

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040025**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.11

(21) Номер заявки
202092468

(22) Дата подачи заявки
2019.04.03

(51) Int. Cl. **C07C 273/04** (2006.01)
C07C 275/00 (2006.01)
C23F 15/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОЧЕВИНЫ

(31) 2018-077244

(32) 2018.04.13

(33) JP

(43) 2021.01.31

(86) PCT/JP2019/014847

(87) WO 2019/198600 2019.10.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТОЙО ИНДЖИНИРИНГ
КОРПОРЕЙШН (JP)**

(72) Изобретатель:
Нагасима Еики, Такахаси Масаси (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-2014192823
JP-A-2005249550
JP-A-2004163250

(57) Создание способа получения мочевины, способного предотвращать коррозию установки для получения мочевины и повышать выход реакции. В установке для получения мочевины способ получения мочевины из исходных для получения материалов, включающих NH_3 и CO_2 , в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие реактор, отпарную колонну и конденсатор, и многочисленные трубопроводы, и внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали, и, по меньшей мере, некоторые из многочисленных трубопроводов выполнены из аустенитной нержавеющей стали, способ получения мочевины включает формирование пассивирующей пленки на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов подачей CO_2 в составе исходного для получения материала с добавлением кислорода; непрерывное измерение толщины стенки трубопровода, выполненного из аустенитной нержавеющей стали; и корректирование количества подаваемого кислорода в ответ на измеренное значение толщины стенки для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

040025 B1

040025 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения мочевины.

Уровень техники

В установках для получения мочевины в качестве промежуточного продукта во время процессов синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода образуется высококоррозионный карбамат аммония. Поэтому необходима коррозионная стойкость различных технологических блоков и трубопроводов в установках.

Патентный документ JP-B 3987607 раскрывает варианты осуществления способа синтеза мочевины и устройства для синтеза мочевины, и разъясняет, что в конденсатор, колонну синтеза и отпарную колонну вводят предотвращающий коррозию воздух (см. абзацы 0028, 0046, 0055 и 0070).

Патентный документ WO-A 2014-192823 раскрывает изобретение способа синтеза мочевины. Он разъясняет, что в установке для синтеза мочевины для исполнения способа синтеза мочевины по меньшей мере некоторые из участков, на которых колонна А синтеза мочевины, отпарная колонна В и конденсатор С, и соединяющие их трубопроводы приходят в контакт с коррозионно-агрессивными текучими средами, могут быть выполнены из аустенитно-ферритной дуплексной нержавеющей стали с конкретным составом, и, в дополнение, в трубопроводах, вентилях и тому подобных также может быть использована нержавеющая сталь серии S31603 общего назначения сообразно условиям коррозионно-агрессивных сред. Патентный документ WO-A 2014-192823 описывает, что количество подаваемого антикоррозийного кислорода может быть снижено, сокращается подача инертных газов и повышается выход реакции (Результаты изобретения).

Сущность изобретения

Цель изобретения состоит в создании способа получения мочевины, способного повышать выход мочевины в реакции подавлением коррозии технологического оборудования и трубопроводов установки для получения мочевины, когда мочевины получают в установке.

Настоящее изобретение представляет способ получения мочевины из исходных для получения материалов, включающих аммиак и диоксид углерода, в установке для получения мочевины, в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие реактор, отпарную колонну и конденсатор, и многочисленные трубопроводы, соединяющие многочисленные технологические блоки, и внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали и по меньшей мере некоторые из многочисленных трубопроводов изготовлены из аустенитной нержавеющей стали, причем способ получения мочевины включает формирование пассивирующей пленки на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов подачей диоксида углерода в составе исходных для получения материалов с добавлением кислорода; непрерывное измерение толщины стенки трубопровода, выполненного из аустенитной нержавеющей стали; и корректирование количества подаваемого кислорода в ответ на измеренное значение толщины стенки для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции (метод (А) контроля).

В дополнение, настоящее изобретение представляет способ получения мочевины из исходных для получения материалов, включающих аммиак и диоксид углерода, в установке для получения мочевины, в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие реактор, отпарную колонну и конденсатор, и многочисленные трубопроводы, соединяющие многочисленные технологические блоки, и внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали, и по меньшей мере некоторые из многочисленных трубопроводов изготовлены из аустенитной нержавеющей стали, причем способ получения мочевины включает формирование пассивирующей пленки на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов подачей диоксида углерода в составе исходных для получения материалов с добавлением кислорода; измерение концентрации железа, хрома или никеля, растворенных в мочеvine или аммиаке, и рабочей температуры и корректирование количества подаваемого кислорода в ответ на измеренные значения концентрации и рабочей температуры для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции (метод (В) контроля).

Кроме того, настоящее изобретение представляет способ получения мочевины из исходных для получения материалов, включающих аммиак и диоксид углерода, в установке для получения мочевины, в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие

реактор для проведения синтеза мочевины с получением жидкости, с использованием диоксида углерода и аммиака в качестве исходных материалов;

отпарную колонну для разложения карбамата аммония и отделения газовой смеси, включающей аммиак и диоксид углерода, от жидкого продукта синтеза мочевины в реакторе нагреванием жидкого продукта синтеза мочевины;

конденсатор для конденсации по меньшей мере части полученной в отпарной колонне газовой смеси абсорбцией на абсорбирующей среде и для генерирования пара низкого давления, образованного во

время конденсации, и

многочисленные трубопроводы, соединяющие многочисленные технологические блоки, и внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали, и по меньшей мере, некоторые из многочисленных трубопроводов выполнены из аустенитной нержавеющей стали,

причем способ получения мочевины включает выполнение любого одного, или любых двух или трех из следующих методов (А)-(С) контроля:

(А) метод контроля, в котором в способе получения мочевины формируют пассивирующую пленку на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов для подачи диоксида углерода в составе исходного для получения материала с добавлением кислорода, непрерывно измеряют толщину стенки трубопровода, выполненного из аустенитной нержавеющей стали, и количество подаваемого кислорода корректируют в ответ на измеренное значение толщины стенки для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции;

(В) метод контроля, в котором измеряют концентрацию железа, хрома или никеля, растворенных в мочеvine или аммиаке, и рабочую температуру, и корректируют количество подаваемого кислорода в ответ на измеренные значения концентрации и рабочей температуры для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции; и

