

1. 一种用于在高温和高压下由氨和二氧化碳制备尿素的增强方法,伴随着作为中间产物的氨基甲酸铵的形成,所述方法在合成段中包括以下步骤:

(i)在12至20MPa范围内总压力下,在适合的垂直反应器R内进行的反应步骤中,使氨和二氧化碳反应,作为本身或以氨基甲酸铵形式的 NH_3/CO_2 的摩尔比范围为2.1至6,所述垂直反应器R用至少一个氨流和至少一个含有钝化剂的新鲜二氧化碳流进料,所述钝化剂的量为使得其当量氧含量相对于二氧化碳的摩尔数为至少0.1mol%,形成包含尿素、氨基甲酸铵、水和氨的第一液体混合物,所述第一液体混合物与含有至少部分的所述钝化剂的气相液/气平衡;

(ii)将所述第一液体混合物转移到在适合的垂直装置中进行的至少一个分解-汽提步骤,所述汽提塔(S)在比所述反应步骤(i)的压力低至少0.1MPa的压力下操作;

(iii)在所述分解-汽提步骤中加热所述第一液体混合物,以进行将部分的氨基甲酸铵分解成氨和二氧化碳,同时使所述液体混合物经受汽提,形成含有氨和二氧化碳的第一气体混合物和含有尿素、水、氨和未分解部分的氨基甲酸铵的第二液体混合物;

(iv)将至少部分所述第一气体混合物转移到至少一个冷凝步骤,基本上在与所述分解-汽提步骤(iii)相同的压力下操作并冷凝转移的所述气体混合物,形成含有氨基甲酸铵、水和氨的第三液体混合物;

(v)将所述第三液体混合物和所述第一气体混合物的可能剩余部分转移到所述反应步骤(i);

其特征在于,与步骤(i)的所述第一液体混合物平衡的至少部分的所述气相在气液分离器(D1)中分离,所述气液分离器(D1)位于所述反应器(R)的下游并且基本上在相同的压力下操作,以形成含有钝化剂的第二气体混合物,所述第二气体混合物进料到所述汽提塔(S)的下段。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(iii)中,所述汽提塔在比所述反应步骤(i)的压力低0.5至1.5MPa范围内的压力下操作。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(iii)中,所述第一液体混合物经受使用氨作为汽提气体的汽提。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,在所述步骤(iii)中,含有氨的氨基甲酸铵的分解-汽提是在自汽提条件下进行的。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述钝化剂选自空气、氧气、臭氧、富氧空气、过氧化氢或它们的混合物。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述合成步骤(i)中,所述反应器在150至215℃范围内的温度下操作。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二气体混合物的量相比于所述第一液体混合物的重量不大于按重量计5%。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述汽提塔(S)在顶段的温度范围为170至210℃,而在尾段的范围为180至220℃。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过使以下各混物流经减压器件,将所述第一液体混合物和所述第二气体混合物两者减压到在步骤(iii)中的所述汽提塔(S)的操作压力。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 所述第二气体混合物的流速和所述反应器(R)与所述汽提塔(S)之间的压差是通过第一阀(V1)调节的。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 从所述分离器(D1)到所述汽提塔(S)的第一液体流的流速以及因而在所述分离器(D1)中的液面是通过第二阀(V2)调节的。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在步骤(i)中作为本身或以氨基甲酸铵形式的 NH_3/CO_2 的摩尔比范围为2.8到4.5。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在步骤(i)中所述钝化剂的量为使得其当量氧含量相对于二氧化碳的摩尔数为0.15至0.30mol%。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在步骤(ii)中所述汽提塔(S)在比所述反应步骤(i)的压力低0.2至2.0MPa的压力下操作。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在步骤(iv)中将全部所述第一气体混合物转移到至少一个冷凝步骤。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述钝化剂是空气或富氧空气。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在所述合成步骤(i)中, 所述反应器在160至195℃范围内的温度下操作。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述第二气体混合物的量相比于所述第一液体混合物的重量范围为按重量计1至4%。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述汽提塔(S)在顶段的温度范围为180至200℃, 而在尾段的范围为190至210℃。

20. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 所述减压器件是阀。

21. 一种用于增强制备尿素的现有生产工艺的方法, 所述方法从氨和二氧化碳开始并伴随着中间产物氨基甲酸铵的形成, 所述方法在高压下操作, 合成段包括:

在用至少一个新鲜二氧化碳流和至少一个液氨流进料的垂直反应器(R)中进行的反应步骤, 在12到20MPa范围内的总压力下操作, 作为本身或以氨基甲酸铵形式的 NH_3/CO_2 的摩尔比范围为2.1至6, 在所述反应器的上部区域形成包含尿素、水、氨和未转化的氨基甲酸铵的流出液体混合物;

在所述液体混合物中氨基甲酸铵的分解-汽提步骤以及由此形成的包含二氧化碳和氨的气体流的分离, 在位于所述反应器(R)下游的适合的垂直管束式装置所述汽提塔(S)中进行; 以及

离开所述汽提塔(S)的所述气体流在冷凝器(C)中的冷凝步骤, 形成包含氨基甲酸铵的液体流, 作为回收产物进料至第一反应器,

其特征在于, 所述方法包括以下操作:

(a) 在达到所述反应器的压力的压缩阶段之前, 将钝化剂引入进料到所述反应器的所述二氧化碳流, 所述钝化剂的量为使得其当量氧含量相对于二氧化碳的摩尔数, 为至少0.1mol%,

(b) 调节所述反应器的压力和温度条件, 使得至少在所述反应器的上部区域形成气相, 所述气相包含与所述液体混合物液汽平衡的至少部分的所述钝化剂;

(c) 将气液分离器(D1)定位于所述反应器(R)和所述汽提塔(S)之间, 基本上在与所述反应器相同的压力下操作, 以形成进料到所述汽提塔(S)的下段的包含至少部分的所述钝

化剂的第二气体混合物,剩余的液体混合物进料到同一汽提塔的上段;

(d)在所述汽提塔(S)中建立所述分解-汽提步骤的操作条件,使得所述分解-汽提步骤在比所述反应步骤的压力低至少0.1MPa的压力下进行。

22.根据权利要求21所述的方法,其中,两个减压器件介于所述分离器(D1)和所述汽提塔(S)之间,作用于向所述汽提塔的进料流,所述进料流分别由所述第二气体混合物和所述液体混合物组成。

