

NIAOSU GONGXUE

尿素工学

王文善 主编 程忠振 池树增 副主编



化学工业出版社

NIAOSU GONGXUE

尿素工学

王文善 主编 程忠振 池树增 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书全面系统地介绍了现代尿素生产的基本理论, 工艺流程, 工艺条件的选择与控制, 主要设备的结构, 仪表自控, 环保安全等方面的内容。书中内容反映尿素生产最现代的技术水平, 对当代各种生产工艺均做了介绍, 全面介绍了尿素合成、分离及造粒的基本理论, 其中相图在尿素生产过程中的应用占了相当的篇幅; 书中介绍了我国多年科研成果, 有几张我国自己研制的相图; 书中对尿素生产的能量平衡, 进行了精辟的分析。

本书可供从事尿素科研、设计和生产部门的工程技术人员、管理干部学习, 也可供大专院校无机专业师生学习参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

尿素工学/王文善主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-122-17178-8

I. ①尿… II. ①王… III. ①尿素生产 IV. ①TQ441.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 086918 号

责任编辑: 靳星瑞 孙绥中

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 33 $\frac{3}{4}$ 字数 840 千字 2013 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 198.00 元

版权所有 违者必究

编 委 会

尿 素 工 学

主 任 王文善

副主任 汪志雄

其他委员 (按姓氏拼音排序)

程忠振	池树增	楚灼夫	高丛然	居 伟	孔繁荣	李智祥	林棣生
刘金亮	刘佑义	沈华民	施 煜	孙 喜	田龙舟	望姣贇	夏炎华
徐 霖	杨铁桦	杨志国	余志文	袁 一	查 溪	周 超	朱明松

《尿素工学》撰稿人

第一章	王文善	程忠振	袁 一
第二章	沈华民		
第三章	王文善	袁 一	
第四章	沈华民		
第五章	程忠振		
第六章	程忠振		
第七章	程忠振		
第八章	刘佑义		
第九章	程忠振		
第十章	孔繁荣		
第十一章	程忠振		
第十二章	王文善	袁 一	
第十三章	池树增		
第十四章	池树增		

前 言

尿 素 工 学

《化肥工学丛书》中的《尿素》是我国第一本有关尿素工学方面的书籍。之前有关尿素的书籍有的是工艺学，有的是操作问答，有的是操作手册，这些书籍的出版对我国尿素工业的发展起了很好的作用，但总体看其深度和系统性尚显不足。我国尿素生产企业众多，广大的技术人员需要有一本系统的并有一定深度的《尿素工学》。《化肥工学丛书》中的《尿素》出版以来，深受广大读者的欢迎，早已销售一空。该书系1997年出版，距今已16年了。在这16年间，国内外尿素的工艺技术、设备材料、自动控制、生产实践经验等诸多方面均有了新的发展和提高，广大技术人员很希望了解这些新的进展。有鉴于此，化学工业出版社决定对原《化肥工学丛书》中的《尿素》一书的有关章节，进行修改补充，来满足广大技术人员的需求，书名也由原来的《尿素》，更名为《尿素工学》。

修改补充的原则如下：

新与旧，以新为主，删减较陈旧的内容，补充最新成果；

深与浅，以深为主，删减较浅的一般内容，补充有一定深度的理论成果；

简与繁，以简为主，删去与尿素技术不十分紧密的内容，尽量做到重点突出；

宏观与微观，以宏观为主，突出其实用性。

我们根据这些原则对原书进行了修改补充。原书第二章、第四章和附录保持原貌，第三章、第十二章只做局部增删和修改。第一章和第十五章合并增删，补充最新数据。第五章、第六章、第七章、第八章、第九章、第十章、第十一章、第十三章、第十四章均做了较大幅度的修改和补充。十多位作者参与了修改补充工作，池树增、程忠振两位同志分别对相关章节进行了仔细的审阅，最后由王文善进行全书统稿。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，望专家和读者提出宝贵意见。