(С) метод контроля, в котором измеряют рабочие давления в многочисленных технологических блоках и их соответствующие рабочие температуры, величину расхода потока диоксида углерода, вводимого в качестве исходного материала, количество кислорода в диоксиде углерода как исходном материале и величину расхода потока аммиака, вводимого в качестве исходного материала, для расчета соответствующих скоростей коррозии многочисленных технологических блоков и скоростей коррозии многочисленных трубопроводов, соединяющих многочисленные технологические блоки, и тем самым количество подаваемого кислорода регулируют для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

В соответствии со способом получения мочевины согласно настоящему изобретению коррозия технологических блоков и трубопроводов установок для получения мочевины во время процессов получения мочевины может быть предотвращена и тем самым может поддерживаться выход мочевины.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - схематический вид, показывающий процесс производства мочевины в установке для получения мочевины;

фиг. 2 - диаграмма для иллюстрации одного варианта исполнения способа получения мочевины с использованием установки для получения мочевины;

фиг. 3 - график, изображающий разницу в скоростях коррозии между трубопроводом, на котором сформирован слой пассивирующей пленки, и трубопроводом, на котором слой пассивирующей пленки не сформирован, в примере 1.

Варианты осуществления изобретения

Способ получения мочевины согласно настоящему изобретению разъясняется со ссылкой на фиг. 1. Показанная в фиг. 1 установка для получения мочевины представляет собой один вариант осуществления для исполнения способа получения мочевины согласно настоящему изобретению и не является ограничивающей его.

В дополнение, сам по себе процесс производства мочевины в установке для получения мочевины, показанной в фиг. 1, является общеизвестным, и по существу таким же, как, например, описанный в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607 и фиг. 2 патентного документа WO-A 2014-192823. Реактор 1, отпарная колонна 2, конденсатор 3, теплообменник 5 и эжектор 6, показанные в фиг. 1, являются такими же, как колонна А синтеза мочевины, отпарная колонна С, конденсатор В (включающий скруббер F), теплообменник D и эжектор G, показанные в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607 соответственно.

Признаком способа получения мочевины согласно настоящему изобретению является контроль, например, когда мочеvinу получают в установке для получения мочевины, показанной в фиг. 1, скорости коррозии и выхода мочевины в реакции корректированием количества подаваемого кислорода в ответ на определенные измеренные значения, и способ получения мочевины, включающий конкретные технологические процессы и реакционные условия, не является конкретно ограниченным.

В способе получения мочевины согласно настоящему изобретению мочеvinа также может быть получена, например, способом получения с использованием установки для получения мочевины, показанной в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607, и с использованием таких же способов получения и условий, как в способе получения, описанном в абзацах от 0052 до 0062 или в примере 3, или способом получения с использованием таких же способов получения и условий, как в способе получения, описанном в абзацах от 0040 до 0048 или 0060 патентного документа WO-A 2014-192823.

В примере технологического режима, показанном на фиг. 1, аммиак подают из трубопровода 10 для подачи аммиака в нижнюю часть реактора 1 и параллельно с этим подают диоксид углерода из трубопроводов 11 и 11а для подведения диоксида углерода в нижнюю часть реактора 1, и они реагируют внутри реактора 1 и тем самым получается содержащая мочеvinу газожидкостная смесь. Реактор 1 представ-

ляет собой технологический блок для получения жидкого продукта синтеза мочевины с использованием диоксида углерода и аммиака как исходных материалов.

Реактор 1 выполнен, например, из углеродистой стали, и на части, соответствующей внутренней поверхности стенки, сформирован облицовочный слой, выполненный из дуплексной нержавеющей стали. Поэтому толщина стенки реактора 1 не может быть измерена снаружи с использованием ультразвуковых толщиномеров для измерения стенки.

В газожидкостной смеси, полученной в реакторе 1, мочевины, карбамат аммония, который является промежуточным продуктом реакции, вода и непрореагировавший аммиак находятся в виде жидкостной фазы, и некоторые количества непрореагировавшего аммиака, непрореагировавшего диоксида углерода и инертные газы присутствуют в газовой фазе. Инертные газы представляют собой примеси, такие как воздух (кислород), подводимый с целью защиты от коррозии, и водород, содержащийся в диоксиде углерода как сырьевом материале.

Условия реакции в реакторе 1 могут быть такими же, как в случае применения установки для получения мочевины, показанной в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607, как упомянутого выше, и, например, предпочтительно, чтобы давление составляло от 130 до 250 бар (от 13000 до 25000 кПа), и N/C (молярное соотношение аммиака и диоксида углерода) составляло от 3,5 до 5,0, N/C (молярное соотношение воды и диоксида углерода) было 1,0 или менее, время пребывания составляло от 10 до 40 мин, и температура составляла от 180 до 200°C.

Когда диоксид углерода подают в реактор 1, его сжимают компрессором (который соединен с трубопроводами 11 и 11a для подведения диоксида углерода, хотя не иллюстрирован), а также смешивают с регулируемым количеством кислорода. Кислород может представлять собой чистый кислород или воздух. Когда применяют воздух, воздух предпочтительно подают через воздушный фильтр или тому подобный.

Аммиак на его пути подачи из трубопровода 10 для подведения аммиака в реактор 1 предварительно нагревают до температуры приблизительно от 70 до 90°C с помощью теплообменника 5 и после этого подают в реактор 1 вместе с аммиаком, собранным из конденсатора 3, посредством эжектора 6.

Полученную в реакторе 1 газожидкостную смесь подают через трубопровод 12 для газожидкостной смеси на верх отпарной колонны 2. Отпарная колонна 2 представляет собой технологический блок для отделения газовой смеси, включающей непрореагировавший аммиак и непрореагировавший диоксид углерода, от полученного в реакторе 1 жидкого продукта синтеза мочевины нагреванием жидкого продукта синтеза мочевины.

Отпарная колонна 2 выполнена, например, из углеродистой стали, и на участках, соответствующих внутренней поверхности стенки, сформирована облицовка, выполненная из дуплексной нержавеющей стали. Поэтому толщину стенки отпарной колонны 2 нельзя измерить снаружи с использованием ультразвуковых толщиномеров для измерения стенки.

