸盐部分分解和游离氨部分分离处理的含残余氨基甲酸盐水溶液的物流有利地供入所述脲回收工段。

根据本发明的另一方面，上面所提出的技术问题通过一个专为实施上述制脲方法而设计的装置来解决，该装置包括：

- 第一脲合成反应器;

- 来自所述第一脲合成反应器的包含脲, 氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物的回收工段, 该工段将脲从所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液中分离出来;

该装置的特征在于还包括:

- 第二脲合成反应器;

- 对脲回收工段得到的至少一部分所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理以获得含有氨和二氧化碳的气相物流和含有残余氨基甲酸盐的水溶液物流的汽提单元;

- 将来自上述汽提单元的蒸汽至少部分冷凝以得到浓缩氨基甲酸盐水溶液物流的装置;

- 将至少一部分上述浓缩氨基甲酸盐供入第二脲合成反应器的装置。

根据本发明, 用来实施本发明制脲方法的装置可以是全新的, 也可以是对现有生产装置进行改造以便提高其生产能力, 同时在能耗方面得以改善的装置。

所以, 本发明提供了一种改造包括以下部分的一类制脲装置的方法:

- 第一脲合成反应器;

- 来自上述第一脲合成反应器的包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物的回收工段, 该工段将脲从所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液中分离出来;

该方法的特征在于包括以下步骤:

- 提供第二脲合成反应器;

- 提供对脲回收工段得到的至少一部分所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理以得到含有氨和二氧化碳的气相物流和含有残余氨基甲酸盐的水溶液物流的汽提单元;

- 提供将来自上述汽提单元的蒸汽至少部分冷凝以获得浓缩氨基甲酸盐水溶液物流的装置;

- 提供将至少一部分上述浓缩氨基甲酸盐供入第二脲合成反应器的装置。

本发明的其它特征和优点将通过非限制性实施例并结合附图在下面所给出的其实施方案的详细说明中予以阐述。

图 1 是根据本发明的制脲方法的框图。

图 1 中的方框 1 和 2 表示合成脲的高压反应区。

反应区 1 的典型操作条件是：

- 进料的 NH_3/CO_2 摩尔比： 3.6；
- 进料的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 摩尔比： 0；
- CO_2 变成脲的转化率： 75 %；
- 压力： 240 巴(bar a)；
- 温度： 195 $^{\circ}\text{C}$ 。

反应区 1 有利的是单程型，而进料是分别包含基本纯净的氨和二氧化碳的气流 21 和 22。

下文中术语“单程”型反应区的意思是反应区中基本没有未反应试剂的循环，特别是氨基甲酸盐水溶液。

优选地，在进入反应区 1 之前气流 21 和 22 通过一个釜式预冷凝器（未示出），以便除去过量的热并产生 6 - 9 巴压力的蒸汽。

反应区 2 的典型操作条件是：

- 进料 NH_3/CO_2 摩尔比： 3.2；
- 进料 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 摩尔比： 0.1；
- CO_2 变成脲的转化率： 72 %；
- 压力： 150 巴；
- 温度： 190 $^{\circ}\text{C}$ 。

有利的是，反应区 2 的进料是分别包含基本纯净的氨和浓缩氨基甲酸盐水溶液的气流 21 和 30。

如图所示，反应区 1 和 2 平行运行。

在此例中，在第一反应区 1 中进行总反应的约 75 %，而在第二反应区 2 中进行约 25 %。

方框 5 和 9 分别表示脲造粒工段和高压冷凝单元。

冷凝单元 9 优选釜式结构以便除去过量的热并产生 5 - 6 巴压力的蒸汽，它的操作压力条件与反应区 2 相同。

脲回收工段通常由方框 3、4、6 和 7 表示。具体而言，方框 3 和 4 表示一个蒸馏单元，而方框 6 和 7 表示一个冷凝单元。

方框 4 也表示脲加工单元，其中所得到的溶液脲含量达 99.7%。

方框 7 也表示废水处理单元，该单元净化制脲方法的排放水。

一般地，方框 3 和 6 在中压（约 18 巴）下运行，而方框 4 和 7 在低压（约 3 巴）下运行。

在本方法的另外一个实施方案中，方框 6 还包括一个氨分离塔，该塔获得基本纯净的液氨，除了气流 21 外，此液氨也送到反应区 1 和 2 中，如图 1 中物流线 29 所示。

