

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88106842.X

[51]Int.Cl⁵

C07C273 / 04

[45]授权公告日 1994 年 6 月 8 日

[24]颁证日 94.3.25

[21]申请号 88106842.X

[22]申请日 88.8.13

[30]优先权

[32]87.8.13 [33]AU[31]PI 3711 / 87

[73]专利权人 澳大利亚-太平洋肥田料有限公司

地址 澳大利亚昆士兰州

[72]发明人 马克斯·林敦 安东尼·马丁·布朗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 于燕生 林玉贞

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 提高尿素生产的方法

[57]摘要

一种生产尿素的方法,包括以下步骤:二氧化碳和氨反应而生成氨基甲酸铵,然后氨基甲酸铵分解而生成一种由尿素和水组成的反应混合物,其中,该反应混合物与半渗透膜的一面相接触,而一种能够除去反应混合物中的水及可能的其它反应产物的干燥流体与半渗透膜的另一面相接触。

权利要求书

1.一种生产尿素的方法,包括以下步骤:二氧化碳和氨反应而生成氨基甲酸铵,然后氨基甲酸铵分解而生成由尿素和水组成的反应混合物,其中,该反应混合物和半渗透膜的一面相接触,而一种能够除去反应混合物中的水及可能的其他反应产物的干燥流体与半渗透膜的另一面相接触。

2.根据权利要求1的方法,其中,在与所述半渗透膜相接触的复合的合成/转化提高区中生成氨基甲酸铵,并使之分解而生成由尿素和水组成的所述反应混合物。

3.根据权利要求1的方法,其中,在合成区内生成氨基甲酸铵并使之分解而生成由尿素及水组成的所述反应混合物,然后将所述反应混合物通入与所述半渗透膜相接触的独立的转化提高区。

4.根据权利要求2或3的方法,其中含有氨基甲酸铵的再循环混合物与所述的氨和二氧化碳一起送入合成区。

5.根据权利要求1的方法,其中所述的半渗透膜对传送水和也可能有的尿素,比传送所述反应混合物中的其它组分具有更高的渗透力。

6.根据权利要求5的方法,其中所述的半渗透膜可以是一种选自全氟羧酸酯和全氟磺酸酯膜材料的任意的增强材料,也可以是其组合物。

7.根据权利要求1的方法,其中所述的干燥流体是一种能使所述反应混合物中的水及可能的其它反应产物优先地迁移通过所述半渗透膜的液体。

8.根据权利要求7的方法,其中所述的干燥流体是氨。

9.根据权利要求1的方法,其中所述的反应是在140~250℃的温度范围内进行。

10.根据权利要求9的方法,其中所述的反应是在160~220℃的温度范围内进行。

11.根据权利要求1的方法,其中所述的反应是在15~50MPa的压力范围内进行。

12.根据权利要求11的方法,其中所述的反应是在25~45MPa的压力范围内进行。

13.根据权利要求1的方法,其中将温度和/或压力调整到在所说的半渗透膜的两面基本上相等。

14.根据权利要求1的方法,其中温度和/或

压力在半渗透膜两面是不等的。

15.根据权利要求1的方法,其中:

(a) 所述的反应混合物是在所说的半渗透膜的一面上形成的或是加到所述的半渗透膜的一面上;

(b) 所述的干燥流体被加到所述半渗透膜的另一面;

(c) 除去提高的反应混合物,在该提高的反应混合物中含有比在所述的反应混合物中更低的以二氧化碳形式存在的碳和氨基甲酸铵;

