



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117165862 A

(43) 申请公布日 2023.12.05

(21) 申请号 202311345537.7	<i>G22C 38/20</i> (2006.01)
(22) 申请日 2020.07.03	<i>G22C 38/22</i> (2006.01)
(30) 优先权数据	<i>G22C 38/26</i> (2006.01)
19184798.7 2019.07.05 EP	<i>G22C 38/42</i> (2006.01)
(62) 分案原申请数据	<i>G22C 38/44</i> (2006.01)
202080048382.9 2020.07.03	<i>G22C 38/48</i> (2006.01)
(71) 申请人 斯塔米卡邦有限公司	<i>B01J 19/02</i> (2006.01)
地址 荷兰,锡塔德	<i>G07C 273/04</i> (2006.01)
(72) 发明人 K·A·欧菲 A·A·A·希尔德尔	<i>B22F 3/15</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322	<i>F28F 1/00</i> (2006.01)
专利代理师 顾小曼	<i>F28F 21/08</i> (2006.01)
(51) Int. Cl.	
<i>G22C 38/02</i> (2006.01)	
<i>G22C 38/04</i> (2006.01)	

权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

尿素装置中的铁素体钢部件

(57) 摘要

本申请提供了一种制造组件的方法,其中组件包括彼此具有冶金结合的第一部件和第二部件,第一部件由铁素体不锈钢制成,第二部件由与第一部件不同类型的钢制成,所述方法包括:
i) 提供限定待制造的物体的形状的模具; ii) 用第一不锈钢合金粉末填充模具的对应于第一部件的一部分,所述第一不锈钢合金粉末是铁素体不锈钢合金粉末; iii) 用第二不锈钢合金粉末填充模具的对应于第二部件的一部分,所述第二不锈钢合金粉末具有与第一不锈钢合金粉末不同的元素组成; iv) 使如用第一不锈钢合金粉末和第二不锈钢合金粉末填充的模具经受热等静压(HIP),以得到一体化物体。

1. 一种制造组件的方法,其中所述组件包括彼此具有冶金结合的第一部件和第二部件,其中所述第一部件由铁素体不锈钢制成,并且所述第二部件由与所述第一部件不同类型的钢制成,所述方法包括:

i) 提供限定待制造的物体的形状的模具;

ii) 用第一不锈钢合金粉末填充所述模具的对应于所述第一部件的一部分,所述第一不锈钢合金粉末是铁素体不锈钢合金粉末;

iii) 用第二不锈钢合金粉末填充所述模具的对应于所述第二部件的一部分,所述第二不锈钢合金粉末具有与所述第一不锈钢合金粉末不同的元素组成;

iv) 使如用所述第一不锈钢合金粉末和所述第二不锈钢合金粉末填充的所述模具经受热等静压(HIP),以得到一体化物体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一部件具有纯铁素体微结构,并且其中所述第二部件由奥氏体钢或双相不锈钢制成。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述组件是热交换器管。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述热等静压涉及高于500°C并且低于合金的熔点的温度和高于500巴的压力。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其还包括从所述模具剥离所述一体化物体或从所述物体移除所述模具。

6. 根据权利要求5所述的方法,其还包括对所述一体化物体进行机械加工或钻孔。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述组件是双金属汽提器管,其中所述第一部件是内管层并且所述第二部件是外管层。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一部件由Ni为最多0.50重量%的铁素体不锈钢制成。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述铁素体钢的Cr的用量为20.0重量%至35.0重量%。

尿素装置中的铁素体钢部件

[0001] 本申请是2020年7月3日提交的发明名称为“尿素装置中的铁素体钢部件”、申请号为“202080048382.9”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于生产尿素的方法、用于尿素装置的高压汽提器、铁素体不锈钢的用途、制造组件的方法、热交换器管以及包括复合钢管的设备。还描述了包括含某些钢合金的装备部件的尿素装置。

背景技术

[0003] 尿素的商业生产方式如下： CO_2 与 NH_3 反应以形成氨基甲酸铵，以及将氨基甲酸酯脱水成尿素和水以得到尿素合成溶液。尿素合成溶液包含尿素、水、氨基甲酸铵和氨。中间产物氨基甲酸铵至少在尿素装置的高压合成工段通常应用的较高温度下极具腐蚀性。合成溶液的腐蚀性使得尿素制造商对构造材料的质量和组成设定了非常严格的要求，特别是高压装备的使用寿命要足够长。

[0004] 已知通过给定量的氧气，例如通过将钝化空气引入高压合成工段，可使暴露于涉及尿素合成的含氨基甲酸酯溶液中的奥氏体不锈钢保持在钝化（非腐蚀）状态（Ullmann's Encyclopaedia, chapter Urea, 2010）。通过形成保护性氧化铬层来提供钝化。然而，氧化物层可能缓慢溶解于热氨基甲酸酯溶液中。

[0005] 一般来讲，可使用极化曲线来分析钝化金属的腐蚀体系。在第一种情况下，阴极极化曲线仅具有一条与金属阳极极化曲线相交的稳定曲线。这例如对于含氧化剂的酸性溶液中的不锈钢是常见的。在第二种情况下，阳极极化曲线和阴极极化曲线在不同电位具有三个相交点，其中一个不稳定，其中一个处于活性区，并且另一个处于钝态区。含氧氨基甲酸酯溶液中的不锈钢通常有这种特性。在第三种情况下，仅存在一个相交点，其处于活性区并且发生高腐蚀速率。这种情况是无空气氨基甲酸酯溶液中的不锈钢的特征（G. Notten, Corrosion Engineering Guide, KCI Publishing 2008, para. 2.4.5）。

[0006] 使用钝化空气具有以下缺点：在反应器中的给定绝对压力下（通过反应器设计来固定），由于反应器中存在惰性物质， NH_3 和 CO_2 的分压变得较低，从而降低了反应器运行时液体反应介质的沸腾温度，使得降低转化率。另外，惰性物质也减小了反应器的有效体积。此外，钝化空气最终汇入惰性气流中而从合成工段排出，合成工段要求去除惰性物质中的氨，使得更多钝化空气增加了作为中压或低压氨基甲酸酯溶液的 NH_3 和 CO_2 再循环，而这是不利的。

[0007] 由于环保原因和原料损失，氨排放是有问题的。为了避免在惰性物质涤气之后形成爆炸性混合物，可能必须去除合成工段的 CO_2 进料上游的氢气。

[0008] 温度是尿素合成中所用钢的腐蚀特性的重要因素。例如，钝化氧化物层可能在较高温度下较不稳定。极化曲线也取决于温度。

[0009] 在汽提类型的尿素生产工艺中，高压汽提器中的热交换管被认为通常表示关于腐蚀危险的最关键位置，因为这些管中组合了高温、高氨基甲酸酯含量和低氧气分压。

[0010] 汽提器是昂贵的装备件,因此较长的使用寿命非常重要。使用寿命通常受到腐蚀的限制,尤其是在热交换器管中。此外,更换、修复或堵塞管就装置停机而言也是昂贵的,并且引入运行不稳定的风险。因此,希望使汽提器维护最小化。此外,所表现出的较低腐蚀速率使装置装备的强制性检查频率减小,从而增加装置运行时间。低腐蚀速率对于以下十分重要:实现汽提器装备所需的极高可靠性;实现高生产效率;以及减少不必要的停机次数。

[0011] 在CO₂汽提类型的尿素装置中,奥氏体钢UNS S31050 (25Cr-22Ni-2Mo) 已使用较长时间并且通常要求添加至少0.6体积%的钝化氧气作为空气。