Из нижней части отпарной колонны 2 диоксид углерода, действующий в качестве вымывающего агента, подается из трубопроводов 11 и 11b для подведения диоксида углерода. Отпарную колонну 2 нагревают не иллюстрированным нагревателем так, чтобы можно было повысить внутреннюю температуру.

Эксплуатационные условия в отпарной колонне 2 могут быть такими же, как в случае применения установки для получения мочевины, показанной в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607, как упомянуто выше, и, например, предпочтительно, что давление составляет от 130 до 250 бар (от 13000 до 25000 кПа), и температура составляет от 160 до 200°C.

В отпарной колонне 2 в результате нагревания и введения диоксида углерода, служащего в качестве вымывающего агента, карбамат аммония в газожидкостной смеси разлагается на аммиак и диоксид углерода, направляемые через возвратный газопровод 14 в нижнюю часть конденсатора 3 в виде высокотемпературной газовой смеси из непрореагировавшего аммиака, диоксида углерода, инертных газов и воды (пара).

Мочевина, следовое количество неразложившегося карбамата аммония, неотделенный аммиак, диоксид углерода и тому подобные в газожидкостной смеси собираются через трубопровод 13 для сбора мочевины в нижней части отпарной колонны 2. Мочевину, собранную через трубопровод 13 для сбора мочевины, дополнительно подвергают обработке в процессе очистки в последующей стадии (стадии разложения при низком давлении), и тем самым увеличивают ее чистоту. Следовое количество остаточного карбамата аммония подвергают обработке в процессе разложения и тем самым получают низкотемпературную рециркулирующую жидкость, включающую аммиак и диоксид углерода (также включающую непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода), и направляют через рециркуляционный трубопровод 17 на верх конденсатора 3 (скруббера) в качестве абсорбирующей среды.

Конденсатор 3 представляет собой блок для конденсации по меньшей мере части газовой смеси, полученной в отпарной колонне 2, поглощением на абсорбирующей среде, и для образования пара низкого давления с использованием тепла, выделившегося во время конденсации. Содержащийся в газовой смеси в высокотемпературном состоянии аммиак, подводимый в нижнюю часть конденсатора 3, охлаждается и конденсируется и после этого подается через сливную трубу 15 в трубопровод 10 для подачи

аммиака как сырьевого материала посредством всасывающего действия эжектора 6, и вовлекается в рециркуляцию в качестве исходного для получения мочевины материала.

Некоторые количества аммиака, диоксида углерода и воды (пара), увлеченные инертными газами в высокотемпературном состоянии, направляемые в нижнюю часть конденсатора 3, приходят в контакт с абсорбирующей средой во время процесса охлаждения и выводятся в виде низкотемпературного газа через выпускной трубопровод 16, и тем самым аммиак и диоксид углерода поглощаются и удаляются и инертные газы выводятся через выпускной трубопровод 16.

Конденсатор 3 выполнен, например, из углеродистой стали и на части, соответствующей внутренней поверхности стенки, сформирован слой облицовки, выполненной из дуплексной нержавеющей стали. Поэтому толщина стенки конденсатора 3 не может быть измерена снаружи с использованием ультразвуковых толщиномеров для измерения стенки.

Охлаждающую воду вводят из трубопровода 21 для охлаждающей воды в конденсатор 3, и внутри него происходят теплообмен и испарение с образованием пара, который собирается через паропровод 22 и вовлекается в рециркуляцию в виде высокотемпературного пара. Эксплуатационные условия в конденсаторе могут быть такими же, как в случае применения установки для получения мочевины, показанной в фиг. 3 патентного документа JP-B 3987607, как упомянутого выше, и, например, предпочтительно, чтобы давление составляло от 140 до 250 бар (от 14000 до 25000 кПа), температура составляла от 130 до 250°C (предпочтительно от 170 до 190°C), соотношение N/C составляло от 2,5 до 3,5, соотношение H/C было 1,0 или менее и время пребывания составляло от 10 до 30 мин.

Для каждого из упомянутых выше трубопроводов может быть использована труба из аустенитной нержавеющей стали (однофазной) или трубы из дуплексной нержавеющей стали (аустенитно-ферритной дуплексной нержавеющей стали). Однако, в примере установки для получения мочевины, показанной в фиг. 1, каждый трубопровод на любом из участков 30-37 для измерения толщины стенки ультразвуковыми толщиномерами для измерения стенки составлен трубой из аустенитной нержавеющей стали.

Например, в качестве аустенитной нержавеющей стали может быть использована сталь S31603 (316L SS), и в качестве дуплексной нержавеющей стали может быть применена, например, 25Cr дуплексная нержавеющая сталь (S31260) или 28Cr дуплексная нержавеющая сталь (S32808: DP28W). Поскольку каждый трубопровод изготовлен из единственного материала, толщина стенки может быть измерена снаружи ультразвуковыми толщиномерами.

Известно, что во время процесса производства мочевины в установке для получения мочевины, показанной в фиг. 1, весьма коррозионно-агрессивный в отношении металла карбамат аммония, представляющий собой побочный продукт реакции аммиака и диоксида углерода, вызывает коррозию внутренних поверхностей стенок реактора 1, отпарной колонны 2 и конденсатора 3 или обуславливает коррозию внутренней поверхности стенки каждого трубопровода.

В способе получения согласно настоящему изобретению контакт нержавеющей сталей с карбаматом аммония предотвращают формированием пассивирующей пленки на поверхностях нержавеющей сталей примешиванием кислорода к диоксиду углерода как исходному материалу и тем самым подавляют коррозию нержавеющей сталей. Следует отметить, что аустенитная нержавеющая сталь имеет такое свойство, что для нее требуется большее количество кислорода по сравнению с дуплексной нержавеющей сталью, чтобы сформировать пассивирующую пленку. Однако слишком высокая концентрация кислорода в диоксиде углерода как исходном материале не позволяет полностью повысить температуры внутри реактора 1 и внутри конденсатора 3 и не может увеличивать скорости любых реакций, и поэтому вызывает снижение выхода мочевины в реакции (снижение выхода), и слишком низкая концентрация кислорода чрезмерно стимулирует коррозию нержавеющей сталей.