23.根据权利要求21所述的方法,其中,作为本身或以氨基甲酸铵形式的 NH_3/CO_2 的摩尔比范围为2.8至4.5。

24.根据权利要求21所述的方法,其中,所述钝化剂的量为使得其当量氧含量相对于二氧化碳的摩尔数,为0.15至0.30mol%。

25.根据权利要求21所述的方法,其中,在所述汽提塔(S)中建立所述分解-汽提步骤的操作条件,使得所述分解-汽提步骤在比所述反应步骤的压力低0.2至2.0MPa的压力下进行。

26.根据权利要求22所述的方法,其中,所述两个减压器件为两个阀。

在汽提塔底部合成含有钝化流的尿素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在汽提塔(stripper)底部合成含有钝化流(passivation stream)的尿素的增强方法。

背景技术

[0002] 特别地,现有技术中已知很多用于生产尿素的方法。

[0003] 尿素的合成是通过氨和二氧化碳在高压和高温下反应,随后将尿素从包含未反应的产物的混合物中分离并将其回收至反应器而实现。

[0004] 因此,所有用于制备尿素的工业化方法是基于根据以下反应的直接合成:



[0006] 该合成以两个不同的反应步骤进行:



[0009] 在第一步(1a)中,在室温下发生具有高反应速率的放热平衡反应,然而,在必需高温的步骤(1b)中,需要高压以达到有利平衡。

[0010] 在第二步(1b)中,发生吸热反应,只有在高温下(>150℃)才能达到显著速度,在185℃达到平衡态,以化学计量比从反应物的混合物开始反应,致使CO₂的转化率略超过50%。可通过提升NH₃/CO₂比率可以方便地增加这种不合需求的转化率。

[0011] 上述两个反应步骤通常不在反应器的单独区域内发生,而是以反应混合物的形式同时发生,因此所述混合物包含尿素、水、氨、二氧化碳和氨基甲酸铵,它们具有一定的相对浓度,在反应器的不同区域取决于有利于工艺的不同热力学和动力学因素。

[0012] 用于通过从氨和二氧化碳开始直接合成获得尿素的方法已在本领域特定文献中得以广泛描述。可发现生产尿素的最常用方法的大量综述,例如,出版物“Encyclopaedia of Chemical Technology”Ed.Kirk-Othmer,Wiley Interscience,third ed.(1983),vol.23,pages 548-575。

[0013] 用于生产尿素的工业化方法通常在供以NH₃、CO₂以及来自未转化反应物的回收流的碳酸铵和/或氨基甲酸铵的含水溶液的反应器内进行合成,温度在150到215℃的范围内,压力为至少13.2MPa(130atm),相对于包括处于氨基甲酸铵/碳酸铵形式的氨和CO₂的进料流之和计算,NH₃/CO₂摩尔比在2.5到5的范围内。除了形成的水和NH₃的过量进料,反应器流出物仍具有相当大的量的CO₂,主要是未转化的氨基甲酸铵的形式。

[0014] 用于获得最优转化率的进一步的重要方面,也是对反应器内热级(热量等级,thermal level)的控制,因为过高以及过低的温度都会导致转化率由于多个化学和热力学因素的竞争而降低。

[0015] 尿素从水和未转化反应物的分离在以递减的温度和压力下操作的多个环节中实现,其中实现了将氨基甲酸铵分解成NH₃和CO₂,NH₃和CO₂之后可用于回收至反应器。分离和

回收氨基甲酸盐的环节的投入费用严重影响了最终产物的费用。

[0016] 根据上述通用方案操作的已知方法在例如美国专利US 4,092,358、US4,208,347、US 4,801,745和US 4,354,040中有所描述。

[0017] 特别地,在以相同于或稍低于合成压力的压力操作的适合的分解器-蒸发器(下文称为“汽提塔”,其是在本领域常用的术语)内,将离开反应器的包含在含水溶液内的尿素从大部分未转化的氨基甲酸铵和在合成中使用的过量氨中分离。

[0018] 氨基甲酸铵的分解在利用更热的流体间接热交换,从外部提供热量的汽提塔内实现,通常蒸汽为1.8-3.0MPa,可利用惰性气体或氨或二氧化碳或者惰性气体与氨和/或二氧化碳的混合物汽提(stripping)分解产物,汽提也可由利用溶解于尿素溶液中的过量的氨而实现(自汽提),因此无需单独进料汽提剂。

[0019] 氨基甲酸盐的分解产物,连同可能的汽提剂,除了惰性气体,通常是在冷凝器内冷凝,将获得的液体回收到合成反应器。

[0020] 可以提及以作进一步参考的文档是US 4,314,077、GB 1,184,004、GB1,292,515、US 3,984,469、US 4,137,262、DE 2,116,267、FR 2,489,323,所有描述的方法用于生产具有上述特性的尿素。

[0021] 在尿素的合成工艺中特别需要小心处理的步骤是那些其中氨基甲酸铵在最高浓度和温度下存在的步骤,因此在上述工艺中,这些步骤为氨基甲酸铵的分解-汽提和冷凝同时发生的步骤。

[0022] 在这些步骤中待解决的问题之一是,由于高浓度盐溶液以及也由于在气相的分解和释放区域内的表面机械应力现象的存在,由在设备内部发生的极攻击性(aggressive)特征引起的对使用的设备的腐蚀。

[0023] 为了克服这些弊端,现有技术建议,例如,在制造汽提塔时使用特定材料,特别是Ti、Zr、专用尿素级不锈钢或它们的组合。此外,根据现有技术,为了延长材料尤其是不锈钢的耐腐蚀性,进料一定量的空气或其他钝化剂是有利的,这有利于在暴露于接触工艺流体(过程流体,process fluid)的表面上形成稳定的氧化层。

[0024] 特别地,本发明属于依靠氨汽提用于合成尿素的装置的特定领域,即,在装置中,在氨基甲酸盐发生分解的汽提塔内的汽提反应,是由存在于合成溶液的氨和/或为了这一目的进料的氨促进的。