根据本发明，方框 8 表示一个高压分解单元，有利的是其运行的压力条件与反应区 2 相同。

此分解单元 8 通常包括一个汽提装置。

物流线 23 和 24 分别表示来自方框 1 和 2 的反应混合物液流，它们包含脲和未反应物料，特别是氨基甲酸盐和游离氨水溶液。

物流线 24 与物流线 23 合并后通过方框 3 和 4 所示的脲回收工段中的蒸馏单元，在这里氨基甲酸盐分解并与游离氨一起从脲溶液中分离出来。

通常，经过方框 3 之后，液流 23 中的脲含量为 70 - 72%，而经过方框 4 之后脲含量约为 99%。

物流线 26 和 27 分别表示在方框 3 和 4 中得到的包含氨和二氧化碳的气相物流。

物流 27 通过方框 7 所示的冷凝单元，在这里气相氨和二氧化碳被冷凝得到氨基甲酸盐水溶液物流，并且送至冷凝单元 6，在这里促进气流 26 的冷凝。

类似地，物流 26 通过方框 6 所示的冷凝单元，在此处气相氨和二氧化碳被冷凝得到含水量很高的氨基甲酸盐和游离氨的水溶液物流，并送至分解单元 8，在分解单元 8 中有利地进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理。

在方框 7 的冷凝单元中得到的水溶液中所含的部分水在仍由方框 7 所示的处理单元中进行进一步处理并除去几乎所有痕量的氨和脲。从方框 7 分离出废水流 28，此水流从本制脲方法排放。

来自方框 4 的脲溶液物流 23 通过方框 5 所示的造粒工段，物流 23 在此转化为最终产品并经物流线 25 离开本制脲方法。

在方框 8 的出料中物流线 30 和 31 分别表示包含氨和二氧化碳的气相物流和包含脲和残余氨基甲酸盐水溶液的液流。

富含氨和二氧化碳而含水量很低（仅几个百分点）的气流 30 通过方框 6 所示的冷凝单元，在此处氨和二氧化碳被冷凝，得到浓缩氨基甲酸盐水溶液物流，并经物流线 30 循环至反应区 2。

在图 1 的实施例中，所有从回收工段的脲中分离出来的氨基甲酸盐水溶液都进入方框 8 进行分解处理。不过，只将部分来自脲回收工段的氨基甲酸盐水溶液送入方框 8 也已获得满意结果。例如，可以将上述氨基甲酸盐水溶液的 50% 到 90% 送入方框 8。

根据本发明的方法，氨和二氧化碳之间的反应在第一反应区 1 中进行，得到包含脲、氨基甲酸盐水溶液和游离氨水溶液的反应混合物，将其送至脲回收工段（方框 3、4、6、7），将脲从氨基甲酸盐水溶液和游离氨水溶液（物流线 26）中分离出来。

有利的是，根据本发明的其它工艺步骤，物流 26 的至少一部分进入方框 8 进一步进行部分分解处理，得到包含氨和二氧化碳的气相物流 30 和包含残余氨基甲酸盐水溶液的液流 31。然后物流 30 在方框 9 中至少进行部分冷凝得到浓缩氨基甲酸盐水溶液物流，其经物流线 30 循环进入第二反应区 2。