在修改补充过程中，五环科技股份有限公司（原化四院）的领导给予了大力支持，化学工业出版社的编校人员付出很多辛勤劳动，在此一并表示感谢。

王文善

2013年3月

目 录

尿素工学

第一章 绪 论

第一节 尿素的性质和用途	1
第二节 尿素工业发展简史	4
第三节 尿素生产原则流程	7
参考文献	9

第二章 尿素生产系统的相图

第一节 相律分析	10
第二节 单组分相图	12
第三节 双组分相图	16
一、 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 物系	16
二、 $\text{NH}_3\text{-Ur}$ 物系	19
三、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 物系	20
四、 $\text{CO}_2\text{-Ur}$ 物系	23
五、 $\text{H}_2\text{O-Ur}$ 物系	23
六、 $\text{NH}_3\text{-Am}$ 物系	24
七、 $\text{CO}_2\text{-Am}$ 物系	25
八、 $\text{H}_2\text{O-Am}$ 物系	26
九、 Ur-Am 物系	26
十、 $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ 物系	26
十一、其他	34
第四节 三组分相图	34
一、 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 物系	35
二、其他三组分相图	55
第五节 四组分相图和似三元相图	58
一、高压 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-(H}_2\text{O+Ur)}$ 似三元相图	60
二、中低压下 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-(H}_2\text{O+Ur)}$ 似三元等压相图	61
参考文献	62

第三章 尿素的合成

第一节 尿素合成反应平衡、热力学和动力学	71
第二节 合成工艺条件的确定	87
一、温度	87
二、氨碳比	89
三、水碳比	90
四、压力	91
五、反应时间	92
六、原料纯度	93
七、合成过程工艺条件	93
第三节 高压合成圈的构成和工艺条件	94
第四节 尿素合成塔	106
参考文献	110

第四章 未反应物的分离与回收

第一节 分离与回收未反应物的意义和方法	112
第二节 分离与回收未反应物的基本原理	114
一、甲铵分解反应过程	114
二、回收及水平衡	119
三、分段回收的原则和各段压力的确定	122
第三节 分解率和适宜回收区	124
一、分解率及其影响因素	124
二、适宜回收区	140
第四节 过程分析	142
一、绝热闪蒸过程	142
二、等压加热分解过程	143
三、二氧化碳汽提过程	144
四、冷凝过程	146
五、吸收过程	147
六、解吸过程	150
第五节 高压分离和回收	152
一、高压分离和回收流程	152
二、汽提塔及其操作	153
三、高压甲铵冷凝器及操作	158
第六节 中压分解和回收	160
一、中压分解及回收流程	160
二、中压段工艺条件的选择	161
三、主要设备	166
四、中压分解和回收的操作控制	168
第七节 低压分解和回收	171
一、工艺流程	171

二、低压段工艺条件的选择	173
三、主要设备	177
四、低压分离和回收系统的操作控制	181
参考文献	181

第五章 尿素溶液的蒸发和结晶

第一节 尿素溶液的蒸发	184
一、工艺条件的选择	184
二、蒸发过程中的副反应	190
三、主要设备	200
第二节 尿素溶液的结晶	204
一、工艺条件的选择	204
二、主要设备——结晶器	206
参考文献	207

第六章 尿素造粒

第一节 尿素产品的物理形态	208
第二节 塔式造粒	209
一、造粒过程分析	209
二、自然通风造粒塔	213
三、机械通风造粒塔	218
四、造粒喷头	219
五、影响生产质量的因素及控制	230
第三节 晶种造粒	231
一、尿素粒子机械强度	232
二、粒状尿素结晶过程	232
三、晶种造粒系统流程	233
四、加晶种的必要性	234
第四节 流化床造粒	234
一、国外流化床造粒工艺	234
二、国内开发的流化床造粒工艺	237
第五节 双转鼓流化床技术	237
第六节 旋转成粒法	238
第七节 产品贮运	240
一、产品贮存方法	240
二、产品运输	242
参考文献	243