[0012] 在20世纪90年代,双相奥氏体-铁素体钢合金中作为构造材料引入尿素装置中。

[0013] 在本领域中,双相不锈钢被称为“双相”是因为它们具有由铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的晶粒组成的双相微结构。

[0014] 在Stamicarbon CO₂汽提类型的尿素装置中,如W0 95/00674中所述的双相钢合金可用于高压合成工段。此类钢以商标Safurex[®]销售,其为超级双相钢,也称为UNS S32906。使用该超级双相钢合金允许将钝化氧气的水平降低50%,从而相对于CO₂进料,提供了0.3体积%氧气的钝化空气添加量,或甚至更低水平,诸如0.1体积%。此合金可用于尿素装置中的所有高压装备,尤其是对于暴露于热氨基甲酸酯(即,在HP合成工段中)的部件(例如衬里、管道)。在生产中(即,在运行中),整体钝态腐蚀速率报告为每年小于0.01mm;然而,在汽提器管的暴露于最高运行温度的某些垂直部件中,已观察到在运行中每年高达0.09mm的钝态腐蚀速率。

[0015] 另外的合适双相钢合金描述于W0 2017/013180和W0 2017/014632(也发布为US2018/195158)中,它们都描述了在例如高于200℃的较高温度下在氨基甲酸酯环境中具有低钝态腐蚀速率的双相不锈钢合金。此合金特别适用于汽提器管。

[0016] 在具有氨汽提或自汽提(Snamprogetti工艺)的尿素装置中,很长时间以来,汽提器管由钛制成。后来,使用双金属管。这些管由两根同轴管组成:由奥氏体不锈钢制成的外管和由Zr制成的内管。最近以来,使用全锌管,并且通过挤出钛(外)和锆(内)坯料来获得管。

发明内容

[0017] 因此,在第一方面,本发明涉及一种用于在尿素装置中生产尿素的方法,该尿素装置包括含反应器的高压合成工段,其中该方法包括在所述反应器中使NH₃进料和CO₂进料在尿素形成条件下反应,以形成包含尿素、水、氨基甲酸酯和氨的尿素合成溶液,其中该方法还包括使含氨基甲酸酯的液流与所述高压合成工段的由铁素体钢合金制成的装备部件接触。铁素体钢合金优选地按重量%计包含:

[0018]	C	最多 0.005
	Si	0.1 至 0.4
	Mn	最多 0.4
	P	最多 0.020

	S	最多 0.020
	Cu	最多 0.25
	Ni	最多 0.50
[0019]	Cr	20.0 至 35.0
	Mo	0.75 至 1.50
	N	0.0050 至 0.0125
	Nb	0.060 至 0.375

[0020] 剩余部分为Fe、总共最多0.50重量%的添加的加工性元素以及杂质,并且其中优选地按重量%计Nb的量满足以下公式: $12*(\text{重量}\%N) < Nb < 30*(\text{重量}\%N)$ (优选的合金组成1)。

[0021] 优选地,铁素体钢合金按重量%计包含:

	C	最多 0.0030
	Si	0.1 至 0.3
	Mn	最多 0.2
	P	最多 0.020
	S	最多 0.020
[0022]	Cu	最多 0.25
	Ni	最多 0.20
	Cr	25.0 至 27.5
	Mo	0.75 至 1.50
	N	0.0050 至 0.0125
	Nb	0.060 至 0.375

[0023] 剩余部分为Fe以及不可避免出现的杂质;并且其中按重量%计Nb的量满足以下公式: $12*(\text{重量}\%N) < Nb < 30*(\text{重量}\%N)$ (优选的合金组成2)。

[0024] 优选地,Nb的量满足公式: $15*(\text{重量}\%N) < Nb < 25*(\text{重量}\%N)$ (优选的合金组成3)。

[0025] 一般来讲,装备部件具有纯铁素体微结构。因此,装备部件具有单相铁素体微结构。这适用于如本文所用的所有铁素体钢合金并且提供与双相不锈钢合金的差异。

[0026] 本发明还涉及一种用于尿素装置的高压汽提器,其中汽提器是包括管、壳体以及上管板和下管板的壳管式热交换器,其中汽提器是降膜型垂直壳管式热交换器,其中汽提器包括用于在管的上部部分处接收管中的还包含氨基甲酸酯的尿素溶液的入口,并且其中汽提器包括用于在壳体与管和两个管板之间的壳体空间中接收蒸汽的入口,其中管包括由铁素体钢制成并且在运行时与所述包含氨基甲酸酯的尿素溶液接触的至少一个部件。优选地,管部件具有纯铁素体微结构。

[0027] 本发明还涉及铁素体不锈钢在氨基甲酸铵环境中的用途,所述用途包括将钢暴露于包含氨基甲酸铵的流体。

[0028] 本发明还涉及一种制造组件的方法,其中组件包括彼此具有冶金结合的第一部件和第二部件,其中第一部件由铁素体不锈钢制成,并且第二部件例如由与第一部件不同类型的钢制成,该方法包括:

[0029] i) 提供限定待制造的物体的形状的模具;

[0030] ii) 用第一不锈钢合金粉末填充模具的对应于所述第一部件的一部分,第一不锈钢合金粉末是铁素体不锈钢合金粉末;

[0031] iii) 用第二不锈钢合金粉末填充模具的对应于所述第二部件的一部分,第二不锈钢合金粉末具有与第一不锈钢合金粉末不同的元素组成;

[0032] iv) 使如用所述第一不锈钢合金粉末和第二不锈钢合金粉末填充的所述模具经受热等静压(HIP),以得到一体化物体。

[0033] 本发明还涉及一种热交换器管,其中热交换器管是包括内管层和外管层的双金属管,其中内管层由铁素体钢合金制成,并且外管层由选自双相不锈钢、钛、钛合金、锆、锆合金和奥氏体不锈钢的材料制成。

[0034] 本发明还涉及一种设备,所述设备包括:

[0035] -至少一根钢管,

[0036] -由具有双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构的钢构成的至少一个保持器元件,其中钢管穿透保持器元件并且借助于设置在管的外表面上和保持器元件上的焊接接头附接到保持器元件,

[0037] 该设备的特征在于

[0038] -钢管是复合管,包括具有纯铁素体微结构的内管部件和具有双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构的外管部件。

[0039] 例如,如本发明所用的铁素体钢合金具有纯铁素体微结构。因此,钢例如具有单相铁素体微结构。具体地讲,如本文所用的铁素体钢合金不是双相铁素体-奥氏体不锈钢。

附图说明

[0040] 图1示意性地示出了根据本发明的一个示例性汽提器。

[0041] 图2示意性地示出了根据本发明的一个示例性尿素装置。

[0042] 图3示意性地示出了根据本发明的另一个示例性汽提器。

具体实施方式

[0043] 在第一方面,本发明在广义上基于以下明智洞察:对于在运行期间与含氨基甲酸酯溶液诸如尿素合成溶液接触的装备部件,可将具有所述元素组成具体地讲是具有包含Nb的优选合金组成1至3的铁素体钢合金用于尿素合成装置的高压工段,同时对氨基甲酸酯所引起的腐蚀提供非常高的抗性。具有这些元素组成的装备部件具有纯铁素体微结构。

[0044] 这些铁素体钢同样述于授予Gregory的US 3807991中。其中,根据ASTM A262-70,如通过暴露于硫酸铁-50%硫酸所测量,得出耐腐蚀性结果。然而,如US2018/195158A1的段落[0027]所述,得自常规使用的腐蚀测试(诸如在127°C下用硫酸铁-硫酸测试溶液所进行的Streicher测试)的结果与在尿素装置内的特定装备(汽提器管)中实际观察到的腐蚀不相关。具体地讲,腐蚀速率因环境而异。此外,含氧化剂的酸性溶液的阴极极化曲线与氨基甲酸酯溶液中的钢合金的阴极极化曲线不同。