[0025] 目前,在该类型的装置中,为了达到汽提塔钝化的效果(特别是当暴露于腐蚀的表面由钛或不锈钢制成时),将一定量的空气加入汽提塔底部。此添加的实现是借助于使用明确用于该目的而制备的压缩机专门注入。在高压尿素合成循环的其他部分内需要钝化处理,相反,这种钝化是再次利用在CO₂压缩机的吸气阶段混合的空气并将其通过压缩机送入尿素反应器而实现的。反应器内没有参与钝化反应的空气连同反应混合物离开反应器并将其送入汽提塔的上段,然后将其递送入氨基甲酸盐冷凝器并从此处递送到氨基甲酸盐分离器,从而使其通过用于循环本身压力控制的阀门离开合成循环,它通常也用于清洗惰性产物。

[0026] 在这种方式中,空气实现它遇到的设备表面的钝化处理,否则该表面将经受腐蚀过程。

[0027] 鉴于上文详述的内容,即,钝化空气是从反应器向汽提塔上部传送的事实,汽提塔

的底部不参与由所述空气进行的钝化反应,所述空气在CO₂压缩机的吸气阶段混合并通过压缩机将其送入反应器。

[0028] 为此,现有技术描述了在汽提塔底部依靠明确用于该目的的压缩机实现空气的专门注入的必要性。

[0029] 然而,这种解决方案需要进一步的专用设备,即,需要另外费用的压缩机,也需要定期维修干预。

[0030] 已提出了用于进料钝化剂(特别是低浓度的空气或氧气)的替代程序,有助于避免进一步高压泵装置的使用,高压泵装置如,例如,在国际专利申请号W008/141832中描述的方案中,在压缩后向汽提塔底部进料部分含有新鲜二氧化碳的钝化空气,在大部分暴露于腐蚀的表面上发挥钝化作用。

[0031] 尽管这种对策避免了采取单独泵送钝化空气的方法,但由于送往反应器的CO₂量的减少,它需要谨慎控制具有基于NH₃自汽提的合成循环中的工艺条件。

发明内容

[0032] 本申请人已经发现了一种克服特别是现有技术的上述缺点的方法,同时进一步优化了尿素的合成方法。

[0033] 因此,本发明的目的涉及用于在高压和高温下利用作为中间产物的氨基甲酸铵的形成从氨和二氧化碳制备尿素的增强方法,其包括的合成环节包含以下步骤:

[0034] (i)在范围为12至20MPa的总压力下,使氨和二氧化碳反应,作为本身或以氨基甲酸铵形式的NH₃/CO₂的摩尔比范围为2.1至6,优选为2.8到4.5,在适合的垂直反应器(立式反应器)R内进行的反应步骤中,所述垂直反应器R进料至少一个氨流和至少一个含有新鲜二氧化碳流的钝化剂,钝化剂的量为其当量氧含量相对于二氧化碳的摩尔数至少为0.1mol%,优选为0.15至0.30mol%,形成包含尿素、氨基甲酸铵、水和氨的第一液体混合物,与含有至少部分钝化剂的气相的液/气平衡;

[0035] (ii)将所述第一液体混合物转移到至少一个分解-汽提步骤,该步骤在称之为汽提塔(S)的适当垂直装置中进行,在比所述反应步骤(i)的压力低至少0.1MPa,优选0.2至2.0MPa,更优选0.5至1.5MPa的压力下操作;

[0036] (iii)在所述分解-汽提步骤加热所述第一液体混合物,以实现将部分氨基甲酸铵分解成氨和二氧化碳的目的,同时使所述液体混合物经受汽提,优选使用氨气作为汽提气体,形成含有氨和二氧化碳的第一气体混合物,和含有尿素、水、氨和氨基甲酸铵的未分解部分的第二液体混合物;

[0037] (iv)将至少一部分,优选全部的所述第一气体混合物转移到至少一个冷凝步骤,基本上在与分解-汽提(iii)步骤相同的压力下操作并冷凝转移的气相,形成含有氨基甲酸铵、水和氨的第三液体混合物;

[0038] (v)将所述第三液体混合物和所述第一气体混合物的可能剩余部分转移到反应步骤(i);

[0039] 其特征在于,至少一部分所述气相与步骤(i)的第一液体混合物相平衡,在位于反应器(R)下游且基本上在相同的压力下操作的气液分离器(D1)内分离,以形成含有钝化剂的第二气体混合物,所述钝化剂进料至所述汽提塔(S)的下段。

[0040] 本发明的进一步目的涉及由从氨和二氧化碳直接合成而生产尿素的装置的段(区段, section), 适于实现上述增强方法。

[0041] 在本说明书中, 涉及液体流和/或气体流或者混合物的术语“加热或加热的”, 表明所述流或混合物已经经受了温度上升。

[0042] 根据本发明的方法, 通常是在适合的装置或装置的段中连续进行的, 将新鲜的氨和二氧化碳连续进料到装置以平衡用于形成尿素的反应物的相应量, 尿素是在装置的尾部(tail)分离和净化段的出口处获得。在递减的压力下, 在随后的分离步骤中几乎将在反应段中没有转化成尿素的氨和二氧化碳全部回收, 并将其完全回收到反应段。因此根据本发明的方法是所谓的“总循环”类型。

[0043] 与含有氨、水、氨基甲酸铵和二氧化碳本身或彼此混合的腐蚀性混合物接触的所有设备, 根据本领域技术人员已知的这种类型的装置的常规制造标准, 通常由耐腐蚀金属或合金构成或涂有耐腐蚀金属或合金。特别地, 与这些腐蚀性混合物接触的金属壁优选的是由钛或锆或它们的合金或本领域技术人员已知的适当的不锈钢中的一种制成, 如, 例如, AISI316L钢(尿素级)、25/22/2 Cr/Ni/Mo不锈钢、专用奥氏体-铁素体钢(austenitic-ferritic steel)、低铁素体奥氏体钢等。如前所述, 这些材料, 特别是不锈钢, 特别耐受在高压和高温下诸如氨基甲酸铵的盐类的腐蚀作用, 当在他们的表面上可能形成并维持稳定氧化物的薄层(通常具有小于1微米的厚度)时, 在工艺过程期间它们因此需要持续存在适当量的钝化剂, 即, 限制表面氧化物的降解和可能恢复其存在的氧化剂。

