



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 00951 A

CN 85 1 00951 A

[43] 公开日 1987年1月10日

[21] 申请号 85 1 00951

[22] 申请日 85.4.1

[71] 申请人 乌尼范公司

地址 荷兰乌泰勒支

[72] 发明人 乔克斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 陶令福

[54] 发明名称 制备尿素的工艺

[57] 摘要

由氨和二氧化碳制备尿素的工艺过程,其特征是:将需浓缩的尿素溶液送入管壳式热交换器的管内,来自第二分解级的气体混合物由相对于需浓缩尿素溶液入口的另一端引入热交换器管际空间,将氨和二氧化碳水溶液加入位于气体混合物入口与需浓缩尿素溶液入口之间的上述管际空间,冷凝液在引入尿素溶液于管中的那一端自管际空间排出。

1. 制备尿素的工艺过程其中

△ 在合成区，于125—350巴压力及相应的温度下，由二氧化碳和过量的氨生成一含有氨基甲酸盐及游离氨的尿素合成溶液；

△ 在第一分解级，于合成或较低压力下，藉加热以分解一部分氨基甲酸盐，此过程中所产生的气相于第一冷凝区中冷凝之；

△ 在第二分解级，于4—40巴的压力下，藉加热使更多部分尚存的氨基甲酸盐分解并将生成的气相分离出；

△ 更进一步，将余下的氨基甲酸盐以含有氨和二氧化碳的气体混合物形态除去，并将此气体混合物加工成氨和二氧化碳的水溶液；

△ 以及将余留的含尿素溶液加工成浓尿素溶液；

其特征在于将需浓缩的尿素溶液送入管壳式热交换器的管中，来自第二分解级的气体混合物由相对于需浓缩尿素溶液入口的另一端引入热交换器管际空间，将氨和二氧化碳水溶液加入位于气体混合物入口与需浓缩尿素溶液入口之间的上述管际空间，冷凝液在引入尿素溶液于管中的那一端自管际空间排出。

2 依照权利要求1的工艺过程，其特征为溶于水氨和二氧化碳溶液于一适当位置引入热交换器的管际空间，该处管际空间的温度基本上相当于 $Q-t$ 图中在无稀氨基甲酸盐时气体混合物的冷凝线和有稀氨基甲酸盐存在时气体混合物冷凝线的交点的温度， Q 为从管际空间传入管内的热量， t 为管际空间的温度。

3 依照权利要求1或2，其特征在于要冷凝的气体混合物在引

入热交换器的管际空间时其露点在110与160℃之间。

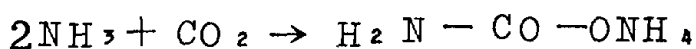
4. 制备尿素的方法，实质上如以附图和例子所描述及阐明的。

5. 应用一或更多的前述权利要求制备浓缩尿素溶液及固体尿素。

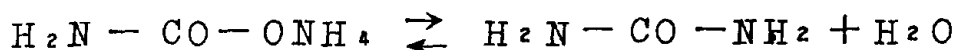
制备尿素的工艺

本发明涉及由氨和二氧化碳制备尿素的工艺。

如将氨和二氧化碳送入在适宜压力（例如 125—350 大气压）和适宜温度（例如 170—250℃）的合成区内，首先按照反应生成氨基甲酸铵：



随后，所产生的氨基甲酸铵依照反应脱水生成尿素：



转化成尿素的程度，除了别的因素外还依随温度和采用氨的过量程度而定。在此过程中产生的反应产物是基本上由尿素，水，氨基甲酸铵以及未化合的氨所组成的溶液。氨基甲酸铵和氨必须从溶液中除去并且在大多数情形下被送还合成区。合成区可由分开的生成氨基甲酸盐和尿素的区域所组成。但这些区域亦可合并在一个设备内。

在欧洲化学新闻，尿素增刊（European Chemical News, Urea Supplement）1969年1月17日第17—20页描述了一经用于制备尿素的方式。在那方法中，将高温高压下于合成区生成的尿素合成溶液在合成压力和供热的条件下与气态二氧化碳逆流接触使其解吸，如此溶液中大部分氨基甲酸盐分解成氨和二氧化碳，这些分解产物以气态形态自溶液中被驱出，并和小量水蒸汽以及用以解吸的二氧化碳一起被带走。除了如那刊物中所述的用二氧化碳，也可用气态