[0045] 本发明人已发现,所述类型的铁素体钢合金在含氨基甲酸铵的高压高压釜中提供出色的耐腐蚀性,从而在不添加钝化空气的情况下模拟工艺条件。结果示于下文的实施例1中并且特别地证实了非常低的钝态腐蚀速率。

[0046] 由此,本发明使这些铁素体钢可用于尿素装置的高压合成工段,具体地讲是用于汽提器管。

[0047] 在第一方面,本发明涉及一种尿素生产方法,其中含氨基甲酸酯的液流与由铁素体钢合金制成的装备部件接触,该铁素体钢合金按重量%计包含、优选地按重量%计由以下项组成:

	C	最多 0.005; 优选地最多 0.0030
[0048]	Si	0.1 至 0.4; 优选地 0.1 至 0.3
	Mn	最多 0.4; 优选地最多 0.2
	P	最多 0.020
	S	最多 0.020
	Cu	最多 0.25
	Ni	最多 0.50; 优选地最多 0.20
[0049]	Cr	20.0 至 35.0; 优选地 25.0 至 27.5
	Mo	0.75 至 1.50
	N	0.0050 至 0.0125
	Nb	0.060 至 0.375

[0050] 剩余部分为Fe和不可避免出现的杂质,并且其中按重量%计Nb的量满足以下公式: $12*(\text{重量}\%N) < Nb < 30*(\text{重量}\%N)$ 。

[0051] 因此,基于重量,Nb的量是氮的量的12至30倍。

[0052] C、Si、Mn、Ni和Cr的优选范围可独立使用和组合使用。优选地,Nb的量满足公式: $15*(\text{重量}\%N) < Nb < 25*(\text{重量}\%N)$ 。在一个优选的实施方案中,C、Si、Mn、Ni和Cr具有所有提及的优选范围,更优选地,此外,Nb满足公式: $15*(\text{重量}\%N) < Nb < 25*(\text{重量}\%N)$ 。可例如用真空精炼来实现低水平的C和N。可例如使用氩氧脱碳来获得低水平的C。另外,例如可使用真空中的熔体的电子束精炼。希望N含量尽可能低。例如,使用例如(按重量计)50ppm水平的N。在一些实施方案中,N可更低,并且在一些实施方案中,钢合金包含按重量计最多125ppm的N。不受理论的束缚,Nb的存在可有助于防止任何C或N沉淀为Cr氮化物或Cr碳化物。以此方式,避免形成可用于晶界处的钝化过程的低Cr区域并且防止晶间腐蚀。这促成了在与氨基甲酸铵溶液接触之后极低的钝态腐蚀速率水平。

[0053] 当使用术语“最多”时,除非特别说明了另外的数字,否则技术人员知道范围的下限为0重量%。因此对于C、Mn、Cu、P、S和Ni,下限为0重量%,因为它们为任选的组分。这些元素可作为特别添加物或作为具有指定的受控最大水平的污染物而存在于铁素体钢合金中。

[0054] 具有所列组成的铁素体钢等级同样描述于授予Gregory的US 3807991中。

[0055] 在根据本发明的铁素体钢中,Cr的用量为20.0重量%至35.0重量%,优选25.0重量%至27.5重量%,以提供耐腐蚀性。Cr可在钢中充当铁素体形成元素。

[0056] Mo的用量为0.75重量%至1.50重量%,优选0.75重量%至1.50重量%,以提供进一步改善的耐腐蚀性。Mo也是铁素体稳定化元素。

[0057] Si可在制造期间用作脱氧添加剂。Si也是铁素体稳定化元素。

[0058] Mn为任选元素,其量为最多0.4重量%,优选最多0.2重量%。

[0059] 硫(S)可对耐腐蚀性产生负面影响。因此,S的含量应当限制为最多0.020重量%,诸如最多0.010重量%。

[0060] 磷(P)为常见的杂质元素。如果存在的量大于约0.020重量%,则其可对例如机械性能造成不利影响。合金中P的量应当限制为最多0.020重量%,诸如最多0.010重量%。

[0061] 应保持较低的Cu含量。因此,Cu为最多0.25重量%。

[0062] 该钢合金是铁素体钢合金,因此Ni为最多0.50重量%,优选最多0.20重量%。Ni被视作奥氏体形成元素。

[0063] 铁素体钢中的剩余部分为Fe、总共最多0.50重量%的加工性元素以及(不可避免出现的)杂质。不可避免的杂质的示例为非特意添加但是无法完全避免的元素和化合物,因为它们通常作为杂质出现在例如用于制造铁素体钢的材料中。例如,废金属可用作钢中Fe的来源。任选地使用的总共最多0.50重量%的加工性元素是由于加工性而添加的金属元素。

[0064] 针对如上文所述的铁素体钢合金组成的优先选项适用于本发明所有方面的铁素体钢。

[0065] 确实令人惊讶的是,具有所述组成的铁素体钢合金对氨基甲酸铵显示出高水平的耐腐蚀性,因为一般认为铁素体钢是不合适的。不受理论的束缚,本发明人相信,极低水平的C和Ni与极低水平的N组合,通过添加Nb和Mo达到平衡,一起作用以防止奥氏体形成以及氮化铬和碳化铬。已知在铁素体/奥氏体双相钢中,镍在氨基甲酸铵环境中确保耐腐蚀性方面起到重要作用。

[0066] 在本申请中,术语“铁素体钢合金”的使用不同于“铁素体-奥氏体双相钢合金”,因为前者具有纯铁素体微结构,而双相不锈钢不具有纯铁素体微结构。

[0067] 本发明还涉及一种用于在尿素装置中生产尿素的方法,并且还涉及此类尿素装置。该尿素装置包括含反应器的高压合成工段。该方法包括在反应器中使NH₃进料和CO₂进料在尿素形成条件下反应,以形成包含尿素、水、氨基甲酸酯和氨的尿素合成溶液,其中该方法(还)包括使含氨基甲酸酯的液流与所述高压合成工段的由具有所述组成的铁素体钢合金制成的装备部件接触。在一些实施方案中,所述接触和所述反应是一个相同步骤,并且反应器包括所述装备部件。因此,尿素生产方法包括在反应器中使NH₃进料和CO₂进料在尿素形成条件下反应,以形成尿素合成溶液,并且涉及使含氨基甲酸酯的液流与装备部件接触,其中所述装备部件包含在所述高压合成工段中,并且其中所述装备部件由铁素体钢合金制成,优选地为具有所述组成的铁素体钢合金,更优选地具有本文所述的优选合金组成1至3。装备部件具体地具有纯铁素体微结构。所述液流的氨基甲酸酯组分源自所述反应器中的所述尿素形成反应。

[0068] 含氨基甲酸酯的液流是例如也包含氨基甲酸酯的尿素合成溶液,或氨基甲酸酯再循环料流。含氨基甲酸酯的液流包含例如15重量%至95重量%的氨基甲酸酯,诸如45重量%至95重量%的氨基甲酸酯,并且可例如还包含10重量%或更多和/或小于50重量%的尿素、以及例如量例如超过1重量%和/或小于20重量%的水。含氨基甲酸酯的液流例如为180°C,诸如超过200°C。含氨基甲酸酯的液流是例如氨基甲酸酯溶液,其中例如水是溶剂。

[0069] 该方法例如包括:从尿素合成溶液中分解出氨基甲酸酯以得到包含NH₃和CO₂的气流;以及冷凝所述气流以得到包含氨基甲酸酯的液流,并且通常是水,其被再循环至尿素合成工段。分解例如在中压和/或低压下进行,并且例如也在为合成工段的一部分的高压汽提器中进行。