[0044] 新鲜的氨可直接进料到反应步骤(i), 但优选它是至少部分作为一个或多个喷射器内的运动流体(motor fluid)使用, 以提供用于传输的必要推力, 根据步骤(v), 所述第三液体混合物包含来自冷凝步骤(iv)的氨基甲酸铵。在用于实现本发明的方法的连续装置内, 通常与部分回收的氨混合的新鲜氨流, 优选在比反应器的压力高2到10MPa的压力压缩, 并将其加热到30到130℃范围内、更优选80至120℃的温度, 根据本领域已知的, 然后将它进料到喷射器, 在其中它截流(intercept)并带走所述第三液体混合物。在上述压力和温度条件下, 氨本身或与水或氨基甲酸铵的混合通常是液态。

[0045] 可替换地, 或还同时在喷射器中使用它, 除了通过从第一液体混合物蒸发而在原位形成和/或直接送入冷凝器的那些, 可将新鲜的氨作为汽提液部分送入(优选不超过按重量计30%)汽提塔。

[0046] 根据本发明的方法, 其中, 在反应步骤(i)中, 使用相比于与制备甲基甲酸铵必需的二氧化碳的化学计量比过量的氨, 且随后, 尿素(2/1摩尔)、离开反应器的流和通常在该方法中形成的大部分液体流通常包含过量的氨。在本说明书中, 参考这些液体流和混合物的组成, 通常假设所有二氧化碳是氨基甲酸铵的形式, 且剩余的过量氨是游离氨或更简单的氨的形式。

[0047] 根据本发明, 新鲜CO₂优选直接进料到反应器, 即使有该方法的变体, 其中可将至多达50%的CO₂进料到其他工艺步骤, 如冷凝器和未转化反应物的一个或多个分离步骤。

[0048] 将新鲜CO₂流进料到温度范围通常为100至200℃, 优选为110至140℃的反应器中。根据已知技术, 优选不使用外部热量供应以达到这种温度, 而是利用在压缩步骤中产生的热量。

[0049] 根据本发明, 送到反应器的新鲜CO₂包含钝化剂, 钝化剂的量为其O₂的摩尔当量含

量相对于二氧化碳的摩尔数等于至少0.1mol%，优选0.15至0.30mol%。所述钝化剂通常是氧化剂，优选的可选自空气、氧气、臭氧、富含O₂的空气、过氧化氢或它们的混合物，优选空气或富含氧气的空气。在用于使气体达到反应器的操作压力的首次常规压缩阶段之前或期间，将所述钝化剂适当地加到新鲜进料CO₂。

[0050] 当钝化剂由空气或富氧空气组成时，还可将特定量的惰性气体(如氮气、氩气等)引入反应器并将他们加到那些可能作为杂质存在于氨中的气体中，如甲烷或氢气。这些气体，即使有相对较小的量，也可以有利于在调节液/汽平衡上以及在蒸发和汽提操作中作为另外的夹带流体(entrainment fluid)而发挥显著作用。

[0051] 在本文中参照钝化剂使用的术语“O₂的当量含量”，定义了氧化还原反应中替代钝化剂用于获得相同转化率应使用的O₂的摩尔数。它对应于在空气和氧气的情况下O₂的摩尔数，以及对应于H₂O₂摩尔数的一半和臭氧摩尔数的3/2。

[0052] 根据本发明的方法优选包含尿素的合成阶段，其中在反应步骤中氨/二氧化碳的摩尔比范围为2.8至4.5，更优选为3.0至4.0。众所周知，该比率不对应于NH₃和CO₂新鲜进料时的摩尔比，新鲜进料时在典型的总回收工艺过程中此摩尔比约为2(对应于根据反应(1)的化学计量值)。合成反应器的操作温度范围通常为150至215℃，优选为160至195℃，压力范围为12至20MPa，优选为14至18MPa。可使用下列本领域已知方法之一将反应器的温度调节到期望值，例如，除了上述在进料中加热氨和/或二氧化碳流，还可通过提供具有加热电阻的反应器，或通过将离开汽提塔的部分气体直接传送到反应器。

[0053] 选自本领域已知的那些类型的垂直反应器通常包括圆柱体，在它的内部划分成依靠多个平板连通(通信，communicate)的叠层区(superimposed sector)，以在双相系统下也能获得最佳活塞流(平推流，plug flow)条件。

[0054] 反应器还可包括多个彼此适当相互连接的、可以具有不同进料流的反应区域。

[0055] 反应器必须具有液体拦截(hold-up)，如允许从几分钟到几十分钟的同一流域内的滞留时间，以允许在氨与二氧化碳在冷凝步骤和/或同一反应器内反应而形成的氨基甲酸铵脱水形成尿素，直到达到平衡组分。

[0056] 反应混合物是从反应器的上段收集的，通常是依靠连接到至少部分向下延伸到反应器内的导管的溢流(T)，以免需要厚的高压容器壁，随后导管在适合的高度从反应器延伸出以与气液分离器D1相连。

[0057] 在上述条件下，使氨、二氧化碳以及与第三液体混合物进料、或根据反应(1a)在反应器内形成的碳酸铵反应，形成的尿素的平衡转化率相对于CO₂的理论产率在任何情况下都不超过80%，且一般低于70%。因此在反应器(R)的上段形成双相混合物，该双相混合物由以下组成：与含有至少部分钝化剂的气相平衡的所述第一液体混合物。取决于反应器的压力和温度条件以及双相混合物的组成，可根据本领域技术人员已知的物理化学参数调节反应器内平衡态的气体和液体的相对量，从而确定可用于作为第二气体混合物送至随后的分离和汽提步骤的气相的最适合的量。

[0058] 根据本发明的非限制性的优选方面，依靠溢流收集自反应器的双相混合物包含的气相的量，相对于液相的重量，不高于按重量计5%，更优选为按重量计1至4%。根据本发明的不同方面，然而，通过将反应器操作到更高热级(温度在190到200℃的最大范围内)，特别是如果利用送至汽提塔(S)底部的除了具有钝化作用还具有汽提剂作用的第二气相，还可

获得相对于液相的重量至多达按重量计10%的量的气相。

[0059] 在本说明书和权利要求中使用的术语“钝化剂”是指在步骤(i)中与新鲜二氧化碳流和源自其的氧化剂/钝化产物一起引入的钝化剂,如,例如,源自初始进料到反应器的臭氧或过氧化氢分解的氧气。