Следует отметить, что фиг. 5 патентного документа WO-A 2014-192823 показывает соотношение между концентрацией кислорода в газовой фазе (горизонтальная ось) и скоростью коррозии (вертикальная ось). Как указано, для аустенитной нержавеющей стали (S31603) пассивирующая пленка образуется труднее по сравнению с 25Cr дуплексной нержавеющей сталью (S31260) или 28Cr дуплексной нержавеющей сталью (S32808), так что, когда концентрация кислорода низка, возрастает скорость коррозии, и когда концентрация кислорода становится более высокой, скорость коррозии становится меньшей благодаря формированию пассивирующей пленки на любой из нержавеющей сталей.

В способе получения согласно настоящему изобретению предпочтительным является выполнение любого одного или любых двух или трех из следующих методов (A)-(C) контроля.

Метод (A) контроля.

Метод (A) контроля представляет собой метод контроля, в котором в способе получения мочевины формируют пассивирующую пленку на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков (включающих реактор 1, отпарную колонну 2 и конденсатор 3) и многочисленных трубопроводов подачей диоксида углерода в составе исходных для получения материалов с добавлением кислорода, непрерывно измеряют толщину стенки трубопровода, выполненного из аустенитной нержавеющей стали, и корректируют количество подаваемого кислорода в ответ на измеренное значение толщины стенки для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

В примере установки для получения мочевины, показанной в фиг. 1, толщину t_2 каждого трубопро-

вода во время работы непрерывно измеряют ультразвуковыми толщиномерами для измерения стенки, например, на участках от 30 до 37 измерения толщины стенки, тем самым определяя скорость s коррозии (мм/год) по следующей формуле: $s=(t_1-t_2)/(\text{время эксплуатации})$ (t_1 представляет начальную толщину каждого трубопровода на участках 30-37 измерения толщины стенки перед эксплуатацией).

Начальная толщина t_1 каждого трубопровода известна (измеренное значение или нормированное значение), и скорость s коррозии получают делением разности между начальной толщиной t_1 и толщиной t_2 каждого трубопровода после эксплуатации в течение эксплуатационного периода. Поэтому изменения скорости s коррозии могут непрерывно проверяться непрерывным измерением толщины t_2 каждого трубопровода во время эксплуатации.

Соответственно этому в качестве примера метода (А) контроля, когда скорость s коррозии становится слишком высокой, увеличивают количество подводимого кислорода (когда используют воздух, увеличивают количество воздуха сообразно количеству кислорода), и когда скорость s коррозии является достаточно малой, снижают количество подаваемого кислорода. Это делает возможным сведение вариаций s с повышением и снижением выхода мочевины в реакции к настолько малому уровню, насколько возможно, так, что мочевины может быть получена со стабильным выходом реакции.

Скорость s коррозии в каждом трубопроводе во время работы установки для получения мочевины, показанной в фиг. 1, предпочтительно регулируют на величину 0,2 мм/год или менее и более предпочтительно регулируют на 0,15 мм/год или менее, в плане соотношения между s и выходом мочевины в реакции.

Метод (В) контроля.

Метод (В) контроля представляет собой метод контроля, в котором измеряют концентрацию железа, хрома или никеля, растворенных в мочеvine или аммиаке, и рабочую температуру и корректируют количество подаваемого кислорода в ответ на измеренные значения концентрации и рабочей температуры для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

В примере установки для получения мочевины, показанной на фиг. 1, может проводиться отбор образцов, например, в положениях 40-42 отбора образцов. В положении 40 отбора образцов, вместе с отбором образцов, например, газожидкостной смеси, содержащей мочеvinу, карбамат аммония, который представляет собой промежуточный продукт реакции, и непрореагировавшие газы (аммиак и диоксид углерода), протекающей через трубопровод 12 для газожидкостной смеси, измеряют температуру и после этого измеряют каждую ионную концентрацию железа, хрома или никеля в образце.

В положении 41 отбора образцов вместе с отбором образцов, например мочевины, следового количества карбамата аммония и тому подобного, протекающих через трубопровод 13 для сбора мочевины, измеряют температуру и после этого измеряют соответствующие ионные концентрации железа, хрома или никеля в образце.

В положении 42 отбора образцов, вместе с отбором образцов, например, включающей аммиак жидкости, протекающей через сливную трубу 15, измеряют температуру и после этого измеряют каждую ионную концентрацию железа, хрома или никеля в образце.

Когда результат измерения является таким, что соответствующие ионные концентрации железа, хрома и никеля в образце являются высокими, принимают решение, что формирование пассивирующей пленки является недостаточным, и развивается коррозия, и когда результат измерения является таким, что каждая ионная концентрация железа, хрома или никеля в образце является низкой, предполагается, что формирование пассивирующей пленки является достаточным и коррозия не развивается. Измеряемый ион железа, хрома или никеля может быть любым одним или комбинацией любых двух, или всех трех из них. В дополнение, в результате измерения высокие температуры в положениях отбора образцов указывают на то, что развитие коррозии становится быстрым и низкие температуры в положении отбора образцов указывают на то, что развитие коррозии становится медленным.

Когда выполняют метод (В) контроля, то является предпочтительным, чтобы отбор образцов выполняли в многочисленных местоположениях в установке для получения мочевины, и рабочие температуры измеряли в многочисленных местах отбора образцов. Места отбора образцов (места измерения температуры) не являются конкретно ограниченными, и могут быть выбраны многочисленные местоположения (предпочтительно три или более мест). Например, предпочтительны трубопровод на стороне выпускного канала реактора 1 (трубопровод 12 для газожидкостной смеси), трубопровод на стороне выпускного канала отпарной колонны 2 (трубопровод 13 для сбора мочевины) и трубопровод на стороне выпускного канала конденсатора 3 (сливная труба 15).

Следует отметить, что также предпочтительно измеряют температуры как рабочие температуры внутри блоков, то есть, реактора 1, отпарной колонны 2 и конденсатора 3, которые в каждом случае близки к местам отбора образцов. Измерение температур может проводиться общеизвестными термометрами, такими как термопары или резисторы для измерения температуры.