(d) 从所述的提高的反应混合物中回收尿素,也可以从所述的干燥流体中回收尿素。

本发明涉及一种在二氧化碳和氨反应而生产尿素中提高转化和/或转化率的改进方法。

正如人们所熟知的,二氧化碳和氨可以相互反应而生成氨基甲酸铵。还知道氨基甲酸铵可以转化成尿素和水。另外,还可以由二氧化碳和氨在适当的温度压力下进行反应并持续足够的时间以使最初形成的氨基甲酸铵转化成尿素而直接生产尿素。一般采用的温度高于150℃,而压力大于10MPa。这种直接的方法是目前大多数工业合成尿素的基础。但是,也都知道,在任何工业实践合适的温度和压力下,转化百分率(进料二氧化碳中转化为尿素的比例以百分率表示)是有限的。还知道这种限制主要是由于水和尿素之间的逆向反应而建立的平衡所引起的。根据最新文献中的记载(D.M.Gorlovskii和V.I.Kucheryavii, Zhurnal Prikladnoi Khimii 53.11, 2548-2551, November 1980),平衡时尿素最大可能的转化率接近86%,但是实验上获得的最高的尿素转化率接近84%。I.Mavrovic和A.R.Shirley在文章(kirkothmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, John Wiley and Sons 出版, 纽约(1983) 23卷, 548~575页)中描述了几个最新的尿素工艺,它表明在现技术阶段,氨基甲酸铵向尿素的单次最高的转化率是由UTI热循环工艺获得,据报导每次转化率达72~74%。在美国专利3236888(wentworth)中,只有一个引用的实例给出了尿素的转化率,根据导入反应器的二氧化碳计算,约为每次76%。E. Guccione (Chemical

Engineering, 26, 9, 1966, 96~98 页) 在讨论这种同样方法时指出, 较高的温度 (380~450 ° F) 可以使 CO₂ 向尿素的转化达到 80~85% 的高转化率。

由文献 (见 Krase 和 Gaddy, Journal American Chemical Society, 52, 3088- 3093 (1930)) 还知道, 曾经有人尝试用气体或液体状态的脱水剂来除去上述工艺过程中所产生的水来增加氨基甲酸铵向尿素的转化量。

在 Ruf 等人的文章 (Swiss Chem. 6 (1984) Nr. 9, 129~ 141, 和 Swiss Chem / 8 (1986) Nr.10a 18~ 25) 中有一种关于根据设想的新技术而模拟的尿素工厂及提高产量的理论描述, 其中用一种半渗透膜从尿素熔体中选择性地除水。在后一篇论文中, 认为可以设想一种逆向渗透工艺, 其中用反应器中的高压将水通过形成反应器壁的膜而除去, 而且该膜能克服渗压梯度。

文章表明作者还不知道有一种膜能实现这种方法, 但是其未来的发展是可以予见的。还进一步指出, 理论上可行的这种工艺操作, 其模拟和计算上所说明的益处及改进的方法不限于特殊膜工艺, 而可用于任何一种可行的去水工艺。

在引出本发明的工作中, 现在已发现可以使用一种适宜的半渗透膜以除去反应混合物中的水和可能有的其他反应产物, 包括尿素, 该反应混合物或由氨和二氧化碳产生或者由氨基甲酸铵产生。因此, 本发明的方法在由原料向尿素的转化和 / 或该原料向尿素的转化率方面提供了一种改进。

根据本发明, 提供了一种尿素的生产方法, 该方法包括以下步骤: 二氧化碳和氨反应而生成氨基甲酸铵, 然后氨基甲酸铵分解而生成一种由尿素和水组成的反应混合物, 其中, 该反应混合物与一种半渗透膜的一面相接触, 而一种能够除去反应混合物中的水及可能的其他反应产物的干燥流体与该半渗透膜的另一面相接触。

氨基甲酸铵可以通过氨和二氧化碳在一个与半渗透膜相接触的合成 / 转化提高区中进行反应而就地制得。另一方面, 氨基甲酸铵也可以在一个作为合成区的单独的尿素反应器中制备, 然后将该反应混合物送入与膜相接触的转化提高区。在任何一种情况下, 如果需要, 氨基甲酸铵的再循环混合物也可以和氨及二氧化碳一起送入合成区, 以进一步提

高转化效率。所用的氨和二氧化碳的摩尔比是在尿素生产中所熟知的, 一般来说氨对二氧化碳的比例大于 2。

举例来说, 该反应可以在 140~250℃, 最好为 160~220℃ 的范围内的温度下, 在 15~50MPa, 最好是 25~45MPa 的范围内的压力下进行。

可以理解, 半渗透膜必须由能承受尿素合成过程中的高温和高压条件的材料制成。在本方法的一个实施方案中, 温度或压力均可调节到使膜两边至少基本上相同。然而, 另一方面, 如果膜足够强或足以承受压差的话, 则膜两边的温度和 / 或压力也可以不一样。膜还必须对传递水和可能的尿素比对传递反应混合物的其他组份 (特别是二氧化碳和氨基甲酸铵) 具有更高的渗透力。下面将详细地描述合适的材料。