[0070] 在一个优选的实施方案中,高压合成工段包括汽提器,并且该方法包括使尿素合成溶液在所述汽提器中经受汽提步骤。优选地,与汽提器的设计无关,汽提步骤包括使尿素

合成溶液在高压下经受加热并且同时使溶液与气流逆流接触,其中对于 NH_3 和/或对于 CO_2 ,气流具有较低的蒸气分压。气流是例如 NH_3 进料、 CO_2 进料,或者通过尿素合成溶液的下游蒸发而获得。汽提步骤涉及促进液相中的氨基甲酸铵分解为 NH_3 和 CO_2 以及 NH_3 和 CO_2 从液相转化成气相。在汽提期间,溶液通常通过壁面来供应(壁用于热传递并且是例如管壁)。优选地,至少此壁部分由如所述的铁素体钢制成。优选地,在汽提期间,更优选地在汽提器管中,提供溶液作为降膜。原则上,可使用任何种类的加热,例如用诸如蒸汽等加热介质。

[0071] 优选地,汽提器是包括管的壳管式热交换器。优选地,汽提器管部分地由所述铁素体钢合金制成。更优选地,管的形成管的内表面的至少一部分由所述铁素体钢合金制成。优选地,该方法包括使包含氨基甲酸酯的尿素溶液穿过汽提器管,由此使其与汽提器管的由所述铁素体钢合金制成的部件接触,并且优选地加热管,诸如通过供应加热介质,诸如蒸汽。在一些实施方案中,管整个地由铁素体钢合金制成。在一些实施方案中,提供内表面的部件(其在运行时与氨基甲酸酯接触)由所述铁素体钢制成。

[0072] 优选地,该方法包括作为垂直降膜型壳管式热交换器来操作汽提器并且涉及维持管中的尿素溶液(也包含氨基甲酸酯)降膜。优选地,该方法包括将汽提气供应至管的底部。优选地,汽提气为 CO_2 进料。优选地,将至少50重量%或至少75重量%或甚至至少90重量%的用于尿素生产的 CO_2 进料作为汽提气供应至汽提器。另选地, NH_3 可用作汽提气。在一些实施方案中,如本领域中已知的那样,也可使用自汽提。在自汽提的情况下,在反应器中使用至少3.2(通常3.2至3.4)的 NH_3 与 CO_2 的摩尔比(N/C比;基于理论性初始混合物),并且通过加热合成溶液来将过剩的 NH_3 用作汽提气。在自汽提和氨汽提中,一般使用比 CO_2 汽提更高的温度,从而使氨基甲酸酯的腐蚀作用甚至更强烈。因此,对于自汽提和氨汽提,本发明特别有利。

[0073] 汽提过程通常涉及在汽提器管中汽提气与含氨基甲酸酯的尿素溶液之间的逆流接触,特别是在具有尿素溶液的降膜和气体的向上流的情况下。汽提器一般是壳管式热交换器,并且优选地具有溶液入口和位于顶部的气体出口和位于底部的汽提溶液出口,并且在 CO_2 汽提和氨汽提的情况下具有位于底部的汽提气入口(这些入口和出口都针对管侧而言)。优选地,在壳体侧,蒸汽从被布置成高于冷凝物出口的入口供应,以提供蒸汽共流与管中的尿素溶液的一起流动。在包括加热的汽提步骤中,尿素溶液中的至少一部分氨基甲酸酯被分解以得到被汽提的 CO_2 和 NH_3 ,来自汽提器的混合气体被供应至HP氨基甲酸酯冷凝器,从而在冷凝器中被冷凝成氨基甲酸酯。来自HP氨基甲酸酯冷凝器的氨基甲酸酯被再循环至反应器。任选地,冷凝器和反应器组合在一个容器中,例如池式反应器。已经可能在HP氨基甲酸酯冷凝器中形成一些尿素。HP氨基甲酸酯冷凝器是例如壳管式热交换器,是例如卧式冷凝器,并且例如被配置成用于接收管中的冷却流体和要在壳体侧冷凝的气体。

[0074] 氨基甲酸酯的分解过程是吸热反应,并且因此汽提涉及加热尿素溶液。在一个优选的实施方案中,汽提器管的至少一部分中的温度高于 200°C ,或甚至至少 205°C ,并且特别是在此部分中,可使用所述的铁素体钢合金。所提及的温度是例如在管的内表面处的表层温度。原则上,可使用任何种类的加热。

[0075] 在一个实施方案中,汽提基于自汽提,并且作为汽提器底部的温度,在至少 200°C 、优选在 200°C 至 210°C 范围内的温度下进行。这样的温度对自汽提而言是典型的。传统观点认为从腐蚀角度来看,在这样的高温下,不锈钢不适合作为汽提器的构造材料;而是使用钛

和其它材料(Ullmann's Encyclopedia, Urea, 2010)。令人惊讶地发现,所述的铁素体钢合金可用于在这样的温度下并且例如根据自汽提原理来运行的汽提器的管。

[0076] 不受理论的束缚,由所述的铁素体钢合金制成的装备部件使氧化铬钝化层发挥效用。不受理论的束缚,钝化层可例如在装备制造或安装期间形成。例如,该层在与空气和水蒸气接触时自发形成。

[0077] 在一个优选的实施方案中,CO₂进料中所含的氧馏分有利地用于在装备部件的使用寿命期间维持钝化层,即使在不向CO₂进料中添加钝化空气的情况下也是如此。CO₂进料可例如由合成气生产工艺而获得。合成气生产工艺可例如提供H₂,其在氨装置中与N₂反应以形成NH₃,其中所形成的NH₃至少部分地用作尿素合成的进料。合成气生产工艺包括例如用下游水煤气变换反应进行蒸汽甲烷重整,或者将烃转化成包含CO₂和H₂的反应混合物的另一工艺。如果使用的话,蒸汽重整包括例如初级重整和下游二级重整。二级重整涉及例如使用所添加的氧气进行的自热重整。一般来讲,反应混合物也包含一些O₂。例如使用吸收介质中的吸收作用以及解吸作用,将CO₂例如从反应混合物中分离出来。所分离出的料流,例如所解吸的气流,除了包含CO₂,还可包含O₂。在一个优选的实施方案中,将O₂的水平控制在一定最小水平之上。

[0078] 例如,相对于合成工段中的总工艺流体,合成工段中的氧气浓度按重量计小于5ppm、小于3ppm、小于1ppm、小于0.50ppm或小于0.10ppm。相对于合成工段中的总工艺流体,合成工段中的氧气浓度例如按重量计高于10ppb。

[0079] 优选地,未将钝化空气添加到合成工段。

[0080] 因此,在一个优选的实施方案中,尿素生产方法还包括通过将CO₂从包含CO₂和O₂的第一气流中分离出来而获得所述CO₂进料,其中尿素装置的高压合成工段中存在的氧气的量有至少50摩尔%或至少90摩尔%来源于所述第一气流。第一气流是例如来自合成气生产工艺的反应混合物,合成气生产工艺包括例如如所述的蒸汽甲烷重整。尿素装置的HP合成工段中存在的氧气有至少50摩尔%或至少90摩尔%来源于该第一气流的特征表明:没有大量氧气或空气被添加到CO₂进料中或被引入HP合成工段。以此方式,有利地,将已经通过上游工艺中的CO₂生产(例如,合成气生产)而存在的氧气用于将组件(特别是汽提器管的组件)的铁素体钢保持在钝化状态。