[0060] 根据本发明的增强方法的基本优势在于它允许汽提塔操作的最优化,而无需依靠额外的钝化剂泵,且同时可调节汽提剂底部钝化剂的用量。

[0061] 第二,本方法允许通过调节反应步骤(i)与分解和汽提步骤(iii)之间的压差来简单和有效地调节钝化剂向汽提塔底部的流动和反应器下游的分离步骤的操作条件。这优选通过位于分离器D1下游的两个减压阀(降压)的结合使用达到。

[0062] 通过对现有常规装置进行一些简单修改,向它提供高压汽提步骤,本方法还具有出人意料的容易实现的优点。特别地,改进装置以将从反应器的流出物分离出的气体流送入所述汽提步骤并依靠阀门在略低于前者(反应器的流出物)的压力下对其进行调节便足够。

[0063] 进一步的优点在于使用由任何耐尿素的钢材料制成的汽提塔。

[0064] 根据本发明,使优选通过溢流离开反应器的所述双相混合物进入气液相分离器,其中气相从液体分离并使其作为第二气相混合物进料到垂直汽提塔(S)的较低部分,而使形成所述第一液体混合物的剩余液体混合物进料到同一汽提塔的顶部(头部,head)区域。

[0065] 所述第二气相混合物(或流)包含至少部分钝化剂,优选为60至100%,更优选为60至95%(在此步骤通常为氧气),使溶解到第一液体混合物内的剩余部分进料到汽提塔的顶部。然而,所述第二气体混合物不必具有与存在于反应器中的气相相同的组成,而是在分离器(D1)中形成平衡态时的对应组成。

[0066] 除了钝化剂,第二气体混合物还包含以例如与钝化空气一起或作为进料气体中的杂质的多种方式引入工艺过程中的大部分惰性气体,如氮气、氩气和痕量的甲烷或氢气。也可将另外量的惰性气体作为汽提气体引入。第二气体混合物也包含大部分的气态氨,另外还有较小量的CO₂和可能的水蒸气。

[0067] 从分离器D1收集并进料到汽提塔(S)的下段的所述第二气体混合物,优选具有从170到200°C的温度范围,并形成相对于进料到汽提塔的上段的第一液体混合物的重量不高于5%,更优选按重量计1到4%的重量分数。

[0068] 气液分离器(D1)是本领域用于此目的常用的类型,且包括具有相对较小尺寸的空心圆柱体,足以允许相的分离。使来自反应器的双相混合物在可以适度高于或低于液面的中间高度处进料,这适合通过位于液体流上、分离器下游的阀(V2)来调节。气体混合物是从顶部区域收集的而液体混合物是从底部区域收集的。

[0069] 根据本发明,为了将所述第一液体混合物和所述第二气体混合物递送到所述分离-汽提步骤(iii),将二者都减压到汽提塔(S)的操作压力,此压力不同于根据按照步骤(ii)指定的上述反应步骤的压力。这是适当地通过使上述各混合物(或流)流经优选为阀的减压器件而实现的。

[0070] 特别地,进料到汽提塔的下段(底段)的所述第二气体混合物的压力和流速是通过第一阀(V1)调节的,因此反应器和汽提塔之间的压力不同。

[0071] 另一方面,第一液体流的流速,以及随后的分离器(D1)内的液面是由第二阀(V2)

调节的。

[0072] 本领域技术人员可通过上述两个阀的结合使用适当控制和调节进料到汽提塔底部的气体混合物的量,从而优化分离-汽提步骤(iii)的进行。适于该功能的阀,如,例如,适当制造和标出流量有关的尺寸、操作压力和涉及流体的性质的蝶形阀,是可商购的,且可由本领域技术人员找到。

[0073] 根据本发明,分离-汽提步骤(iii)适于在通常依靠间接高压蒸汽加热的垂直汽提塔(S)内进行。汽提塔(S)优选包括位于上部区域内顶部的、所述第一液体混合物进料的分配室(distribution chamber),和位于较低区域的、所述第二气体流进料的收集室,该收集室由管束(列管,tube bundle)间隔开,当使用时将其垂直放置,以便待处理液体混合物沿管壁通过几乎均匀的液膜向下流而形成。分配室一般位于汽提塔上段的20%处,而收集室位于下段的20%内。

[0074] 汽提塔的温度在也称之为顶部的上段通常在170到210℃的范围内,优选为180到200℃,而在也称之为尾部的下段,温度范围为180到220℃,优选为190到210℃。压力比反应器的压力低优选0.2至2.0,更优选0.5至1.5MPa。

[0075] 在上述条件下,氨基甲酸铵倾向于迅速分解形成氨和二氧化碳,而已经在反应器内形成的尿素保持基本不变。利用氨作为汽提气体进行汽提。在本发明的优选实施方式中,利用存在于离开反应器的流中的相同氨作为汽提气体进行分离-汽提步骤。该优选技术的进一步细节可在例如专利US3,876,696中找到,它的内容在此公开作为参考。后者技术称为“自汽提”。

[0076] 在分离-汽提步骤中形成且至少部分进料入冷凝步骤(iv)的第一气体混合物,包含过量的氨,此外还有源自反应器内没有转化的大多数氨基甲酸铵的分解的CO₂,以及可选地少量的水。它还包括可能的惰性气体和在汽提塔进料流中包含的钝化剂。根据本发明,优选将全部的第一气体混合物转移到冷凝步骤,然而,当必要时,本领域技术人员可决定将部分、不超过20%的具有高热含量的所述气体混合物直接转移到反应器,以调节它的能量平衡。

[0077] 通常在例如管束式或表面式的适当冷凝器中进行冷凝步骤(iv),其中用冷凝热加热其他流体。冷凝热优选的是用于制备蒸汽,但根据本领域已知的特定变体,也可将其用于向在中等压力或低压下氨基甲酸铵的随后的分解步骤之一提供热量。

[0078] 可在已知工艺中采用的常规条件下(温度、压力和组成)进行冷凝步骤(iv),条件是这些条件可防止在冷凝器内和/或离开冷凝器的管线内形成固体氨基甲酸铵。冷凝器(C)的压力基本上与汽提塔(S)的相同或低100-200KPa。