根据本发明所使用的干燥流体可以是任何一种流体, 只要它能使反应混合物中的水及其他可能的反应产物 (包括尿素) 优先迁移通过该膜。目前最优选的干燥流体是氨。在其超临界状态时 (约 132℃ 和 12MPa), 氨能形成一种对水有高亲合力的浓流体且能溶解尿素。但也应该明白, 根据本发明, 也可以改用其它干燥流体, 如空气或二氧化碳。

本发明不同于传统的逆向渗透工艺 (如上述 Ruf 等人的文章中所指出的) 是在于本发明在对着反应混合物的该膜的另一面; 如前所述, 使用干燥流体, 并且, 例如, 可以在该膜两边压力基本相等的情况下进行实施。

总而言之, 本发明包括一种生产尿素的方法 (既可以一步进行也可以二步进行), 其中二氧化碳、氨和 / 或氨基甲酸铵是在合成区内进行反应, 如有必要, 可以将该反应混合物由反应区送入转化提高区, 它包括:

(a) 在转化提高区中使用一种半渗透膜, 该膜对传递水和可能的尿素比对传递反应混合物中其它组分, 特别是二氧化碳或氨基甲酸铵具有更高的渗透力, 所述的半渗透膜是被适当地固定和支撑;

(b) 将反应混合物在适当的高温 and 高压下给料到所述的半渗透膜的一面;

(c) 将干燥流体例如氨, 在适当的温度和压力下给料到所述的半渗透膜的另一面;

(d) 除去一部分提高的反应混合物, 该混合物与所说的反应混合物相比, 含有更低的以二氧化碳形式存在的碳和结合的氨基甲酸铵 (通常尿素含量较高);

(e) 如果需要, 可以从提高反应混合物的除去部分中回收尿素;

(f) 从干燥流体中回收尿素。

用于本发明方法中的半渗透膜可以由任何一种膜材料制成, 只要该材料具有所需的性能并且在本发明方法的温度和压力条件下有足够的稳定就行。例如, 这类材料可以是一种全氟羧酸酯膜 (如 FLEMION), 一种全氟磺酸酯膜 (如 NAFION 117), 一种这类膜的增强型 (如 NAFION423 或 NAFION 324) 或者是这些类型结构的组合物 (如 NAFION 901)。另一方面, 可以使用另一种材料或一种复合材料如一种或多种材料 (例如聚合物) 与其它类型的材料 (例如多孔陶瓷膜材料) 复合的材料以获得改进的转化和/或稳定性。所说的半渗透膜可以是如膜技术领域内专业人员所熟知的任一种适宜的形式, 例如薄膜形式, 片式, 中空纤维形式或管式。(FLEMION 是日本 Asahi Glass Co.Ltd 的注册商标: NAFION 是美国 E. I. Dupont de Nemours & Co.的注册商标)。

直到现在所进行的试验中, 我们已经认识到本发明的方法与以前所报导的任何一种尿素合成工艺相比, 通过单次工艺能获得更高的尿素转化。此外, 本发明还使尿素转化工艺加快。

下面将通过实例并参照附图进一步详述本发明。

图 1 示意性地表示了一种用来实施本发明方法的设备, 并且它使用了一个外部转化提高区 (外 CEZ);

图 2 示意性地表示了另一种用来实施本发明方法的设备, 并且它使用了一个内部转化提高区 (内 CEZ);

图 3 表示了有关实施例 1 中的玻璃反应器 (GRC)。

如前所述, 本方法的特点是将水和其它可能的反应产物 (包括尿素) 从转化提高区穿过一种适宜的半渗透膜传送到一种干燥流体中, 从而使得氨基甲酸铵转化成尿素的正反应较逆反应有所增高, 因此提高了转化率。如前所述, 干燥流体可以是任何

一种流体例如氨, 只要它能使水和可能的其它反应产物优先地从转化提高区迁移通过该膜。

本发明可以两种方式中的任一种形式进行实施。转化提高区 (CEZ) 既能结合在合成反应器内 (内 CEZ), 也可以结合在合成反应器后面的一个独立的反应器中 (外 CEZ)。这两种方法均能用于新的尿素生产厂中。通过翻新改造, 后一种方法 (外 CEZ) 将适用于现存的工厂。面前一种方法 (内 CEZ) 则根据现存的工艺设计, 在适当的条件下可用于现存的工厂中。