氨，惰性气体或不少于二种上述气体的混合物来解吸。解吸是在立式热交换器的管子中进行，解吸所需热量由管外侧压力为15—25巴的高压蒸汽冷凝所获得。由解吸过程得到的气体混合物大部分在第一冷凝区内冷凝并被来自尿素溶液第一步处理过程的水溶液所吸收，此后该过程中生成的氨基甲酸盐水溶液和未冷凝的气体混合物一起送至合成区以生成尿素。此处氨基甲酸盐转化为尿素所需的热由气体混合物的进行步冷凝获得。

已解吸的尿素合成溶液随后膨胀至低压，例如2—6巴，并以蒸汽加热将仍以氨基甲酸盐形态部分存留于已解吸尿素溶液中的氨和二氧化碳除去。所产生的含有水蒸汽之气体混合物在低压操作的第二冷凝区中冷凝和被水溶液所吸收，在此过程中所形成的稀氨基甲酸盐溶液被泵送回尿素合成的高压部分并最终送入合成区内。留下的含有尿素的溶液经再膨胀和增浓成尿素溶液或熔融物，从而可进一步加工成固体尿素。为此通常将尿素水溶液在二蒸发级蒸发并把获得的尿素熔融物加工成粒状，或者将尿素溶液结晶。蒸发或结晶过程中产生的气体除水蒸汽外尚含有氨，二氧化碳和夹带的尿素微粒，冷凝此气体生成所谓加工冷凝液。一部分加工冷凝液用作第二冷凝区中气体混合物的吸收剂。余下部分可用高压蒸汽处理以分解其中所含的尿素为氨和二氧化碳，与已存在其中的氨吸二氧化碳一起回收。

已有建议于此方法中加入一额外的分解步骤使更多量的仍存留于已解吸尿素合成溶液中的氨基甲酸盐在 $12-15 \text{ Kg/Cm}^2$ 压力下分解（见英国专利申请2,083,472）。在额外的分解步骤中气体混合物冷凝时释放出的热量藉经过冷凝区冷却管的尿素结晶悬浮液带走，蒸发水分所需的热量传递给结晶悬浮液。用泵来使结晶悬浮液经

冷却管循环是一个缺点，因为固体粒子的存在会导致工艺操作发生障碍，同时亦可使冷凝管发生浸蚀，而且在上述的方法中结晶悬浮液吸收的热量仅部分地用于结晶过程，因为其中一部分结晶成为产品除去。

亦已有建议利用含氨和二氧化碳气体混合物冷凝时释出的热量以浓缩尿素溶液（见英国专利说明 1,091,925）。此已知的方法并不包括解吸处理，但设有在二压力级中膨胀和热尿素合成溶液的过程，并使膨胀时释出的气体与溶液分离。将在第一压力级中与膨胀时释出的气体混合物分离后的溶液加热并把在此操作过程中形成的气体混合物与需要蒸发的尿素溶液进行热交换，此溶液因此浓缩。气体混合物于此处理过程中冷却并部分冷凝。

现已发现于尿素溶液蒸发时可以较经济地利用尿素制备过程中得到的含氨和二氧化碳气体混合物于充分高的压力下冷凝所放出的热量。如果提高要冷凝的混合物的露点则在热交换时气体混合物实际上完全冷凝。这样不单是显热而且溶解热和冷凝热几乎完全地加以利用。

本发明的目的是提供一制备尿素的工艺过程，此工艺过程可将进一步加工已解吸的尿素合成溶液时所发生的热量经济地利用于蒸发最终产生的尿素溶液。依照本发明可达此目的，在至少二降压级分解尚存于已解吸尿素合成溶液中的氨基甲酸盐，使在第一级分离出的气体完全冷凝并将此过程中释出的热量传递给要蒸发的尿素溶液。为了达到实际上完全的冷凝，加水或水溶液于要冷凝的气体混合物以提高其露点并将此过程中形成的气液混合物与拟蒸发的尿素溶液进行热交换。