[0079] 将在冷凝步骤中形成的第三液体混合物转移到反应器(R)并基本形成对未转化成尿素的反应物的回收。在比步骤(iv)的压力高的压力下进行反应步骤(i),按照本发明的方法的步骤(v)将第三液体混合物向反应器的转移适当地包括再压缩阶段。这可依靠泵进行,但由于涉及的压差,认为使用由高压下纯氨流进料的喷射器的推力更为方便,在进料中包含新鲜的氨,以及来自尿素提纯段的可能液氨。

[0080] 将惰性产物和钝化氧气转移至冷凝步骤,第一气体混合物不可冷凝并保持气相,可将其直接从冷凝器(C)除去,但优选的是将其在位于冷凝器下游的第二分离器(D2)中分离。因此获得的惰性和钝化产物流通常还可包含相对于第三液体混合物液气平衡的氨和/

或CO₂,所述惰性和钝化产物可从装置洗出或方便地将其送到随后的尿素分离和纯化段,其中钝化剂仍可以有助于保持外露材料的有效耐蚀性。

[0081] 从仍存在于在分解-汽提步骤(iii)中制造的第二液体混合物中的氨和氨基甲酸铵中分离和提纯尿素是在随后的分解和分离段中实现的,在中等(1.1MPa到2.5MPa)和/或低(从0.2MPa到0.8MPa)压力下操作。此分离步骤可使用本领域特定文献所述的任意方法实现,它允许获得含有氨基甲酸铵和氨的含水溶液的回收液流,以及可能的,基本由氨组成的流。

[0082] 例如,适当的分离和纯化段是那些在前述出版物“Encyclopaedia of Chemical Technology”的图1至图5中示意性示出的段。

[0083] 因此从氨基甲酸铵和氨中分离的尿素通常是作为含水溶液获得,它经受最后的真空下(至多达0.001MPa)的脱水步骤,在一方面获得水,以及在另一方面获得基本纯的尿素并将其送入常规造粒工艺,等。

[0084] 尿素的分离和纯化步骤还包含最后的脱水步骤和离开合成装置的废水纯化段。

[0085] 来自分离和纯化步骤的不同子段(subsection)的含有氨基甲酸铵的各种液体或双相流(在中等压力和低压下氨基甲酸盐的分解,氨基甲酸盐的再冷凝,尿素的脱水,废水的纯化),是在单一循环流中收集的,一般由氨基甲酸铵的含水溶液组成,该含水溶液在一般由泵进行适当的压缩后送往高压冷凝器,其中上述冷凝步骤(iv)发生。用于此目的的泵是由技术人员基于所需流速从市场上通常可获得的泵中选择的,如,例如,循环泵、离心机或剂量仪。回收的液体混合物有助于步骤(iv)的高压冷凝,然后将其作为部分所述第三液体混合物回收到反应器。

[0086] 根据图1描述的方案进一步说明了根据本发明的方法,其涉及尿素的高压和高温合成段的优选实施方式。

[0087] 诸如泵、阀、传感器等的部件和可能的设备对于充分理解图示方法没有显著意义,因此在上图1中没有示出它们。在任何情况下都不应把根据本发明的方法认为限于纯粹用于说明目的附图所述的内容。

[0088] 图1的方案示出了通过溢流(T)和管线4与气/液分离器(D1)连接的反应器(R),进而通过用于传输反应产物的液体混合物的、由减压阀(V2)插入的管线5和13从D1的下段(lower section),一般是从底部连接到汽提塔(S)。通过减压阀(V1)插入其中的管线6和14将分离的气相(第二气体流)从同一分离器(D1)的上段(顶部)传输到汽提塔(S)的底段(bottom section)。通过管线7,所述汽提塔(S)从下面与未在图中示出的尿素分离和纯化段相连,通过管线9从尿素分离和纯化段将氨基甲酸铵溶液回收到冷凝器(C),可能连同加到新鲜氨的进料流的几乎纯的液态氨流一起通过管线1送到喷射器(排出器,ejector)(E)。汽提塔(S)的气体的出口通过管线8连接到冷凝器(C)。用管线10表示冷凝器(C)的出口并随后将其连接到分离器(D2),从分离器的顶部通过管线11将惰性气体连同清洗气体一起除去,并从其底部的管线12将载有回收产物的进料流(第三液体混合物)经由喷射器(E)和进料管线3排放到反应器(R)。

[0089] 根据本发明的方法可在具有上述特征的装置中进行,装配有包含以上参考图1方案所示的设备和连接的合成段。

[0090] 因此,本发明进一步的目的涉及用于实现根据本发明的方法的装置,包含合成段,

其中垂直反应器(R)与下落液膜管束式(falling liquid film tube-bundle type)垂直汽提塔(S)流体连接,其特征在于,气液分离器(D1)介于所述反应器和所述汽提塔之间,所述分离器的一侧被连接到反应器(R)的顶部,从该反应器(R)中产生两个流体连通所述汽提塔(S)的管线,从而气体混合物的输送管线将所述分离器(D1)顶部与汽提塔(S)的下段连接,并且液体混合物的输送管线将所述分离器(D1)与汽提塔(S)的上段连接。在所述分离器(D1)和所述汽提塔(S)之间,还可优选插入两个减压设备,优选是两个阀(V1)和(V2),每个分别在所述设备的两个流体连接管线其中一个之上。

[0091] 此装置可照此从新的结构开始获得,或可简单和方便地通过改进的用于合成尿素的现有装置获得,所述现有装置装配有适于在自汽提条件下操作的汽提塔,通过使用反应器(R)下游的气液分离器(D1),依靠两条管线连接到汽提塔(S),如此使得用于输送气体混合物的顶部管线通过优选为阀(V1)的第一减压器件连接到汽提塔的下段,以及用于输送(第一)液体混合物的底部管线通过优选为阀(V2)的第二减压器件连接到汽提塔的上段。

[0092] 因此本发明的进一步的目的涉及增强用于从氨和二氧化碳开始并伴随中间产物氨基甲酸铵形成的制备尿素的现有工艺的方法,它是在高压合成段操作,包括:

[0093] -在用至少一个新鲜二氧化碳流和至少一个液氨流进料的垂直反应器(R)中进行反应步骤,该垂直反应器(R)在12到20MPa的范围内的总压力下操作,以其本身或氨基甲酸铵形式的 NH_3/CO_2 的摩尔比范围为2.1至6,优选为2.8至4.5,在反应器的上部区域形成的流出液体混合物包含尿素、水、氨和未转化的氨基甲酸铵;

[0094] -在位于所述反应器(R)下游的称之为汽提塔(S)的适当垂直管束式装置中进行在所述液体混合物中氨基甲酸铵的分解-汽提步骤以及对由此形成的包含二氧化碳和氨的气体流的分离;以及

[0095] -在冷凝器(C)内离开所述汽提塔(S)的气体流的冷凝步骤,形成包含氨基甲酸铵的液体流,作为回收产物向所述第一反应器进料,

[0096] 其特征在于,包括以下操作:

[0097] (a)优选在达到反应器的压力的压缩阶段之前,将钝化剂引入进料到反应器的所述二氧化碳流,该钝化剂以这样的量:相对于二氧化碳的摩尔数,它的当量氧含量为至少0.1mol%,优选为0.15至0.30mol%,

[0098] (b)调节反应器的压力和温度条件,使得至少在反应器的上部区域形成气相,包含与所述液体混合物液汽平衡的至少部分钝化剂;

[0099] (c)将气液分离器(D1)定位于所述反应器(R)和所述汽提塔(S)之间,基本上在与反应器相同的压力下操作,以形成进料到所述汽提塔(S)的下段内的包含至少部分钝化剂的第二气体混合物,将剩余的液体混合物进料到同一汽提塔的上段;

[0100] (d)在汽提塔(S)中建立所述分解-汽提步骤的操作条件,使得它在比所述反应步骤的压力低至少0.1MPa,优选0.2至2.0MPa,更优选0.5至1.5MPa的压力下进行;

[0101] 在所述增强方法(或根据更广泛使用的英语术语,称为改进(revamping))的优选实施方式中,将优选为上述的类型(V1)和(V2)的两个阀的两个减压器件介于所述分离器(D1)和所述汽提塔(S)之间,其作用于分别由所述第二气体混合物和所述液体混合物组成的向汽提塔的进料流。

具体实施方式

[0102] 现在参照图1描述了本发明的方法的一些实施方式,所述描述绝不限制本发明的总体范围。

[0103] 在以下实施例中,提供了多种流的组成,涉及到基本的组分尿素、氨、二氧化碳和水,即使二氧化碳和氨可以在液体流中以之前所示的盐形式之一存在的事实。使用术语“空气”无差别的表示空气和惰性产物,因为在合成循环中的制度条件(regime condition)下耗氧量几乎可忽略不计。

[0104] 实施例

[0105] 根据本发明,实现尿素合成的方法根据图1所示方案操作,其中将包含CO₂、NH₃和作为钝化剂的适量O₂的气体流进料到汽提塔(S)的底部(基部,base),此外还有来自气液分离单元(D1)的惰性产物和痕量的水。没有将更多量的空气或其他钝化剂单独进料到汽提塔底部或装置的其他部分。参考图1中所示的方案和1,000kg/h的尿素的标称(额定,nominal)产量。忽略以流速低于0.5kg/h存在的杂质,如,例如,氢气、氦气、金属盐。

[0106] 将以下产物分别进料到反应器(R):

[0107] -在120℃和16.3MPa下作为气体流通过管线2的730kg/h的CO₂和8kg/h的空气;

[0108] -在130℃和16.3MPa下作为氨基甲酸铵的溶液通过管线3的492kg/h的CO₂、1,700kg/h的NH₃和300kg/h的水,通过喷射器(E)从通过管线1的790kg/h的基本纯的液NH₃和通过管线12的氨基甲酸铵的回收溶液的组合获得,包含492kg/h的CO₂、910kg/h的NH₃和300kg/h的水。

[0109] 在本发明的实施例中的术语空气是指与海平面处的干燥空气的平均组成相对应的气体的混合物,基本上包含按重量计75.4%的氮气、按重量计23.2%的氧气、按重量计1.4%的氩气、其量可忽略不计的其他气体。在新鲜CO₂压缩机(在图中没有示出)的第一步中引入空气。

[0110] 基本上绝热并属于常规类型的反应器(R)在顶部区域达到约16.0MPa的压力和190℃的反应混合物的温度。在这些条件下,按重量计约97%的反应混合物处于液态。

[0111] 将在基本上相同的压力和温度下从反应器(R)的溢流(T)排出的、包含产生的全部尿素的双相流4被送到气液分离器(D1)。特别地,由以下组分表征:

[0112] 尿素=1000kg/h

[0113] H₂O=600kg/h

[0114] CO₂=489kg/h

[0115] NH₃=1133kg/h

[0116] 空气=8kg/h

[0117] 基本上在与反应器(R)的顶部相同的压力和温度下操作分离器(D1)。它包括装有液面自动探测装置的垂直圆柱体。

[0118] 通过管线5从分离器(D1)的底部收集的液体流(第一液体混合物),具有以下组分:

[0119] 尿素=1000kg/h

[0120] H₂O=600kg/h

[0121] CO₂=487kg/h

[0122] $\text{NH}_3 = 1083\text{kg/h}$

[0123] 空气 = 1kg/h

[0124] 通过由蝶式自动控制阀组成的阀(V2)使所述流处于15.1MPa的压力和188℃的温度下,所述阀(V2)关联于分离器(D1)内的液面探测器而被激活,然后所述流通过管线13进料到汽提塔(S)的顶部。

[0125] 通过管线6从分离器(D1)顶部收集由2kg/h的 CO_2 、50kg/h的 NH_3 和7kg/h的空气组成的气体流(第二气体混合物)。通过阀(V1)使所述气体混合物膨胀到压力为15.1MPa和温度为188℃,并通过管线14使其进料到汽提塔(S)的下段,优选在汽提塔底部内液面之上的高度。

[0126] 进料到汽提塔底部的气体混合物包含大多数的引入反应器的钝化氧和基本上全部的惰性气体。这样当温度达到最高(高于目前工业化装置中使用的200℃)时,它可在汽提塔底部的收集室内达到最优分布并可从暴露于最极端腐蚀条件的金属壁开始实施双倍的汽提和钝化作用。