附图 1 中所描述的外 CEZ 实施方案能适用于一般的经过翻改的现有尿素工厂或新工厂, 它包括含有半渗透膜 5 的容器 11, 该容器 11 位于尿素反应器 (合成区) 3 的下游, 并输入反应混合物 12。同时, 将一种干燥流体 6 供入干燥区 8, 干燥区 8 位于半渗透膜 5 的反面。水及可能的其他反应产物可以优先地由转化提高区 4 中的流体穿过半渗透膜 5 而传送到干燥区 8 中的流体, 从而使得转化提高区 4 中的氨基甲酸铵转化为尿素的反应进一步进行。进一步说, 氨基甲酸铵再循环混合物 10 可以另外供入合成区 3 和/或 CEZ4。从 CEZ4 中除去提高的反应混合物 9, 并由提高的反应混合物 9 中回收尿素, 也可以由从干燥区 8 排出的流体 7 中回收尿素。

图 2 示意性地表示了内 CEZ 实施方案, 它适用于新的尿素工厂和那些带有适宜反应器的现有工厂。膜 5 被结合在初级反应器 13 中, 该反应器 13 包括合成区 3 和 CEZ4。按照一般的实践, 将二氧化碳 1 和氨 2 供入尿素反应器, 使其在合成区 3 中首先反应而成氨基甲酸盐, 然后再生成尿素。或者, 也可以将氨基甲酸盐再循环混合物 10 另外供入合成区 3。水和可能的其他反应产物能优先地由转化提高区 (CEZ) 4 穿过膜 5 传送到供入干燥区 8 的干燥流体 6 中, 从而使 CEZ4 中的氨基甲酸盐转化成尿素的反应进一步进行。由 CEZ4 除去提高的反应混合物 9, 并由提高的反应混合物 9 中回收尿素, 也可以由从干燥区 8 排出的流体 7 中回收尿素。

本发明下面的实施例实际上不是用来限制本发明, 而是说明根据本发明可以获得的改进的转化率。

实例 1

(a) 设备:

用于本实例的设备示于图 3。如所示, 一种玻璃反应器 14 (GRC) 由两部分 15、16 (每个容积为 9.3 立方厘米) 和聚四氟乙烯垫片 18 所组成, 15、16 两部分由一种 NAFION117 的半渗透膜 (全氟磺酸酯膜) 17 (仅在第一实验中) 所隔开。该实验是在带有玻璃衬的不锈钢压热器中, 在无水氨的压力下进行的。通过玻璃毛细管 19、20 (每只内径为 1 毫米) 将压力传送到 GRC 的两个部分中。毛细管在反应期间能起到阻止试剂从 GRC 中跑失的作用。

(b) 氨基甲酸铵的制备:

氨基甲酸铵的制备如下: 将干燥的二氧化碳气体通入玻璃设备中的无水液氨中, 在一真空干燥器中除去多余的氨和二氧化碳, 并在使用前将干燥的氨基甲酸铵贮存在密封的玻璃安瓿中。

(c) 尿素的分析方法:

收集该实验的产物, 通过使大部分过量氨蒸发、在水中 (100~300 毫升) 溶解产物并在 $85 \pm 3^\circ\text{C}$ 的真空下于旋转蒸发器中干燥而以重量法分析尿素。在整个浓度范围内对氨基甲酸铵和尿素的混合物进行重量法试验。并发现其精确度高于 $\pm 0.5\%$ 。对氨基甲酸铵和回收的尿素所作的元素分析表明, 在两种情况中 C.H.N 和 O 的比例都是正确的, 其分析精度在 $\pm 0.4\%$ 以内。

(d) 用半渗透膜进行反应:

在第一个实验中, 将 4.3 克氨基甲酸铵装入膜 17 上方的 GRC 上半部 15 中。该反应是在 $175 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 $40 \pm 3\text{MPa}$ 的无水氨的压力下进行一小时。

(e) 不用膜进行反应:

在第二个实验中, 膜被省去, 将 4.4 克氨基甲酸铵装入 GRC 的下半部 16。该反应是在 $175 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 $40 \pm 3\text{MPa}$ 的无水氨的压力下进行一小时。

(f) 结果:

在用膜进行的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 86.8%。而在不用膜进行的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 74.1%。

这个实例说明了以本发明两种形式中的任一种形式的 CEZ 中获得的氨基甲酸铵向尿素的转化率: 不管是如图 1 中所示的外 CEZ, 还是如图 2

中所示的内 CEZ, 在实验条件下, 停留 1 小时, GRC 的上半部 15 起 CEZ4 的作用, 而 GRC 的下半部 16 起干燥区 8 (见图 1 和图 2) 的作用。这个实例还说明使用本发明在给定条件下单次就可得到比以前所报导的高的转化率。