因而本发明涉及一制取尿素的工艺过程其中；

△ 在合成区，于 125—350 巴及相应的温度下，由二氧化碳和过量的氨生成一含有氨基甲酸盐和游离氨的尿素合成溶液；

△ 在第一分解级，于合成或较低压力下，藉加热以分解一部分氨基甲酸盐，此过程中所产生的气相于第一冷凝区中冷凝之；

△ 在第二分解级，于 4—40 巴的压力下，藉加热使更多部分尚存的氨基甲酸盐分解并将生成的气相分离出；

△ 更进一步，将余下的氨基甲酸盐以含有氨和二氧化碳的气体混合物的形态除去并加工此气体混合物成为氨和二氧化碳的水溶液；

△ 以及将余留的含有尿素的溶液加工成浓尿素溶液。

此过程的特征在于将需浓缩的尿素溶液送入管壳式热交换器的管中，来自第二分解级的气体混合物由相对于加入要浓缩的尿素溶液处的另一端引入热交换器管际空间，将氨和二氧化碳在水中的溶液加入位于气体混合物入口与要浓缩的尿素溶液入口之间的上述管际空间，冷凝液于引入尿素溶液于管内的那一端自管际空间排出。这样可达至增加要冷凝气体的露点而不使供给的气体混合物最初部分释放出的冷凝热用于加热较低温度的输入稀氨基甲酸盐溶液；代之而使所有此种热量用于加热需蒸发的尿素溶液。这样做时，溶于水氨和二氧化碳溶液适当位置引入热交换器的管际空间是有利的，该处的管际空间温度基本上相当于 $Q-t$ 图中在无稀氨基甲酸盐溶液时气体混合物的冷凝线与有稀氨基甲酸盐溶液存在时气体混合物冷凝线交点的温度 Q 为从管际空间传入管内的热量， t 为管际空间的温度。

综合此处所有建议的方法，可十分有效地利用显热和冷凝以及来自第二分解级的气体混合物的吸收热。

在第二分解级压力相对地低时，于所示极限以内，这主要地导致可交换热量的增加。在第二分解级压力相对地提高时，于所示极限以内，主要地使热交换器的管际空间与管内的温度差增加，如此对于一

定数量要交换的热量，较小的传热面积即可做到。

在第二分解级压力较高时，要冷凝的气体混合物的量较少，因而冷凝时放出的热量也较少和可能需要额外的蒸汽加热尿素溶液。所以通常第二分解级的压力要保持在25巴以下，较多的是在15和22巴之间。

若是那样，在1—10巴压力下操作的第三分解级是需要的，然而亦可在4—10巴压力下操作第二分解级。如是于此级获得的尿素溶液可直接送至浓缩级，余留的氨基甲酸盐的分解和浓缩于该处同时进行。

如果分解未转化成尿素的氨基甲酸盐是分三级进行，则引入至热交换器要冷凝的气体混合物的露点在110和160℃之间是有利的，如是在热交换器顶端的冷凝气体和要蒸发溶液间之温度差高于进行热交换的最小值。通常，气体混合物的温度在125和180℃之间将满足此需要。

依靠本发明的工艺过程可应用于制备尿素的过程中，其中用解吸处理分解氨基甲酸盐继而在一个或更多的压力级加热分解之，以及仅在若干压力级加热以分解氨基甲酸盐的方法。

将参照附图和例子，可是并不限于附举的例子，来阐明本发明。

按照附图具体说明，1为合成区，2为第一分解，例如一解吸区，3为第一冷凝区，和4表示一洗涤器。这些设备组成部分尿素合成高压部分，其中的压力保持，例如，125—350巴。5、8和10表示膨胀阀，6为一加热区，7和9为气—液分离器，11为要蒸发的尿素溶液的贮槽。12和13分别表示第一和第二蒸发级，14为第二冷凝区以及15为存放由第一蒸发级中换交换所得的氨基甲酸盐溶

液的贮槽。16为泵送氨基甲酸盐溶液的泵以及17为一液体喷射泵。

液态氨经18和喷射泵17，与经19来自洗涤器4的氨基甲酸盐溶液一起经20送入第一冷凝区3，来自解吸区2的气体混合物经21也加入其中。此气体混合物是由经22从合成区1获得的尿素合成溶液在解吸区2于加热的同时，和经27导入此区的二氧化碳互相逆流所产生的。

这第一冷凝区可设计为，例如，直立的管壳式热交换器。在此区内生成氨基甲酸铵所放出的热量藉锅炉进水带走，它在此过程中转化成4—5巴的低压蒸汽。解吸区同样可设计为直立的管壳式热交换器。解吸所需的热是以高压蒸汽的形式，例如15—30巴，所供给。在第一冷凝区3所生成的氨基甲酸盐溶液和未冷凝的气体经23送至合成区1。在此区由氨和二氧化碳进一步冷凝为氨基甲酸盐所产生的热量足以负担由氨基甲酸盐吸热转化为尿素所需的热量。在合成区未冷凝的气体混合物，其中含有随进料氨和二氧化碳带入过程中的惰性气体以及可能的钝化用空气或氧气，被送至洗涤器4，于该处藉经26供给的氨基甲酸盐溶液将氨和二氧化碳自气体中洗出。惰性气体经25排放。