[0081] 经汽提的尿素溶液例如在中压或低压下供应至回收工段,在此工段,氨基甲酸酯进一步分解并且在分解器中去除氨以得到经纯化的尿素溶液和气流,该气流在冷凝器中被冷凝以得到氨基甲酸酯溶液。氨基甲酸酯溶液被泵送回高压合成工段。经纯化的尿素溶液例如被供应至蒸发工段,该工段包括真空蒸发器,用于去除水以得到尿素熔体。来自蒸发器的水蒸气通常被冷凝,并且冷凝物通常被供应至废水处理工段,该工段包括尿素水解单元和解吸器,以得到清洁的废水以及包含CO₂和NH₃的料流,该料流可被再循环至尿素合成工段。来自蒸发工段的尿素熔体例如被供应至精整工段,在此工段,其例如通过制粒或造粒被固化成固体尿素产物。经纯化的尿素溶液也可例如在适当稀释之后用于例如制成DEF(柴油尾气液体),例如根据设定了纯度水平并具体指定了最高金属含量的ISO 22241-4:2009。DEF必须具有极低的金属含量。对于其它类型的液体和固体尿素产物,也需要低金属含量。为了实现低金属含量,较低的腐蚀水平很重要,因为腐蚀可能将金属离子引入工艺料流中。

[0082] 本发明还涉及一种高压汽提器。

[0083] 图1示意性地示出了此类高压汽提器的非限制性示例。汽提器(1)是用于尿素装置的汽提器,并且是壳管式热交换器,并且包括管(2)、壳体(3)以及上管板(4)和下管板(5)。这些管以管束形式布置。实际上,管束可包括例如超过1000根管或超过2000根管,例如3000至5000根管或甚至更多。汽提器是降膜型垂直壳管式热交换器或被构造成用作降膜型垂直壳管式热交换器运行,该交换器具有用于接收包含氨基甲酸酯的尿素溶液(U1)的入口,使得在运行时,在管的上部部分处此溶液被接收管中。汽提器还包括用于在壳体空间(6)中接收蒸汽(S1)的入口,该壳体空间位于壳体(3)与管(2)和两个管板之间。这些管包括由所述铁素体钢制成并且在运行时与也包含氨基甲酸酯的所述尿素溶液(U1)接触的至少一个部件。因此,内管表面的至少一部分(优选全部)由所述铁素体钢提供,该铁素体钢具有如所述的元素组成,例如根据优选合金组成1至3的元素组成。

[0084] 因此,汽提器具有尿素溶液(U1)入口、经汽提的尿素溶液(U2)出口,两者都与管液体连通;以及蒸汽(S1A)入口和用于冷凝物以及可能存在的一些蒸汽(S1B)的出口,两者都与壳体空间(6)流体连通。出口(S2)被布置成低于入口(S1)并且高于且靠近下管板(5)。在CO₂汽提器的情况下,汽提器包括用作汽提气进入管底部的CO₂进料的入口(7)。汽提器在顶部还包括混合气体出口(8)。

[0085] 管是热交换管,用于蒸汽与尿素溶液之间的间接热交换。此外,在管中发生汽提气与尿素溶液之间的逆流接触。

[0086] 上管板(4)优选地包括由碳钢制成的承压内部部件以及由耐腐蚀钢制成的覆层。覆层设置在上管板侧。覆层例如由双相不锈钢制成。

[0087] 下管板(5)优选地包括由碳钢制成的承压内部部件以及由耐腐蚀钢制成的覆层。覆层设置在下管板侧处。覆层例如由双相不锈钢制成。

[0088] 本发明还涉及一种包括高压工段的尿素装置,该高压工段包括包含所述铁素体钢的装备部件。该尿素装置包括例如如所述的汽提器。汽提器包括管,这些管包括由所述铁素体钢制成的部件。

[0089] 例如,本发明涉及一种包括高压工段的尿素装置,该高压工段包括反应器、汽提器(优选地如所述的汽提器)和HP氨基甲酸酯冷凝器以及任选的涤气器,其中反应器具有连接到汽提器入口的液体出口,其中汽提器具有液体出口和气体出口,其中汽提器的气体出口连接到冷凝器入口,其中冷凝器具有连接到反应器入口的液体出口,并且其中合成工段具有CO₂进料入口和NH₃进料入口以及氨基甲酸酯流入口。反应器具有任选地与涤气器入口连接的气体出口。任选的涤气器具有例如与冷凝器连接的液体出口。反应器和冷凝器任选地组合在单个容器中。冷凝器是例如壳管式热交换器,具有例如U形管束。

[0090] 图2示意性地示出了此类尿素的非限制性示例。高压工段包括汽提器(优选地如所述的汽提器)、高压氨基甲酸酯冷凝器(HPCC)、反应器(R)、CO₂进料入口和NH₃进料入口。反应器(R)具有也包含氨基甲酸酯的尿素合成溶液(U1)出口,该出口与汽提器(S)入口连接,该汽提器是例如具有CO₂进料入口的CO₂汽提器。汽提器具有混合气体(SG)出口和经汽提的尿素溶液(U2)出口。气体(SG)被供应至高压氨基甲酸酯冷凝器(HPCC),在该冷凝器中,气体被冷凝成氨基甲酸酯溶液(C1),进而被供应至反应器(R)。氨基甲酸酯冷凝器可例如具有NH₃进料入口。汽提器是例如壳管式热交换器,包括例如包含如所述的铁素体钢和/或其它种类钢的管,并且使用诸如蒸汽(S1)等加热介质。在冷凝器中,例如蒸汽(S2)被提升。尿素装置

任选地包括中压加工工段 (MPP), 经汽提的尿素溶液 (U2) 被供应至该工段, 并且该工段包括例如: 分解器或闪蒸容器, 以得到尿素溶液 (U3) 和气体; 以及冷凝器, 其用于所述气体以得到氨基甲酸酯溶液 (C2), 该溶液被直接或间接再循环至HP工段。该装置还优选地包括低压回收工段 (LPR), 该工段具有用于任选地来自所述中压工艺的经汽提的尿素溶液 (U2) 的入口, 并且该工段包括: 分解器, 其使用加热 (例如, 用蒸汽 (S3)) 以得到经纯化的尿素溶液 (U4) 和气体; 以及冷凝器, 其用于所述气体以得到氨基甲酸酯溶液 (C3), 该溶液被直接或间接再循环至HP工段。该装置任选地还包括蒸发工段, 该工段包括例如真空蒸发器, 其用于接收经纯化的尿素溶液 (U4), 以得到尿素熔体 (UM) 和蒸气 (V1), 蒸气基本上是水蒸气。

[0091] 本发明的汽提器和尿素装置优选地适于执行如所述的尿素生产方法。如所述的尿素生产方法优选地使用如所述的汽提器来执行, 并且优选地在如所述的尿素装置中执行。尿素生产方法的优先选项同样适用于汽提器和尿素装置的优先选项。具体地讲, 铁素体钢组合物的优选特征同样适用于汽提器和尿素装置。

[0092] 在又一个实施方案中, 本发明的尿素装置和/或方法中所用的尿素装置包括HP合成工段, 其中所述HP合成工段包括例如反应器、汽提器和HP氨基甲酸酯冷凝器以及任选的涤气器, 并且其中HP合成工段包括由所述铁素体钢合金制成的装备部件。装备部件优选地是高压氨基甲酸酯冷凝器、反应器或涤气器的组件或部件, 并且例如是池式冷凝器或池式反应器的部件。优选地, 装备部件是包括在HP合成工段中的冷凝器、池式冷凝器或池式反应器的热交换管。