供入方框 2 的浓缩氨基甲酸盐水溶液物流 30 一般还含有游离氨。

在这种方式下运行可能第一反应区 1 和第二反应区 2 都获得高转化率，因为未反应的试剂是在几乎不含水的情况下循环进入第二反应区。

根据本发明的制脲方法，二氧化碳转化为脲的总转化率可达 70% 到 76%，显著高于现有方法所能达到的水平。

此外，这一高转化率和基本没有水循环到反应区 2 也使得需要从脲

溶液中分离出来的物料流更少，从而增加回收工段中蒸馏单元 3 和 4 的效能。

根据本发明，富水液流 31 有利地循环进入脲回收工段以促进在蒸馏单元 3 和 4 中分离的未反应物质的冷凝和回收。

优选地，物流线 31 通过方框 10 表示的蒸馏单元，残余氨基甲酸盐在此进一步得到分解以便获得供入方框 7 的富水溶液。

从方框 10 还分离出包含残余氨和二氧化碳的贫水气流 32，该气流供入脲回收工段中方框 6 表示的冷凝单元。

这样形成了工艺水的单独循环回路，该工艺水有利地促进氨和二氧化碳气体在冷凝单元 6 和 7 中冷凝而不必循环至反应区 1 或 2，从而不对氨和二氧化碳之间的反应产生不利影响。

额外的蒸馏单元（未示出）可以安装在方框 10 和 7 之间，以便进一步分解来自方框 10 的富含水的物流 31。

在此情形中，包含残余氨和二氧化碳的贫水气流供入方框 7 所示的冷凝单元，而富水的溶液供入也由方框 7 表示的废水处理单元。

优选地，蒸馏单元 10 和额外的蒸馏单元分别在中压和低压下运行。

脲回收工段还可以包括一个额外的低压（大约 1 - 2 巴）蒸馏和冷凝单元（未示出），分别安装于方框 4 和 7 的下游。

现在来参考专门设计来实施本发明方法的制脲装置。

此制脲装置有利地包括方框 1 和 2 所示的两个脲合成反应器，方框 3、4、6 和 7 所示的一个脲回收工段，方框 8 所示的一个汽提单元和将来自汽提单元的蒸汽冷凝并循环到反应器 2 的相应装置（方框 9，物流线 30）。

由图可知，该装置有利地包括将来自汽提单元的包含残留氨基甲酸盐水溶液的物流供入回收工段的装置。

优选地，方框 10 表示的蒸馏单元安装在汽提单元和回收工段之间。

此外，该装置还包括将第二反应器出来的包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物供入脲回收工段的装置（物流线 24）。

设计用来实施根据本发明的制脲方法的生产装置可以是一套新装置，或可是现有装置经过改造后形成的装置。

所以，这一改造过程按如下步骤进行：

- 提供一个第二脲合成反应器（方框 2）；
- 提供一个汽提单元（方框 8），该单元将脲回收工段（方框 3、4、6 和 7）中得到的所述氨基甲酸盐和游离氨水溶液（物流线 26）的至少一部分进行氨基甲酸盐的部分分解和游离氨的部分分离处理以得到包含氨和二氧化碳的气相物流和包含残余氨基甲酸盐水溶液的液流（分别是物流线 30 和 31）；