从解吸区2得到的已解吸的尿素合成溶液流经28，膨胀阀5，于其中压力降至4—40巴，例如约24巴，再经加热区6，在其中藉热交换将反应混合物加热至125—180℃，例如约165℃，在此处理中将一部分尚存的氨基甲酸盐分解，然后至气—液分离器7。在此分离器生成的气相，基本上为含氨，二氧化碳和水蒸汽的混合物经由29，余下的液相则经30取出。藉膨胀阀8使液相的压力降至1—10巴，例如约7巴，于此过程中生成的气—液混合物送往气—液分

分离器 9。在其中释放出的气相，基本上为含氨，二氧化碳和水蒸汽的混合物，经 3 1 送往第二冷凝区 1 4 并在该处藉一水溶液（例如经 4 1 供给的过程冷凝液）之助冷凝生成氨基甲酸盐溶液。冷凝时放出的热由冷却水带走。在气—液分离器 9 获得的液相流经 3 2 和膨胀阀 1 0，于此溶液膨胀至大气压或更低的压力，例如约 0.6 巴，流至贮槽 1 1。获得的溶液含有例如约 70%（重量）的尿素，此溶液仍含氨和二氧化碳，从此贮槽经 3 4 送至第一蒸发级 1 2。其后，已浓缩至例如大于 90%（重量）的尿素溶液经 3 5 送至第二蒸发级 1 3。这些蒸发级的加热区为适合本发明的方法最好设计成直立的管壳式热交换器。原则上也可用水平的管壳式热交换器，但这需要较复杂的设备结构。在二蒸发级获得的水蒸汽，像经 3 8 从贮槽抽走的气相，含有小量液态尿素，氨和二氧化碳，于冷凝后分别经 3 9 和 4 0 送至一未显示的用以处理过程冷凝水的设备。

第二蒸发级 1 3 蒸发需要的热量由低压蒸汽冷凝所供给。第一蒸发级 1 2 需要的热量是由经 2 9 从气—液分离器 7 取得的气体混合物冷凝所供给的。为此目的，此气体混合物送入第一蒸发级 1 2 的管壳式热交换器的管际空间，来自第二冷凝区 1 4 的氨基甲酸盐溶液经 3 3 同时送入。这样提高了要冷凝的气体混合物的露点。氨基甲酸盐溶液亦作为要冷凝的气体混合物的冷凝剂和溶剂。

优先采用使气—液混合物与要蒸发的尿素溶液逆流地送经加热区。冷凝过程中在管际空间生成的氨基甲酸盐溶液经 3 6 送入贮槽 1 5，用泵 1 6 使其达到合成压力并经 2 6 送入洗涤器 4 的顶部，用以从含有惰性气体的气体混合物中除去氨和二氧化碳，此气体混合物是经 2 4 从合成区 1 所得的。

经 3 7 获得已蒸发的尿素溶液。

若由 2 9 供给的气体混合物冷凝时放出的热量不能满足第一蒸发级总的热需要量时，不足部分可由低压蒸汽供给。在此情形加热区的管际空间必须分为二个间格。

例 1

依照附图所示流程在一生产能力为每天 1500 公吨的装置中应用上述方法制备尿素。数量以每小时公斤表示。装置高压部分采用的压力为 157·3 巴，在第二分解级和第一蒸发级的加热器管际空间的压力为 23·5 巴。

输入至装置高压部分的有 25,560 Kg NH_3 ，它含有 107 Kg H_2O 并已预热至 85℃，以及 38,681 Kg 的氨基甲酸盐溶液，其中含有 16,521 Kg CO_2 ，13,392 Kg NH_3 和 8,228 Kg H_2O 。反应区的温度为 183℃，N/C 分子比为 2·95。将 179,594 Kg 尿素合成溶液送入解吸区并以 48,133 Kg 气体混合物进行解吸，此气体混合物含有 46,079 Kg CO_2 ，其余由惰性气体所组成，主要是空气。从解吸区获得 120,382 Kg 尿素，291 Kg 缩二脲，15,556 Kg CO_2 ，13,193 Kg NH_3 ，27,775 Kg H_2O 和 27 Kg 惰性成份。将已解吸的尿素合成溶液降低至 23·5 巴并藉热交换使已膨胀的混合物的温度为 165℃。这样，在气—液分离器 7 得到 24,183 Kg 气体混合物其中含 14,681 Kg CO_2 ，7,062 Kg NH_3 ，2,413 Kg H_2O 和 27 Kg 惰性气体。此外还有 96,199 Kg 液相其中含 63,539 Kg 尿素，291 Kg 缩二脲，876 Kg CO_2 ，6,131 Kg NH_3 和 25,362 Kg H_2O 。将此液相的压力降至 6·9 巴并送入气—液分离器 9。于此处分出 4,392 Kg 的气体混合物，它由 552