第七章 尿素工业用压缩机和泵

第一节 二氧化碳压缩机组	245
--------------------	-----

一、离心式二氧化碳压缩机	245
二、往复式二氧化碳压缩机	249
三、压缩机组	252
第二节 离心式高压泵	256
一、尿素生产用高压泵的选型	256
二、功率 N	257
三、离心式高压泵使用实例	258
第三节 柱塞式高压泵	264
一、尿素用柱塞式高压泵型式及特点	264
二、柱塞式高压甲铵泵	266
三、柱塞式高压氨泵	267
第四节 熔融尿素泵	267
第五节 离心泵的温升和最小连续流量	267
一、离心泵的温升	267
二、离心泵的最小连续流量	268
三、最小连续流量的控制	268
参考文献	271

第八章 尿素工业用材与防腐

第一节 尿素生产物系的腐蚀机理及影响因素	272
一、尿素工业设备用材腐蚀特征	272
二、尿素生产物系的腐蚀机理	277
三、影响腐蚀的因素	278
第二节 尿素工业主要设备选材及腐蚀监测	292
一、尿素工业主要设备选材	292
二、腐蚀监测	297
第三节 氧气防腐和双氧水防腐以及低氧无氧操作	298
一、氧气(空气)防腐	299
二、双氧水防腐	302
三、低氧或无氧操作	302
第四节 尿素工业的建筑防腐	302
一、常用建筑材料和防腐材料特性	303
二、建筑防腐措施	304
参考文献	306

第九章 尿素工业的三废治理和环境保护

第一节 工艺废液处理	307
一、解吸和水解原理	308
二、斯塔米卡邦工艺冷凝液处理法	310
三、斯纳姆普罗盖蒂工艺冷凝液处理法	311
四、UTI 工艺冷凝液处理法	312

五、生化处理法	312
六、闭路循环	312
七、其他	313
第二节 粉尘治理	313
一、造粒塔粉尘治理	313
二、包装粉尘治理	315
第三节 工艺尾气处理	317
一、高压洗涤法	317
二、中压洗涤法	318
三、低压洗涤法	318
四、常压洗涤法	318
五、酸洗法	318
六、中和法	319
七、火炬燃烧法	319
第四节 噪声防治	319
一、噪声限制值	319
二、噪声控制规定及防治对策	320
第五节 γ 射线防护	321
参考文献	322

第十章 过程检测和控制

第一节 生产工艺过程检测	324
一、成分分析仪表	324
二、流量检测仪表	330
三、液位仪表	336
四、压力仪表	344
五、温度仪表	345
六、控制阀	348
七、其他仪表	351
第二节 生产工艺过程控制	352
一、化工自动化生产过程控制的发展	352
二、控制系统	353
三、尿素生产装置的控制系統	355
四、尿素装置的安全联锁系统	361

第十一章 安全技术

第一节 工艺物料特性和卫生排放标准	366
一、氨和氨溶液	366
二、二氧化碳	367
三、甲铵液、碳铵液和氨-二氧化碳的水溶液	368
四、尿素	369

五、甲醇	369
六、双氧水	369
七、甲醛	369
八、氮气	371
第二节 防爆炸、脱氢和防静电	372
一、防爆炸	372
二、脱氢	377
三、防静电	378
第三节 安全防护	379
一、安全阀	379
二、爆破片	388
三、压力放空调节阀	390
四、快速切断阀	390
参考文献	391