Таким образом, вариации с повышением и снижением выхода мочевины в реакции могут быть предотвращены так, что мочевины может получаться со стабильным выходом реакции при выполнении любого из следующих действий в качестве метода (В) контроля:

когда концентрации железа, хрома и никеля являются высокими, и температуры в местах отбора

образцов являются высокими, количество подаваемого кислорода увеличивают для формирования пассивирующей пленки (первая форма метода (В) контроля);

когда концентрации железа, хрома и никеля являются низкими, и температуры в местах отбора образцов являются низкими, количество подаваемого кислорода уменьшают (вторая форма метода (В) контроля);

когда концентрации железа, хрома и никеля являются высокими, и температуры в местах отбора образцов являются низкими, количество подаваемого кислорода увеличивают (однако повышение количества является меньшим, чем в первой форме) для формирования пассивирующей пленки (третья форма метода (В) контроля); и

когда концентрации железа, хрома и никеля являются низкими, и температуры в местах отбора образцов являются высокими, количество подаваемого кислорода уменьшают (однако, снижение количества является меньшим, чем во второй форме) (четвертая форма метода (В) контроля).

Метод (С) контроля.

Метод (С) контроля представляет собой метод контроля, в котором измеряют рабочие давления в многочисленных технологических блоках (реакторе, отпарной колонне и конденсаторе) и их соответствующие рабочие температуры, величину расхода потока диоксида углерода, вводимого в качестве исходного материала, количество кислорода в диоксиде углерода как исходном материале, и величину расхода потока аммиака, вводимого в качестве исходного материала, для расчета соответствующих скоростей коррозии многочисленных технологических блоков и скоростей коррозии многочисленных трубопроводов, соединяющих многочисленные технологические блоки, и тем самым количество подаваемого кислорода регулируют для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

Рабочая температура реактора 1 может быть измерена, например, у верхнего (предпочтительно вблизи верха) участка 51 измерения (измерительного прибора), или у нижнего участка 54 измерения (измерительного прибора) реактора 1. Рабочая температура отпарной колонны 2 может быть измерена, например, у верхнего (предпочтительно вблизи верха) участка 52 измерения (измерительного прибора), или у нижнего участка 55 измерения (измерительного прибора) отпарной колонны 2. Рабочая температура конденсатора 3 может быть измерена, например, у верхнего (предпочтительно вблизи верха) участка 53 измерения (измерительного прибора), или у нижнего участка 56 измерения (измерительного прибора) конденсатора 3.

Реактор 1, отпарная колонна 2 и конденсатор 3 имеют приблизительно одинаковое давление. Эти давления могут быть измерены, например, на трубопроводе 11b или на непоказанном трубопроводе для введения аммиака в конденсатор 3.

Величина расхода потока диоксида углерода, вводимого в качестве исходного материала, может быть измерена, например, на трубопроводах 11 и 11a для подачи диоксида углерода. Когда диоксид углерода подают в реактор 1, его сжимают компрессором, а также смешивают с регулируемым количеством кислорода. Количество самого кислорода в диоксиде углерода как исходном материале может быть рассчитано, например, из количества воздуха, вводимого в компрессор. Величина расхода потока аммиака как исходного материала может быть измерена, например, на трубопроводе 10 для подачи аммиака.

Соответствующие скорости коррозии реактора 1, отпарной колонны 2 и конденсатора 3 и скорости коррозии многочисленных трубопроводов (трубопровода 12 для газо-жидкостной смеси, возвратного газопровода 14 и сливной трубы 15), соединяющих реактор 1, отпарную колонну 2 и конденсатор 3, могут быть определены следующим образом из вышеупомянутых измеренных данных, то есть, рабочих температур, рабочих давлений, величины расхода потока диоксида углерода, концентрации кислорода в диоксиде углерода и величины расхода потока аммиака. Они могут быть определены, принимая во внимание следующие параметры, на основе соотношения между измеренными данными и скоростью коррозии в методе (А) контроля: чем выше становятся рабочие температуры, тем более высокими становятся скорости коррозии; чем выше становятся концентрации карбамата аммония, тем более высокими становятся скорости коррозии; и чем выше становится концентрация кислорода в диоксиде углерода, тем меньшими становятся скорости коррозии.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления способа получения мочевины согласно настоящему изобретению разъясняется со ссылкой на фиг. 2. В показанном на фиг. 2 варианте осуществления методы (А), (В) и (С) выполняются в этом порядке.

В стадии (1) начинают получение мочевины, например, согласно технологическому режиму, иллюстрированному в фиг. 1. После начала получения мочевины выполняют методы (А)-(С) контроля для регулирования скорости коррозии и выхода мочевины в реакции корректированием количества подводимого кислорода.

В стадии (2) методом (А) контроля определяют, увеличивать ли количество подаваемого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал или же сохранять существующее в данное время количество. Когда скорость коррозии, определенная методом (А) контроля, находится в пределах приемлемых значений (Да), то способ переходит к стадии (3). Когда скорость коррозии, определенная методом (А) контроля, превышает приемлемое значение (Нет), то способ переходит к стадии (5), чтобы усилить защитное действие, и получение мочевины продолжают, в то же время увеличивая количество подводи-

мого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал. В стадии (2), если способ исполняют до стадии (5) и увеличивают количество подводимого воздуха (кислорода) в диоксиде углерода как исходном материале, стадию (3) или последующие не выполняют.

В стадии (3) методом (В) контроля определяют, увеличивать ли количество подаваемого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал или же сохранять существующее в данное время количество. Когда скорость коррозии, определенная методом (В) контроля, находится в пределах приемлемых значений (Да), то способ переходит к стадии (4). Когда скорость коррозии, определенная методом (В) контроля, превышает приемлемое значение (Нет), то способ переходит к стадии (5), чтобы усилить защитное действие, и получение мочевины продолжают, в то же время увеличивая количество подводимого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал. В стадии (3), если способ исполняют до стадии (5) и увеличивают количество подводимого воздуха (кислорода) в диоксиде углерода как исходном материале, стадию (4) или последующие не выполняют.

В стадии (4) методом (С) контроля определяют, увеличивать ли количество подаваемого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал или же сохранять существующее в данное время количество. Когда скорость коррозии, определенная методом (С) контроля, находится в пределах приемлемых значений (Да), то способ переходит к стадии (5). Когда скорость коррозии, определенная методом (С) контроля, превышает приемлемое значение (Нет), то способ переходит к стадии (5), чтобы усилить защитное действие, и получение мочевины продолжают, в то же время увеличивая количество подводимого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал. В стадии (4), если способ исполняют до стадии (5) и увеличивают количество подводимого воздуха (кислорода) в диоксиде углерода как исходном материале, стадию (6) или последующие не выполняют.