实施 2

本实验除了所用的膜是 NAFION423 和反应是在 $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下进行一小时 (用膜和不用膜两种) 以外, 采用与实例 1 中同样的设备和同样的方法进行。

结果, 在用膜进行的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 68.6%。而在不用膜的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 54.8%。

实例 3

本实验除了用膜和不同膜的实验都是在 $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行 2 小时以外, 采用与实例 2 同样的方法和设备进行。

结果, 在用膜的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 79.1%, 而在不同膜的实验中, 该转化率为 69.0%。

实例 4

本实验除了用膜和不用膜的实验都是在 $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行 3 小时以外, 采用与实例 2 中同样的方法和设备。

结果, 在用膜的实验中氨基甲酸铵向尿素的转化率为 86.1%, 而在不用膜的实验中, 该转化率为 71.3%。

实例 5

除了所用的膜是 NAFION324 以外, 本实验采用与实例 2 相同的方法和设备。

结果, 在用膜的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率是 76.8%, 而在不用膜的实验中, 该转化率是 54.8%。

实例 6

除了用膜和不用膜的实验都是在 $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行 6 小时以外, 本实验采用与实例 5 中同样的方法和设备。

结果, 在用膜的实验中, 氨基甲酸铵向尿素的转化率为 92.8%, 而在不用膜的实验中, 该转化率为 86.2%。

实例 7

除了用膜和不用膜的实验是在 $29 \pm 3\text{MPa}$ 的

无水氨的压力下进行以外，本实验采用与实例 1 同样的方法和设备。

结果，在用膜的实验中，氨基甲酸铵向尿素的转化率为 79.7%，而在不用膜的实验中该转化率为 68.1%。

实例 8

除了所用膜为 NAFION901 以外，本实验采用与实例 2 中相同的方法和设备。

结果，在用膜的实验中，氨基甲酸铵回尿素的转化率为 61.6%，而在不用膜的实验中该转化率为 54.8%。

实例 9

除了所用温度为 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 以外，本实验采用与实例 2 中相同的方法和设备。

结果，在用膜的实验中，氨基甲酸铵向尿素的转化率为 86.9%，而在不用膜的实验中该转化率为 75.7%。

实例 1 至 9 说明了根据本发明采用膜及干燥流体，在给定的时间里可以获得比不用膜更高的氨基甲酸铵向尿素的转化率。另外，比较实例 3 和实例 4，可以看出，实例 3 中根据本发明的 2 个小时内氨基甲酸铵向尿素的转化率和实例 4 中不用膜的 3 小时内的转化率相比较，在其他条件相同的情况下，前者要比后者高。这说明按照本发明可以提高该转化率。