[0093] 由铁素体钢合金制成的装备部件是例如高压控制阀、高压止回阀或其组件、高压安全阀或其组件的阀塞、阀杆或可拆卸型阀座。

[0094] 由铁素体钢合金制成的装备部件是例如HP合成工段中的阀的阀体。

[0095] 由铁素体钢合金制成的装备部件是例如喷射器的部件, 诸如喷射器的主体, 其中喷射器是包括在HP合成工段中的高压喷射器。HP喷射器例如设置在NH₃进料流管线或氨基甲酸酯再循环流管线中, 并且例如是氨驱动式液液喷射器。

[0096] 由铁素体钢合金制成的装备部件是例如液体分流器。液体分流器是例如具有钻孔的套圈 (例如圆筒), 该套圈适于放置在汽提器的管端上。液体分流器的另外优选特征如下文中所述。

[0097] 本发明还涉及铁素体不锈钢在氨基甲酸铵环境中的用途, 所述用途包括将钢暴露于包含氨基甲酸铵的流体。针对工艺的优选铁素体钢对于该用途也是优选的。

[0098] 如本文所用, “氨基甲酸酯”是指氨基甲酸铵。

[0099] 如本文所用, HP为至少100bara, 例如110bara-160bara, MP为20bara-60bara, LP为4bara-10bara, 大气压为1bara-2bara, 例如1.0bara-1.8bara, 并且低于大气压 (LLP) 为小于1.0bara, 例如0.2bara-0.5bara; 这些压力范围用于工艺溶液, 而对于蒸汽和加热流体不必相同。缩写“bara”是指巴绝对压力。

[0100] 双金属管

[0101] 本发明的又一方面涉及双金属管以及包括此类管的布置结构, 特别是尿素装置的包括此类管的高压汽提器。

[0102] 为了实现良好的耐腐蚀性、低维护性和较长使用寿命, 汽提器中的管与管板接头至关重要。

[0103] 汽提器是例如壳管式热交换器,包括壳体、具有管(通常超过100根管或甚至超过1000根管)的管束以及上管板和下管板。管板通常是作为承压部件的碳钢板,其至少在运行时暴露于尿素溶液中的一面上具有耐腐蚀钢层(通常通过堆焊施加)。汽提器管通过在管板中钻出的钻孔插入。每根管通过焊接接合到管板,具体地讲是接合到施加于管板上的耐腐蚀焊接覆层。焊接部必须具有非常高的质量,因为此焊接部具有两个功能:1)将管牢固地连接到管板;以及2)它必须完全密封钻孔,以防止腐蚀性氨基甲酸铵与碳素钢管板接触。焊接缺陷(诸如例如管与管板接头中的销孔)可能导致保压碳钢管板发生严重腐蚀损坏。

[0104] 此外,汽提器使用寿命受到汽提器管的钝态腐蚀的限制。如本文所用,钝态腐蚀实际上是指暴露于腐蚀性介质的不锈钢的腐蚀速率小于0.30mm/年。

[0105] 本发明人惊讶地发现,某些铁素体钢合金对氨基甲酸酯溶液具有高耐腐蚀性,即使在如在汽提器管中发生的超过200°C的高温下并且即使不使用所添加的钝化氧气也是如此。然而,其它铁素体不锈钢在氨基甲酸铵中表现极差(甚至比奥氏体不锈钢更差)。

[0106] 授予Droin的US 4071083描述了尿素装置的CO₂汽提器的管可由铁素体钢制成,而管板的包层(覆层)由含有18%至22%的Cr、14%至18%的Ni、1%至3%的Mo和4%至6%的Mn的奥氏体钢制成。为了提供良好的管与管板接头,管具有由奥氏体钢制成的套圈(套筒),并且此套圈焊接到管板包层。套圈的奥氏体钢是25Cr-22Ni-2Mo,这意味着在CO₂进料中以0.6体积%氧气使用钝化空气。然而,US 4071083提及在汽提条件下所用的铁素体钢通过氨基甲酸酯来抵抗腐蚀,这假定了高水平的钝化空气。该文献教导了生产仅套圈由奥氏体钢制成的复合管成本更低。对于每根管,管与套圈之间的接头位于管板中,这是一项缺点。具体地讲,接头位于碳钢板的深度处。此外,US 4071083没有考虑尿素溶液如何在管中进料。

[0107] 在本发明中,汽提器被构造成在管中用尿素溶液的降膜来运行。

[0108] 为此,在汽提器管的上端,优选地安装了液体分流器(也称为液体分配器),其为具有液体入口孔的套筒或套圈。液体分流器定位在汽提器管的上管端上。上管端从上管板突出。液体分流器例如在顶部上设置有气管。关于液体分流器的背景参考文献是US2012/0282149。

[0109] 例如,每个液体分流器在每个直径为2mm至5mm的管壁中具有3至5个孔。孔的精确直径对于确保良好的液体膜形成很重要。出于维护和检查目的,包括对于管堵塞的情况,可以移除液体分流器十分重要。因此,管与管板接头不穿过液体分流器或套筒。液体分流器例如被具有孔的薄板保持在适当位置,液体分流器的气管(gas stubs)的端部穿过这些孔突出。该板防止液体分流器在汽提器运行时掉落或移动。液体分流器例如使用垫圈安装到管端上。

[0110] 因此,在铁素体钢用于汽提器中的管的情况下,需要一种方式来提供管与管板接头。

[0111] 因此,在一个方面,本申请涉及一种热交换器管,该热交换器管是包括内管层和外管层的双金属管,其中内管层由铁素体钢合金制成,并且外管层由选自双相不锈钢、钛、钛合金、锆、锆合金和奥氏体不锈钢的材料制成。

[0112] 对于外管层,双相铁素体-奥氏体不锈钢合金是优选的。优选地,内管层由如本文所述的铁素体钢合金制成。优选地,内管层和外管层彼此具有冶金结合。

[0113] 以此方式,可通过在外管与管板的覆层之间进行焊接来形成管与管板接头。这可

能涉及两种类似的钢的焊接,例如,两个待焊接的部件都由双相不锈钢制成。这能够实现可靠的焊接。具体地讲,避免了通过将铁素体钢与奥氏体钢或双相不锈钢焊接而使N和C扩散到铁素体钢中以及可能导致的腐蚀风险增大。

[0114] 内管层和外管层彼此具有冶金结合。此结合在管的内部,因此不暴露于尿素溶液。管具有例如2mm至4mm的总壁厚,并且每个管层具有例如1mm至3mm的厚度。内管层和外管层彼此同心。

[0115] 双金属管可例如用如对于双金属管而言已知的方法来制造。其它制造方法也是可以的。

[0116] 在一个实施方案中,通过将两种不同合金共挤出成管来制造双金属管,该管任选地将进行轧制。例如,将铁素体钢套筒插入管中,并且将套筒和管例如通过无芯棒拉拔法一起拉拔。

[0117] 两种合金例如为坯料的形式。在一个实施方案中,双金属管的制造涉及将第二坯料内装配的铁素体钢坯料进行热挤压,其中第二坯料是例如奥氏体钢或双相钢。挤出件例如经冷轧以获得最终直径和壁厚。

[0118] 在另一方面,本发明涉及一种设备,例如布置结构,包括:至少一根钢管和至少一个保持器元件,其中保持器元件包含具有双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构的钢。钢管穿透保持器元件并且借助于设置在管的外表面上和保持器元件上的焊接接头附接到保持器元件。钢管是复合管,包括具有纯铁素体微结构的内管部件和具有双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构的外管部件。

[0119] 因此,由于双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构具有比纯铁素体微结构更好的可焊性的事实,可实现牢固可靠的焊接接头,无需对焊接区中的管进行后热处理,而在管仅包含铁素体微结构的情况下则必须这样做。