[0127] 在15.1MPa和207℃的底部温度,在自汽提状态下操作汽提塔(S)。该设备由带有用于在尿素的合成段中使用的管和25/22/2 Cr/Ni/Mo不锈钢内涂层的、具有适当体积的常规垂直管束式汽提塔组成,它的结构和构造特征为本领域技术人员所熟知并在特定技术文献中广为描述。

[0128] 在190℃和15.1MPa下将气体流(第一气体混合物)从汽提塔(S)顶部排出,并通过管线8进料到冷凝器(C),其由以下组分表征:

[0129] $\text{CO}_2 = 374\text{kg/h}$

[0130] $\text{NH}_3 = 618\text{kg/h}$

[0131] $\text{H}_2\text{O} = 102\text{kg/h}$

[0132] 空气 = 8kg/h

[0133] 从汽提塔(S)底部排出的液体流7由以下各项组成:

[0134] 尿素 = 1000kg/h

[0135] $\text{H}_2\text{O} = 498\text{kg/h}$

[0136] $\text{CO}_2 = 115\text{kg/h}$

[0137] $\text{NH}_3 = 515\text{kg/h}$

[0138] 将该液体流7送至随后的尿素提纯和浓缩步骤,为了简单起见,没有在图中显示此步骤。这些基本上由常规中压和低压分离段和常规SNAMPROGETTI尿素工艺的浓缩段组成,所述尿素工艺的基本方案提供于,例如,如前所述的出版物“Encyclopaedia of Chemical Technology”的第561页。具有约100摄氏度的温度的富集氨基甲酸盐的含水流具体由以下各项组成:

[0139] $\text{H}_2\text{O} = 198\text{kg/h}$

[0140] $\text{CO}_2 = 121\text{kg/h}$

[0141] $\text{NH}_3 = 342\text{kg/h}$

[0142] 在加入离开汽提塔(S)的气体流8之后,所述含水流从汽提塔(S)下游的所述纯化和浓缩段重新获得,以及在15MPa的压力下通过泵再次压缩并通过管线9将其送至冷凝器(C)。

[0143] 也包含新鲜进料的氨的790kg/h的氨的液体流1从同一段再次获得,在22.4MPa下压缩,并在100℃的温度下将其送至喷射器,其中由于高压,其产生回收的氨基甲酸铵的流12的推力,从而使其回到反应器(R)的操作压力。

[0144] 将由来自以上管线8和9的流的组合组成的双相混合物在管侧进料到水平管束式换热器类型的冷凝器(C)(为技术人员所知的Kettle型冷凝器)。在15MPa和约155℃下操作,在冷凝器(C)内冷凝仍为气态的大多数CO₂,并发生反应以形成氨基甲酸铵,而通过与形成的中压蒸汽(约1MPa)交换减去生成的热量。

[0145] 离开冷凝器(C)的主要为液体的流10具有以下组分:

[0146] H₂O=300kg/h

[0147] CO₂=495kg/h

[0148] NH₃=960kg/h

[0149] 空气=8kg/h

[0150] 将所述流10送至气/液分离器(D2),从中在顶部获得由CO₂=3kg/h;NH₃=50kg/h;空气=8kg/h组成的气体流11,且如前所述,依靠喷射器(E)将在底部的剩余流12回收反应器(R)。

[0151] 在上述工艺条件下,以及装置启动和在制度条件下,耗氧量几乎为零且所述氧连同其他惰性气体实际上从管线11的流重新获得,随后被送至尿素提纯步骤,最后从中获得的具有基本上类似于空气的组成的流作为钝化剂进料到反应器(R),进行开放式纯化。

[0152] 根据以上实施例进行的尿素的合成方法,在一年的运行时间内,不管是在汽提塔底部,或是在装置其他部分和段内,甚至在没有单独向汽提塔进料钝化剂的情况下,都没有显示出任何显著的腐蚀现象。

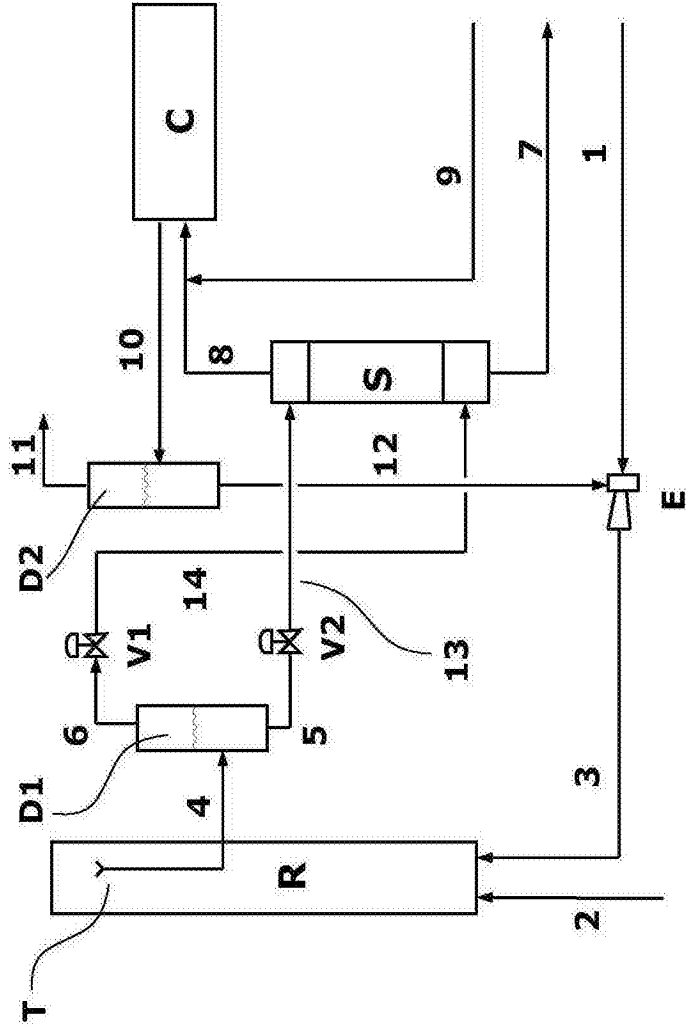


图1