本领域的技术人员一定明白，对于在此详细描述的特例可以作一些调整或改变，而不脱离如前所述的本发明的主要原则，本发明的范围可以延伸而包括全部这些调整 and 改变。

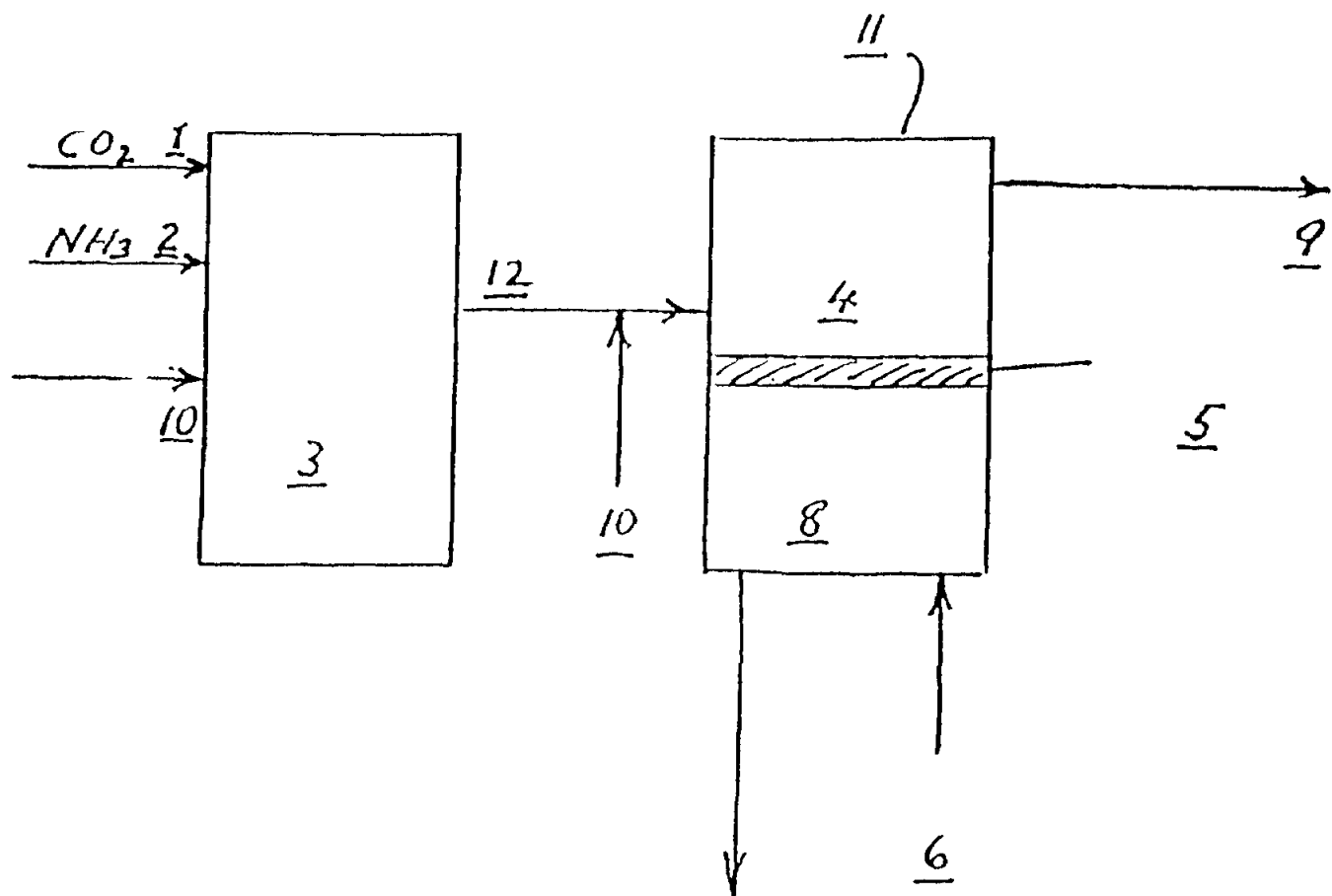