В стадии (6) оценкой методами (А)-(С) контроля в целом определяют, сокращать ли количество подаваемого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал или же сохранять существующее в данное время количество. Когда любая из скоростей коррозии, определенная методами (А)-(С) контроля, является равной или меньшей, чем приемлемое значение, но приближается к приемлемому значению (например, составляет свыше 95% приемлемого значения скорости коррозии), способ переходит к стадии (7), и поддерживают существующее в данный момент количество подаваемого воздуха (кислорода) в диоксид углерода как исходный материал. Когда все скорости коррозии, определенные методами (А)-(С) контроля, являются гораздо меньшими, чем приемлемые значения (например, являются равными или меньшими, чем 95% приемлемых значений скоростей коррозии), способ переходит к стадии (8), и снижают количество воздуха (кислорода), подаваемого в диоксиде углерода как исходном материале.

В дополнение к соответствующим упомянутым выше вариантам осуществления настоящее изобретение также включает следующие варианты осуществления.

Когда технологические блоки, такие как реактор 1, отпарная колонна 2 и конденсатор 3, в установке для получения мочевины примера, показанного в фиг. 1, изготовлены из углеродистой стали, и на участках, соответствующих внутренним поверхностям стенок сформированы облицовочные слои, образованные из дуплексной нержавеющей стали, толщины стенок не могут быть измерены снаружи ультразвуковыми толщиномерами для измерения стенки. В дополнение, когда технологические блоки, такие как реактор 1, отпарная колонна 2 и конденсатор 3, в установке для получения мочевины примера, показанного в фиг. 1, имеют настолько высокие температуру и давление во время работы, что никак нельзя визуально обследовать внутренность, состояния коррозии технологических блоков нельзя проверять непосредственно во время эксплуатации установки для получения мочевины. С другой стороны, каждый трубопровод, показанный в фиг. 1, выполнен из нержавеющей стали как единственного материала, и толщина стенки может быть измерена снаружи ультразвуковыми толщиномерами для измерения стенки так, что состояние коррозии может быть проверено.

Таким образом, во время работы показанной в фиг. 1 установки для получения мочевины могут быть получены такие эксплуатационные параметры, как температуры и давления технологических блоков, таких как реактор 1, отпарная колонна 2 и конденсатор 3, во время их работы и эксплуатационных периодов, и наряду с ними может быть измерена толщина стенки каждого трубопровода (толщины стенок на участках 30-37 измерения толщины стенки), и сохранена как существенная информация. Кроме того, периодически может быть прекращена эксплуатация показанной в фиг. 1 установки для получения мочевины, и могут быть обследованы состояния коррозии облицовочных слоев из дуплексной нержавеющей стали внутри технологических блоков, таких как реактор 1, отпарная колонна 2 и конденсатор 3, и сохранены как данные.

Сравнением между собой и оценкой эксплуатационных данных, таких как температура, давление и время эксплуатации каждого технологического блока, данных толщины стенки каждого трубопровода и результатов обследования состояния коррозии каждого технологического блока, состояние коррозии внутри каждого технологического блока может быть оценено по толщине стенки каждого трубопровода. Это делает возможной оценку состояния коррозии внутри каждого технологического блока по изменению данных толщины стенки каждого трубопровода, в то же время при непрерывной эксплуатации установки для получения мочевины. Поэтому без прекращения эксплуатации установки для получения моче-

вины могут быть установлены сроки замены или график технического обслуживания каждого технологического блока, и может выполняться стабильная работа по получению мочевины.

Следует отметить, что, в то время как настоящий вариант осуществления пригоден в случае получения мочевины, в то же время с сохранением количества кислорода (когда используют воздух, воздуха в расчете на количество кислорода), вводимого в исходный для получения мочевины материал, на постоянном уровне, вместо увеличения или сокращения количества подаваемого кислорода (когда используют воздух, воздуха в расчете на количество кислорода), как вышеупомянутые методы (А) и (В) контроля, это может быть выполнено в комбинации с одним или обоими вышеупомянутыми методами (А) и (В) контроля.

Примеры

Пример 1.

Испытуемые образцы, изготовленные из нержавеющей стали (28Сг дуплексной нержавеющей стали; S32808 и аустенитной нержавеющей стали; S31603), погрузили соответственно в содержащие мочевины жидкости, синтезированные внутри автоклава. В этом состоянии постепенно вводили кислород в автоклав, и измеряли количества кислорода, когда на образцах для испытаний сформировались пассивирующие пленки. Испытание проводили при температуре испытания 195°C. Результаты показаны на фиг. 3.

Как очевидно из фиг. 3, для стали S31603, когда сформировалась пассивирующая пленка (Пассивная Коррозия), доля коррозии была незначительной, как 0,1 мм, тогда как когда пассивирующая пленка сформировалась недостаточно (Активная Коррозия), доля коррозии составляла гораздо более чем 10 мм. Следует отметить, что можно было экспериментально подтвердить, что количество кислорода, необходимое для формирования пассивирующей пленки на S32808, было меньшим сравнительно с S31603.

Этими результатами было подтверждено, что в способе получения мочевины согласно настоящему изобретению скорость коррозии можно было контролировать следующим образом: сформировали пассивирующую пленку на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов, составляющих показанную в фиг. 1 установку для получения мочевины; измеряли концентрации железа, хрома и никеля, растворенных в мочеvine или аммиаке, и рабочие температуры и корректировали количество подводимого кислорода в ответ на измеренные значения концентраций и рабочих температур. Кроме того, поскольку это является общеизвестным фактом, что в способе получения мочевины большое количество кислорода (количество воздуха) снижает выход мочевины в реакции, было подтверждено, что корректированием количества подаваемого кислорода можно контролировать не только скорость коррозии, но также выход мочевины в реакции.

Пример 2.

Во время исполнения способа получения мочевины согласно технологическому режиму установки для получения мочевины, показанной в фиг. 1, выполняли следующие методы (А), (В) и (С) контроля.

Метод (А) контроля.