[0120] 根据一个实施方案,该设备包括用于将腐蚀性介质引入管中的装置以及用于从外部加热管的装置。在一个实施方案中,内管部件包含对腐蚀性介质具有第一耐腐蚀性的铁素体钢,并且外管部件包含对相同腐蚀性介质具有第二耐腐蚀性的双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体钢,其中在用于从外部加热管的装置所引起的高温下(诸如在180°C至230°C范围内),铁素体钢的第一耐腐蚀性高于第二耐腐蚀性。用于将腐蚀性介质引入管中的装置是例如入口。用于从外部加热管的装置是例如包括以管束方式布置的管的壳体,其中壳体具有蒸汽入口以及蒸汽和/或冷凝物出口。

[0121] 例如,腐蚀性介质是这样的介质:在用于从外部加热管的装置所引起的高温下,铁素体钢具有比所述双相奥氏体-铁素体微结构或纯奥氏体微结构更高的耐腐蚀性。

[0122] 优选地,在诸如存在于尿素装置中的氨基甲酸铵环境中,铁素体材料具有优异的腐蚀性能(比外管部件的钢的腐蚀性能更好)。铁素体材料可在较低氧气压力(甚至无需向工艺中添加空气)和高温下使用,具有比针对外管部件的钢等级所测量的更低的腐蚀速率。

[0123] 根据又一个实施方案,腐蚀性介质包含水、尿素和氨基甲酸铵的混合物。

[0124] 根据一个实施方案,外管部件由含有超过25%的铬、4%至9%的Ni、1%至5%的Mo和低杂质水平的双相不锈钢组成,例如UNS S32906。也可以使用奥氏体不锈钢,例如UNS S31050。

[0125] 根据本发明的设备的示例(在本文体现为所谓的汽提器)示于图3中。

[0126] 汽提器的功能是将尿素与腐蚀性中间氨基甲酸铵分离开来。进入汽提器的过程流体是水、尿素和氨基甲酸铵的混合物。汽提器是直立管板型热交换器,每根热交换器管上具有一个套圈。套圈控制进入每根管的液体流量和分布。在正常运行期间,热交换器管的内表面上形成液体膜。汽提通过加热执行并且由汽提气(例如CO₂)进行辅助。氨基甲酸酯溶液被加热时,氨基甲酸酯分解成气相的氨和二氧化碳。水和尿素作为液体(从下腔室)离开底部的汽提器,并且过程气体从汽提器的顶部具体地讲是从上腔室离开。

[0127] 在一个优选的实施方案中,设备优选地汽提器包括穿透保持器元件(其为例如管板)的管。由与外管相同材料(例如,钢S32906)制成的液体分配器由圆筒组成,圆筒具有设置在管端上的钻孔。钻孔使得过程流体(包含尿素和氨基甲酸铵的含水料流)进入管中。

[0128] 图3示出了示例性的本发明的设备,具体地讲是示例性尿素汽提器,其具有管(2),该管穿透保持器元件(例示为管板(4))并且具有突出的管端(16)。管(2)是包括外管部件(11)和内管部件(12)的复合管。液体分配器(9)例如由与外管部件(11)相同的材料(例如UNS S32906)制成,并且由例如具有钻孔(10)的圆筒组成。液体分配器(9)放置在管端(16)上。钻孔使得过程流体(包含尿素和氨基甲酸铵的含水料流)进入管中并且在汽提期间与内管部件(12)接触。内管部件(12)具有纯铁素体微结构并且由铁素体钢制成,优选地由如所述的铁素体钢合金制成。汽提器运行时,将上腔室(17)中的尿素溶液的液位(13)保持在钻孔(10)之上。上腔室(17)包括尿素溶液(18)入口。在腔室(17)中,焊接部(19)也设置在外管部件(11)(具体地讲是其突出端部件)与上管板(4)的覆层(20)之间。

[0129] 任选地,气管(14)安装在液体分配器(9)上。气管具有气体出口(15),该气体出口在设备运行时被布置在液位(13)之上。

[0130] 此实施方案的优点在于,外管材料在含氨基甲酸铵的环境中具有良好的耐腐蚀性,特别是在下腔室和上腔室中所发生的(相对较低)温度下。因此,无需采取特定措施来将内管和外管连接在一起,例如,不需要omega-bond连接。相同的优点适用于工艺、汽提器和装置的实施方案,其中外管材料包括奥氏体钢或奥氏体-铁素体不锈钢。

[0131] 制造方法

[0132] 在又一方面,本发明涉及一种双金属组件具体地讲是热交换管的制造方法。

[0133] 本发明人惊讶地发现,某些铁素体钢合金对氨基甲酸酯溶液具有高耐腐蚀性,即使在超过200°C的高温下(例如在205°C至220°C范围内)并且即使在(基本上)无氧的氨基甲酸酯溶液中也是如此。

[0134] 然而,为了在尿素装置中使用包含此类铁素体钢合金或由此类铁素体钢合金制成的装备部件,必须将装备部件与尿素装置的单元和工段的其它部件接合在一起。通常使用焊接来接合钢部件。然而,实现不影响耐腐蚀性的高质量焊接对于铁素体不锈钢而言是一项挑战,特别是对于将铁素体不锈钢焊接到奥氏体钢或双相不锈钢而言。将铁素体钢焊接到具有较高N或C含量的奥氏体钢或双相不锈钢时,存在N和C扩散到铁素体钢中的风险,这可能导致腐蚀风险增大。

[0135] 因此,尿素装置的装备部件需要包含铁素体钢合金,该铁素体钢合金可更好地接合,特别是可更好地接合到由其它类型的钢诸如奥氏体钢和双相不锈钢制成的装备部件。

[0136] 在一个方面,本发明涉及一种制造优选地用于尿素装置的组件的方法,其中该组件包括彼此具有冶金结合的第一部件和第二部件,其中第一部件由铁素体不锈钢制成,并

且第二部件例如由与第一部件不同类型的钢制成,例如其中第二部件由奥氏体钢或双相不锈钢制成,该方法包括:

[0137] i) 提供限定待制造的物体的形状的模具;

[0138] ii) 用第一不锈钢合金粉末填充模具的对应于所述第一部件的一部分,第一不锈钢合金粉末是铁素体不锈钢合金粉末;

[0139] iii) 用第二不锈钢合金粉末填充模具的对应于所述第二部件的一部分,第二不锈钢合金粉末具有与第一不锈钢合金粉末不同的元素组成;

[0140] iv) 使如用所述第一不锈钢合金粉末和第二不锈钢合金粉末填充的所述模具经受热等静压(HIP),以得到一体化物体。

[0141] HIP例如涉及将如所填充的模具置于预定温度和预定压力下一段预定时间,使得粉末颗粒以冶金方式彼此结合以得到该物体。温度低于合金的熔点并且为例如高于500°C或高于900°C。压力为例如高于500巴或高于900巴。时间为例如至少30分钟或至少60分钟。压力作为等静流体压力具体地讲是作为等静气体压力施加。模具为例如容器。容器例如在HIP阶段期间放置在压力炉中,并且例如将氩气用作该炉中的压力气体。容器材料例如在HIP温度下具有延展性。容器例如在HIP压力下是防漏的。

[0142] 填充步骤包括例如施加真空以去除模具中的空气的步骤。填充步骤包括例如闭合并密封模具或容器的步骤。

[0143] US2018/0304224描述了由铁素体-奥氏体钢合金的热等静压(HIP)制成的物体。在本发明的一个实施方案中,在本制造方法中所用的HIP类似于US2018/0304224中所用的HIP。

[0144] 钢合金粉末例如通过热合金的雾化而获得。粉末例如由具有在80 μm 至130 μm 范围内的 D_{50} 的粒径分布的颗粒组成。

[0145] 优选地,该方法还包括从模具剥离该一体化物体或从该物体移除模具。该方法还任选地包括对该一体化物体进行机械加工或钻孔,例如,以在其中形成孔。该一体化物体也可能已经直接提供了组件,而无需进一步机械加工或钻孔。