图 1

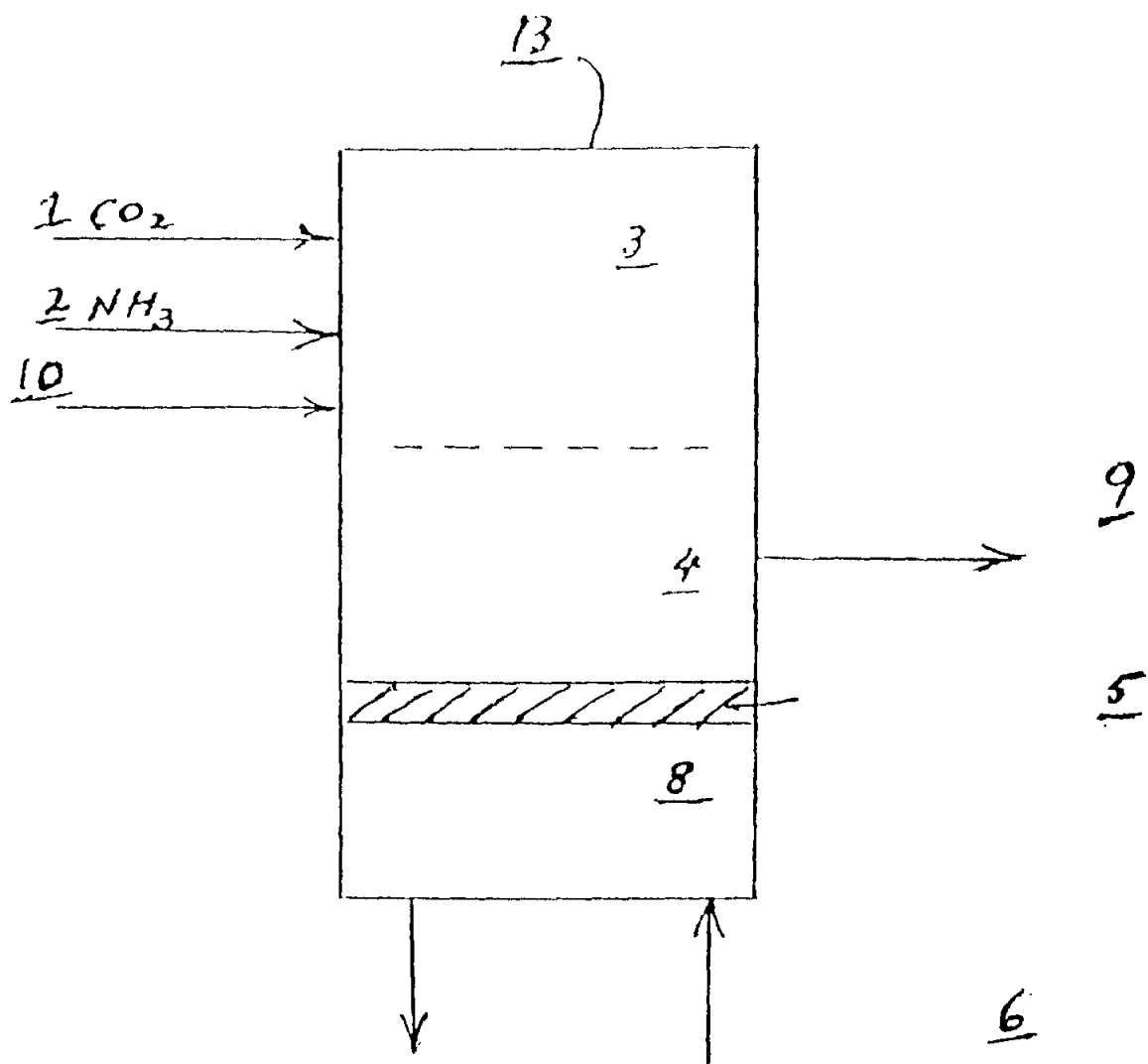


图 2

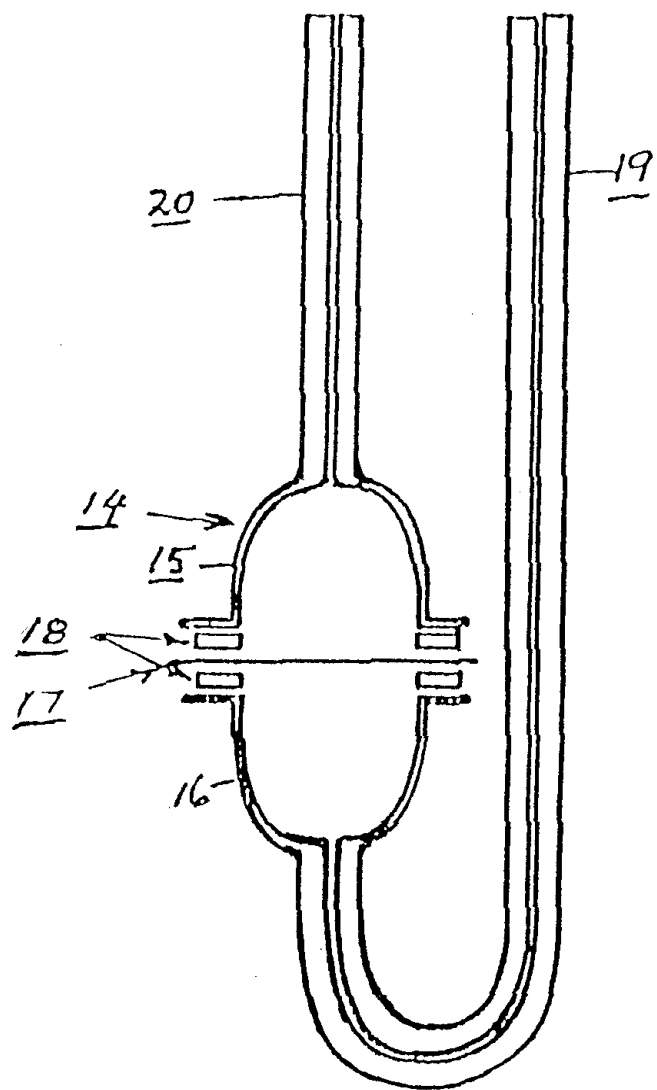


图 3