第十二章 能量平衡和蒸汽动力系统

第一节 尿素生产理论能耗	392
第二节 蒸汽动力系统	395
第三节 尿素生产能耗与节能	400
参考文献	401

第十三章 当代主要尿素生产流程

第一节 传统水溶液全循环工艺	402
一、典型工艺流程	403
二、设计消耗定额与工艺指标	408
第二节 三井东压、东洋工程改良C法、ACES和ACES21工艺	416
一、改良C法	417
二、ACES工艺	431
三、ACES 21工艺	434
第三节 斯塔米卡邦二氧化碳汽提尿素工艺	435
一、工艺流程	435
二、消耗定额、工艺流程图和工艺指标	439
三、二氧化碳汽提尿素工艺的特点	453
四、二氧化碳汽提 2000 ⁺ 池式冷凝器和池式反应器工艺流程	453
第四节 斯纳姆普罗盖蒂氨汽提尿素工艺	456
一、工艺流程	456
二、消耗定额	459
三、工艺特点	459
四、工艺物料数据表	460
第五节 特克尼蒙等压双循环工艺	465

一、工艺流程	465
二、消耗定额及工艺指标	468
三、工艺特点	468
四、工艺流程图	469
第六节 尿素技术公司 UTI 的热循环尿素工艺	470
一、工艺流程	470
二、消耗定额	471
三、工艺特点	471
四、工艺流程图	472
第七节 我国自主知识产权的尿素专利技术	472
一、全循环改进工艺-I	473
二、全循环改进工艺-II	476
三、高效冷凝、低安装高度 CO ₂ 汽提尿素工艺	478
参考文献	480

第十四章 尿素工厂的开车和运行

第一节 试车前的准备和试车	481
一、试车前的准备	481
二、化工投料试车	482
第二节 尿素工厂的运行和管理	485
一、正常操作	485
二、正常停车	485
三、紧急停车	487
第三节 生产调节和异常情况处理	488

附录 尿素常用物化数据及图表

一、换算因子	490
二、若干物质的临界常数和偏心因子	491
三、饱和水和饱和水蒸气性质	493
四、二氧化碳的物化数据	499
五、氨的物化数据	503
六、NH ₃ -H ₂ O 混合物的物化数据	511
七、尿素和氨基甲酸铵的物化数据	517
八、尿素-水溶液的物化数据	518
九、常见气体的比热容	523

第一章

绪 论

第一节 尿素的性质和用途

尿素，化学名称为脲或碳酰胺，结构式 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 或 NH_2CONH_2 ，分子式 CH_4ON_2 ，是重要的化学肥料。

化学肥料在农业经济发展中占有举足轻重的地位。在化学肥料的氮肥诸品种中，尿素的发展是比较晚的，但是自投入工业生产以来，即得到迅速发展。特别是 20 世纪 60~70 年代以来，尿素生产的速度和规模远超过任何其他氮肥。目前，全世界尿素产量占氮肥总产量（以氮计）的 1/3 以上，跃居首位，且还有继续增长的趋势。

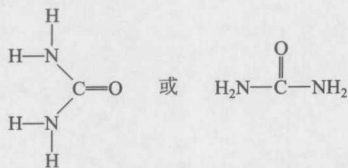
尿素作为化肥，具有一系列的优点。尿素的含氮量在 46%（质量）以上，超过任何其他固体氮肥，如硝酸铵 NH_4NO_3 （35%）、硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （21%）、氯化铵 NH_4Cl （26%），碳酸氢铵 NH_4HCO_3 （18%）等，节省了运输、贮存、施用等费用。尿素是中性速效肥料，施于土壤中以后不残留使土壤恶化的酸根，而且分解出来的二氧化碳也可为植物所吸收。尿素的施用及贮藏性能好，不分解，不吸潮，不易结块，流动性好，无爆炸性。尿素可做成高效尿素还可以配成多营养成分的混合肥料和复合肥料，以满足不同土质、不同作物之需。

尿素生产的两种主要原料为氮和二氧化碳，均可来自合成氨厂，所以尿素的生产只需与合成氨厂配合，不必另设诸如硝酸厂、硫酸厂、碱厂等。因而建厂选址方便，建厂投资也省。现代的尿素生产每单位氮的成本已低于硝酸铵、硫酸铵等化学肥料。