[0146] 在所制造的组件是尿素装置的部件的实施方案中,第一部件包括在运行时暴露于例如含氨基甲酸酯的溶液的表面。有利地,第二部件可用于焊接到例如第二组件。第二组件例如由奥氏体钢或双相钢在焊点处制成。例如,第二组件和第二部件由相同类型的钢制成。第二部件包括例如组件的外表面。

[0147] 该组件是例如双金属汽提器管,其中第一部件是内管层并且第二部件是外管层。

[0148] 优选地,第一部件由如本文所述的铁素体钢合金制成,例如根据本文所述的优选合金组成1至3。

[0149] 本发明还涉及一种组件,具体地讲是用于尿素装置的组件,其包括以冶金方式结合在一起的第一部件和第二部件,其中第一部件由铁素体钢优选地所述铁素体钢制成,并且其中第二部件例如由奥氏体钢或双相不锈钢制成。该组件是例如如所述的汽提器管。本发明还涉及一种包括此类汽提器管的汽提器。该汽提器是例如具有如所述的降膜构造的壳管式热交换器。该组件例如能够通过如所述的HIP方法获得。第二部件例如由具有各向同性微结构的双相不锈钢制成。

[0150] 实施例

[0151] 本发明现在将通过以下非限制性实施例进行进一步举例说明。

[0152] 实施例1

[0153] 在无氧的氨基甲酸铵中,执行若干等级的铁素体不锈钢(FSS)的腐蚀测试。将性能与作为参考的双相不锈钢等级(DSS-01)和奥氏体不锈钢等级(ASS-05)进行比较。在210°C下,在含浓缩的氨基甲酸铵的高压釜中执行腐蚀测试,无钝化空气(零氧气)。组成(按重量%计,剩余部分为Fe)和结果示于表1中。铁素体钢FSS-90含有超过50ppm的Nb、小于50ppm的C以及小于125ppm的N,得到甚至低于参考双相不锈钢的腐蚀速率。与参考DSS-01(0.22mm/年)相比,在铁素体钢FSS-90的所述腐蚀测试中,钝态腐蚀具有0.11mm/年的极低腐蚀速率,这表明:与现有汽提器和汽提器管的15至18年的预期使用寿命相比,即使在不用钝化空气的情况下,包括所述FSS-90管的汽提器的预期使用寿命也超过20年。

[0154] 表1

样品	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	P	S	Mo	Nb	速率: mm/年
FSS-79	0.007	0.59	0.69	26.65	0.36	0.02			-	-	5.50
FSS-84	0.1	0.43	0.63	26.87	0.31	0.18			-	-	4.54
FSS-90	0.002	0.20	0.05	26.00	0.15	0.01	0.010	0.011	1	0.11	0.11
FSS-29	0.019	0.55	0.36	28.53	0.50	0.026	0.023	<0.0005	3.63	0.35	0.42
ASS-05	0.02	0.35	1.50	24.9	21.5	0.13			2.10	-	5.69
DSS-01	0.029	0.45	1.25	28.3	6.20	0.35			2.10	-	0.22

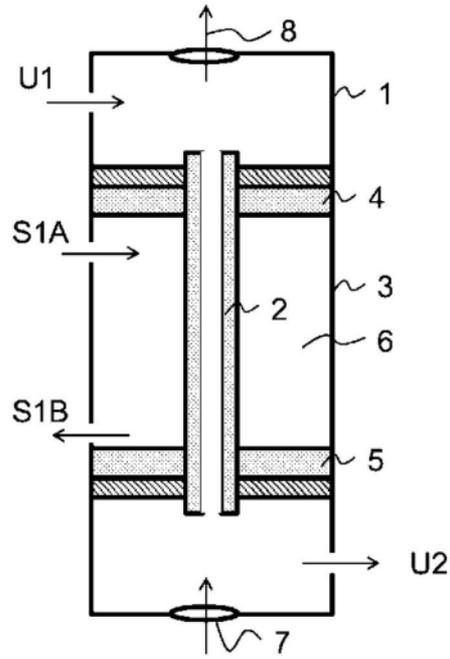


图1

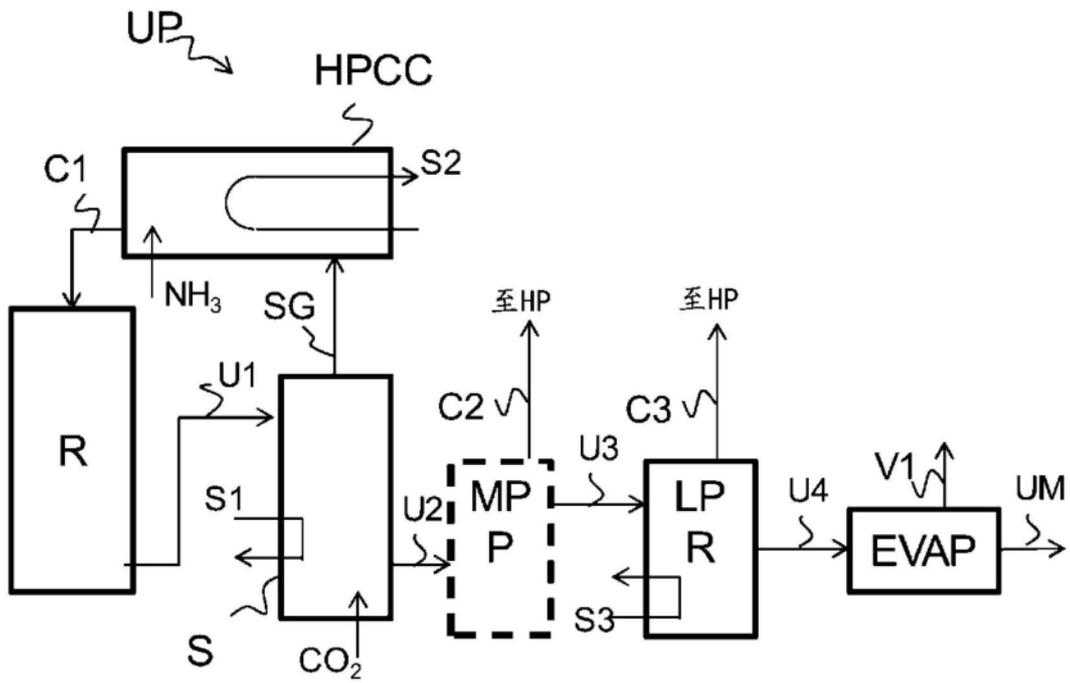


图2

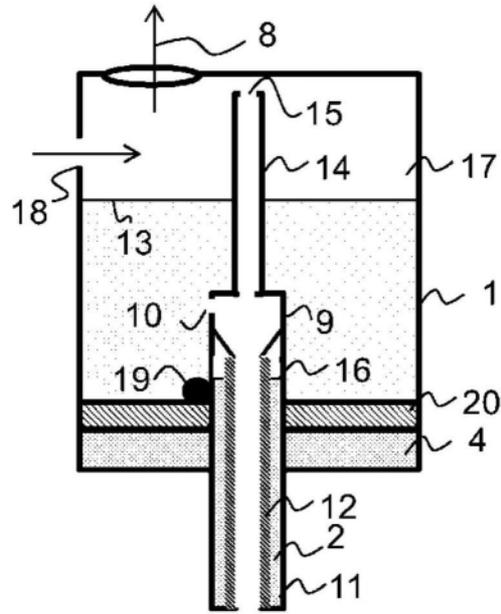


图3