Через 60 дней после начала операции по получению мочевины измерили толщину стенки (на участке 35 измерения толщины стенки) возвратного газопровода 14 (начальная толщина стенки: 23,01 мм), выполненного из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения (аустенитной нержавеющей стали), соединяющего отпарную колонну 2 и конденсатор 3, с использованием ультразвукового толщинометра для измерения стенки (ультразвукового толщинометра фирмы GE Sensing & Inspection Technologies Co., Ltd., компактного, удобного в обращении и высокоэффективного ультразвукового толщинометра серии DM5E). Скорость коррозии, определенная по разнице между измеренной толщиной стенки и начальной толщиной стенки, и по истекшему времени составляла 0,12 мм/год. На протяжении периода времени от начала эксплуатации до момента измерения концентрация кислорода, подаваемого в диоксид углерода как исходный материал, составляла 5500 млн⁻¹, и рабочая температура (среднее значение) составляла 183°C.

На основе полученной скорости коррозии было определено, что на внутренней поверхности стенки возвратного газопровода 14 пассивирующая пленка была сформирована. В варианте осуществления, показанном в фиг. 2, это значит, что итогом стадии (2) является "Да". Соответственно этому способ переходит к стадии (3).

Метод (В) контроля.

Концентрация железа в растворе на выпускном канале отпарной колонны 2 (положение 41 отбора образцов) составляла 0,8 млн⁻¹, и рабочая температура в это время составляла 171°C. На основе полученной концентрации железа было определено, что пассивирующая пленка была сформирована на соответствующих внутренних поверхностях стенок реактора 1, трубопровода 12 для газожидкостной смеси и отпарной колонны 2, размещенных выше по потоку относительно положения 41 отбора образцов. В варианте осуществления, показанном в фиг. 2, это значит, что итогом стадии (3) является "Да". Соответственно этому способ переходит к стадии (4).

Метод (С) контроля.

Рабочие температуры и рабочие давления на участках 51-53 измерения были следующими:

участок 51 измерения: температура 186°C, давление 151 кг/см² (манометрическое);

участок 52 измерения: температура 188°C, давление 151 кг/см² (манометрическое) и

участок 53 измерения: температура 180°C, давление 151 кг/см² (манометрическое).

Величина расхода потока диоксида углерода (измеренная в трубопроводах 11 и 11а для подачи диоксида углерода) составляла 45000 норм.м³/ч. Количество кислорода в диоксиде углерода как исходном материале составляло 250 норм.м³/ч (рассчитанное из количества воздуха, вводимого в компрессор). Величина расхода потока аммиака (измеренная на трубопроводе 10 для подачи аммиака) составляла 69 т/ч. На основе данных, включающих результаты вышеуказанных измерений и скорости коррозии в методе (А) контроля, скорость коррозии каждого блока и каждого трубопровода рассчитали следующим образом:

(i) конденсатор 3 (внутренняя поверхность стенки выполнена из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения): 0,09 мм/год, температура (180°C)

(ii) отпарная колонна 2 (внутренняя поверхность стенки выполнена из дуплексной нержавеющей стали): 0,10 мм/год, температура (188°C)

(iii) реактор 1 (внутренняя поверхность стенки выполнена из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения): 0,14 мм/год, температура (186°C)

(iv) возвратный газопровод 14 от отпарной колонны 2 к конденсатору 3 (внутренняя поверхность стенки выполнена из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения): 0,16 мм/год, температура (188°C)

(v) сливная труба 15 от конденсатора 3 к реактору 1 (внутренняя поверхность стенки выполнена из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения): 0,09 мм/год, температура (180°C)

(vi) трубопровод 12 для газожидкостной смеси от реактора 1 к отпарной колонне 2 (внутренняя поверхность стенки выполнена из нержавеющей стали серии S31603 общего назначения): 0,14 мм/год, температура (186°C)

В любом из пунктов от (i) до (vi) концентрация кислорода, подаваемого в диоксид углерода как исходный материал, составляла 5525 млн⁻¹, и на основе полученных скоростей коррозии было определено, что пассивирующая пленка была сформирована на внутренних поверхностях соответствующих блоков и на внутренних поверхностях соответствующих трубопроводов. В варианте осуществления, показанном на фиг. 2, это значит, что итогом стадии (4) является "Да". Соответственно этому способ переходит к стадии (6). Таким образом, было определено, что скорости коррозии были меньшими, чем приемлемые значения, и количество кислорода могло быть снижено, и концентрация кислорода была снижена до 4500 млн⁻¹ (стадия (6) → стадия (8), как показано в фиг. 2).

Промышленная применимость

Способом получения мочевины согласно настоящему изобретению, когда мочевины получают с использованием общеизвестных установок для получения мочевины, можно получать мочевины в режиме эффективного выхода реакции, в то же время увеличивая сроки службы установок. Поэтому он может быть применен как способ получения, способный снижать расходы на эксплуатацию установки и затраты на производство мочевины.

Описание ссылочных позиций

- 1 - реактор
- 2 - отпарная колонна
- 3 - конденсатор
- 5 - теплообменник
- 6 - эжектор
- 30-37 - участки измерения толщины стенки
- 40-42 - положения отбора образцов
- 51-56 - участки измерения температуры

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения мочевины в установке для получения мочевины из исходных для получения материалов, включающих аммиак и диоксид углерода, в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие реактор, отпарную колонну и конденсатор, и многочисленные трубопроводы, соединяющие многочисленные технологические блоки, и внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали, и по меньшей мере некоторые из многочисленных трубопроводов изготовлены из аустенитной нержавеющей стали, причем способ получения мочевины включает формирование пассивирующей пленки на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов подачей диоксида углерода в составе исходных для получения материалов с добавлением кислорода; измерение концентрации железа, хрома или никеля, растворенных в мочеине или аммиаке, и рабочей температуры и корректирование количества подаваемого кислорода в ответ на измеренные значения концентрации и рабочей температуры для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

2. Способ получения мочевины в установке для получения мочевины из исходных для получения

материалов, включающих аммиак и диоксид углерода, в котором установка для получения мочевины включает многочисленные технологические блоки, включающие

реактор для проведения синтеза мочевины с получением жидкости, с использованием диоксида углерода и аммиака в качестве исходных материалов;

отпарную колонну для отделения газовой смеси, включающей непрореагировавший аммиак и непрореагировавший диоксид углерода, от жидкого продукта синтеза мочевины, полученного в реакторе, нагреванием жидкого продукта синтеза мочевины и