- 提供将离开所述汽提单元（方框 8）的蒸汽至少进行部分冷凝以获得浓缩氨基甲酸盐水溶液物流的装置（方框 9）；

- 提供将至少一部分上述浓缩氨基甲酸盐供入第二脲合成反应器（方框 2）的装置（物流线 30）。

有利的是，改造现有装置的方法还包括以下步骤：

- 提供将来自所述汽提单元（方框 8）的包含残余氨基甲酸盐水溶液的所述物流供入所述回收工段（方框 3、4、6 和 7）的装置（物流线 31）。

根据本发明的另一个实施方案，改造方法包括下列步骤：

- 提供将离开第二合成反应器（方框 2）的包含脲、氨基甲酸盐和游离氨水溶液的反应混合物送入所述脲回收工段（方框 3、4、6 和 7）的装置（物流线 24）。

由于采用本发明的改造方法，不但可以显著提高现有脲合成反应器的转化率，还可提高其生产能力。

事实上，在现有反应器中可以供入更大的试剂流量而不会引起超负荷，脲回收工段的蒸馏单元也是如此。

另外，附加的合成反应器 - 几乎所有未反应的物料都循环至此 - 也可以在高转化率下运行，因为只有可以忽略不计的少量水供入该反应器。

由于转化率高，使得现有回收工段可以很便利地直接回收第二反应器所产生的脲而不会导致蒸馏单元超负荷。

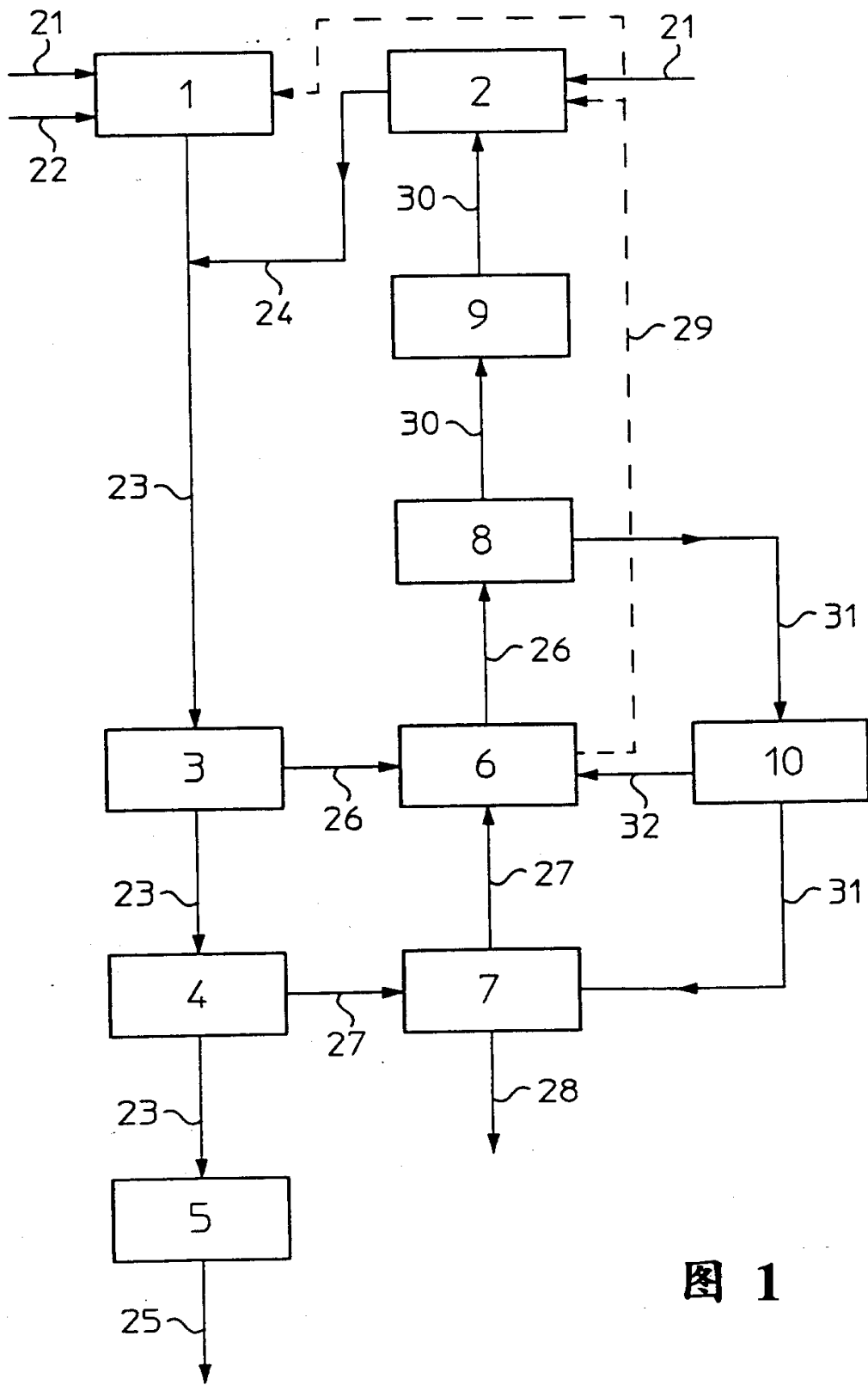


图 1