Kg CO₂ , 2,612 Kg NH₃和1,228 Kg H₂O所组成。将余留的溶液的压力进一步降至0.65巴,产生温度为90℃由63,477Kg尿素,324 Kg缩二脲,24Kg CO₂,593Kg NH₃和20,245Kg H₂O所组成的尿素溶液84,663Kg。在气-液分离器9获得的气体混合物藉氨基甲酸盐溶液在第二冷凝区冷凝,此氨基甲酸盐溶液是由过程冷凝逐渐形成的,它含有2,059Kg CO₂,2,875Kg NH₃和4,623 Kg H₂O。于第二冷凝区获得温度为45℃的溶液15,750 Kg,它是由2,611Kg CO₂,7,289Kg NH₃和5,850 Kg H₂O所组成。使此溶液的压力增至23.5巴并与来自气-液分离器的气体混合物一起送入第一蒸发级加热部分的管际空间的顶部,与要蒸发的尿素液逆向流动。此时气体混合物被冷凝,在此过程中生成温度为124℃的氨基甲酸盐溶液38,681Kg。经过加热部分管子的尿素溶液被浓缩并以130℃的温度离开加热器。此溶液的成分为67,874 Kg尿素,425Kg缩二脲,216Kg NH₃和3,379Kg H₂O。从第一蒸发级顶端逸出17,798Kg蒸汽混合物,它由16,774 Kg H₂O,275Kg CO₂,581Kg NH₃,23Kg 惰性气体和146 Kg尿素所组成。如果第一蒸发级的加热由低压蒸汽来实现,则需要4巴的蒸汽18,390Kg以获得同样的结果。

例 2

依照附图所示流程在一生产能力为日产1000公吨的装置中制备尿素。数量以每小时公斤表示。

在第二分解级保持其中压力为18巴,获得一含9,440Kg CO₂5,680Kg NH₃和1,810Kg H₂O的气体混合物。

此气体混合物的温度为153℃,其露点为139℃。藉一温度为

45℃和含有 1,470Kg CO₂, 4,440Kg NH₃和 4,470Kg H₂O 的氨基甲酸盐溶液之助,使该气体混合物在作为第一蒸发级加热部分的直立管壳式热交换器的管际空间冷凝。为此将气体混合物加入管际空间的顶部与要蒸发的含尿素溶液相逆流,此溶液含有 41,667Kg 尿素,132Kg CO₂, 1,343Kg NH₃和 14,639Kg H₂O。含尿素溶液流经加热部分的管子被该处放出的热量浓缩成 95(重量)% 尿素溶液并以 130℃ 的温度离开加热区。如果第一蒸发级的加热以低压蒸汽来实现,则需要 4巴压力之蒸汽 13,100Kg 以获得同样的结果。

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
权利要求书	1	4	于合成或较低压力下，	于合成压力或较低压力下，
		4—7	使更多部分尚存在的氨基甲酸盐分解	使尚存的氨基甲酸盐进一步分解
		13	换 交换器	热 交换器
		倒 4	氨基甲酸盐	氨基甲酸盐溶液
		倒 3	同上	同上
说明书	1	7	氨基甲酸胺	氨基甲酸铵
	2	9	仍以氨基甲酸盐形态部分	仍部分以氨基甲酸盐形态
		倒 6	氨吸二氧化碳	氨及二氧化碳
	3	4	利用合氨	利用含氨
		6	在二压力级中膨胀和加热尿素合成溶液的过程，	在两个压力级中将尿素合成溶液膨胀和加热的过程。
	4	1	于合成或较低压力下	于合成压力或较低压力下，
		3—4	使更多部分尚存的氨基甲酸盐分解	使尚存的氨基甲酸盐进一步分解
		倒 9	混合物适当位置	混合物在适当位置
	5	倒 1	换 交换	热 交换

勘 误 表 2

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	6	倒 2	2 9 ,	2 9 取出 ,
	7	11	在二次蒸发级	在这两级蒸发级
		11 13	送至一未显示的用以处理过程冷凝水的设备	送至尚未图示的用以处理过程冷凝液的设备
	8	倒 2	并送入	并将生成的混合物送入
	9	3	缩二	缩二脲