конденсатор для конденсации по меньшей мере части полученной в отпарной колонне газовой смеси абсорбцией на абсорбирующей среде и для генерирования пара низкого давления, образованного во время конденсации, с использованием тепла, выделяющегося во время конденсации, и многочисленные трубопроводы, соединяющие многочисленные технологические блоки, и

внутренние поверхности стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов выполнены из нержавеющей стали и, по меньшей мере, некоторые из многочисленных трубопроводов выполнены из аустенитной нержавеющей стали,

причем способ получения мочевины включает выполнение любого одного, или любых двух, или трех из следующих методов (А)-(С) контроля:

(А) метод контроля, в котором, в способе получения мочевины, формируют пассивирующую пленку на внутренних поверхностях стенок многочисленных технологических блоков и многочисленных трубопроводов для подачи диоксида углерода в составе исходного для получения материала с добавлением кислорода, непрерывно измеряют толщину стенки трубопровода, выполненного из аустенитной нержавеющей стали, и количество подаваемого кислорода корректируют в ответ на измеренное значение толщины стенки для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции;

(В) метод контроля, в котором измеряют концентрацию железа, хрома или никеля, растворенных в мочеине или аммиаке, и рабочую температуру и корректируют количество подаваемого кислорода в ответ на измеренные значения концентрации и рабочей температуры для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции; и

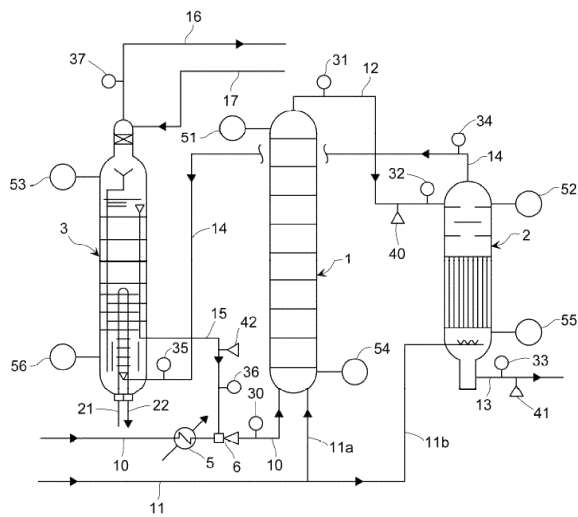
(С) метод контроля, в котором измеряют рабочие давления в многочисленных технологических блоках и их соответствующие рабочие температуры, величину расхода потока диоксида углерода, вводимого в качестве исходного материала, количество кислорода в диоксиде углерода как исходном материале и величину расхода потока аммиака, вводимого в качестве исходного материала, для расчета соответствующих скоростей коррозии многочисленных технологических блоков и скоростей коррозии многочисленных трубопроводов, соединяющих многочисленные технологические блоки, и тем самым количество подаваемого кислорода регулируют для контроля скорости коррозии и выхода мочевины в реакции.

3. Способ получения мочевины по п.2, в котором методы (А), (В) и (С) контроля выполняют в этом порядке:

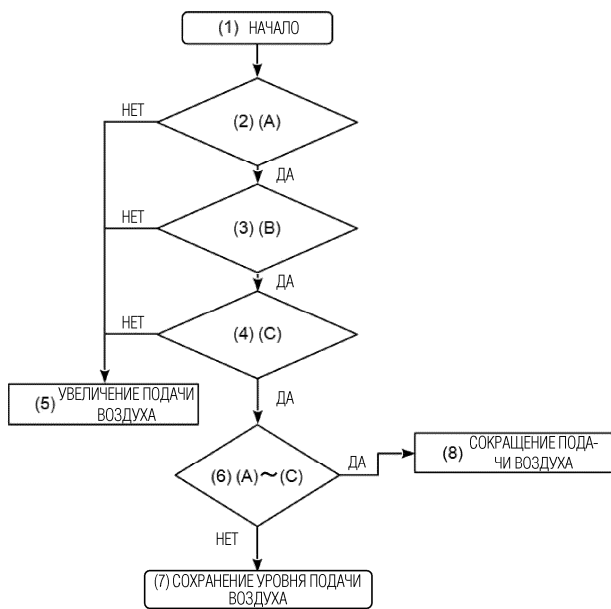
Определение, на основе скорости коррозии в методе (А) контроля, увеличивать ли количество подаваемого кислорода в диоксид углерода как исходный материал, без исполнения методов (В) и (С), когда количество подаваемого кислорода увеличивают, и исполнение метода (В) контроля, когда количество подаваемого кислорода не увеличивают;

когда переходят к методу (В) контроля, определение, на основе скорости коррозии в методе (В) контроля, увеличивать ли количество подаваемого кислорода в диоксид углерода как исходный материал, и без исполнения метода (С), когда количество подаваемого кислорода увеличивают, и исполнение метода (С) контроля, когда количество подаваемого кислорода не увеличивают; и

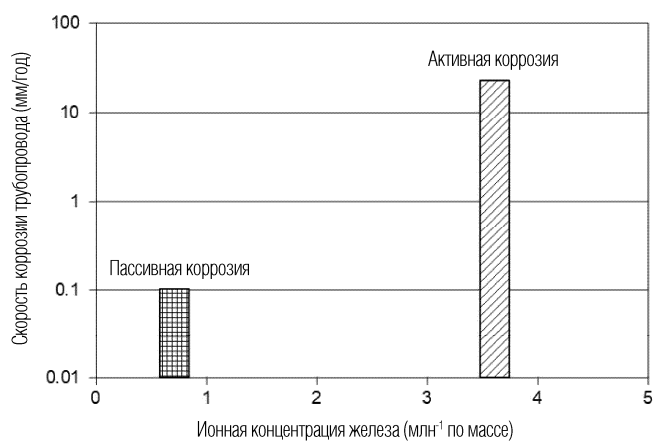
когда переходят к методу (С) контроля, определение, на основе скорости коррозии в методе (С) контроля, увеличивать ли количество подаваемого кислорода в диоксид углерода как исходный материал, без выполнения дополнительных действий, когда количество подаваемого кислорода увеличивают, и, когда количество подаваемого кислорода не увеличивают, определение, сохранять ли существующее в данное время количество подаваемого кислорода в диоксид углерода как исходный материал или сокращать количество подаваемого кислорода в диоксид углерода как исходный материал, на основе соответствующих скоростей коррозии согласно методам (А)-(С) контроля.



ФИГ. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3