尿素还作为牛、羊等反刍动物的补充饲料，尿素在这些动物消化系统内与发酵的碳水化合物作用而结合为蛋白质。

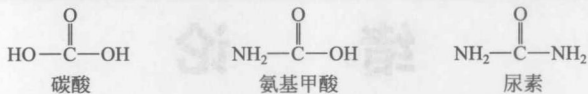
尿素在工业上的用途也很广泛，尿素产量的 10% 左右用作工业原料。尿素的主要工业用途是作为高聚合物合成材料。工业尿素的总消耗量约一半是作为尿素甲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂的原料，用作塑料、喷漆、胶黏剂。尿素还作为多种用途的添加剂，如用于油墨颜料、黏结剂（液化剂）、炸药（稳定剂）、染料（助剂）、纺织（处理剂、软化剂），选矿（起泡剂），炼油（脱蜡剂），林业（木材处理剂）等各种工业部门中。尿素还用于医药（如苯巴比妥、镇静剂、止痛剂、洁齿剂等）和试剂生产中。

尿素的结构式是 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 或 NH_2CONH_2 ，展开写成：



在人类及哺乳动物所排泄的尿液中含有这种物质，是蛋白质新陈代谢后元素氮的最终产物。

尿素的学名是脲 (urea)。它可以看作是碳酸的二酰胺。碳酸 H_2CO_3 是含有一个羰基的二元羧酸，所以尿素又称为碳酰二胺 (carbonyl diamide) 或碳酰胺 (carbamide)。尿素还可以视为氨基甲酸 NH_2COOH 的一酰胺。



尿素的相对分子质量是 60.065。纯尿素含氮质量分数 46.65%。

纯尿素在室温下呈无色无嗅的针状或斜方棱柱结晶。密度 $1.33\text{g}/\text{cm}^3$ 。

尿素在常压下的熔点是 132.7°C ，在高压 (几百兆帕) 下尿素转变为其他晶型，熔点也有所变化。液态尿素的密度为 $1.227\text{g}/\text{cm}^3$ (132.7°C)。在真空下加热尿素可直接升华为气体。

尿素易溶于水、液氨，也溶于甲醇、乙醇、甘油中，不溶于乙醚、氯仿。尿素在水或液氨中的溶解度均随温度的升高而增加。

尿素的其它主要物理化学性质见表 1-1。

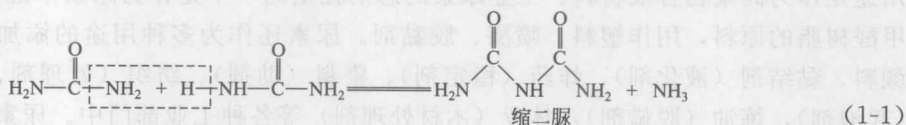
表 1-1 尿素的主要性质^[3,4,5]

项 目	指 标	项 目	指 标
相对分子质量	60.055	标准生成自由焓	-197.3kJ/mol
熔点	132.7°C (101325Pa) 150°C (304MPa)	标准燃烧热	632.5 kJ/mol
密度 (固态)	$1330\text{kg}/\text{m}^3$ (25°C)	比热容 (固态)	$1.55\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (25°C)
密度 (液态)	$1220\text{kg}/\text{m}^3$	比热容 (液态)	$2.09\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
堆积密度	$750\text{kg}/\text{m}^3$ (粒状), $630\sim 710\text{kg}/\text{m}^3$ (结晶)	熔融热	$250\text{kJ}/\text{g}$ (132.7°C) (吸热)
标准生成焓	-333.3kJ/mol	在水中溶解热 (无限稀)	$230\text{kJ}/\text{g}$ (25°C) (吸热)
		结晶热 (自饱和水溶液)	$197\text{kJ}/\text{g}$ (25°C) (放热)

固体尿素在常温常压下是稳定的，真空下升华的尿素在高温 ($180\sim 190^\circ\text{C}$) 下可转变为氰酸铵：



熔融态尿素在高温下缓慢放出 NH_3 而缩合成多种化合物，最主要的是缩二脲 (biuret) $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ ：

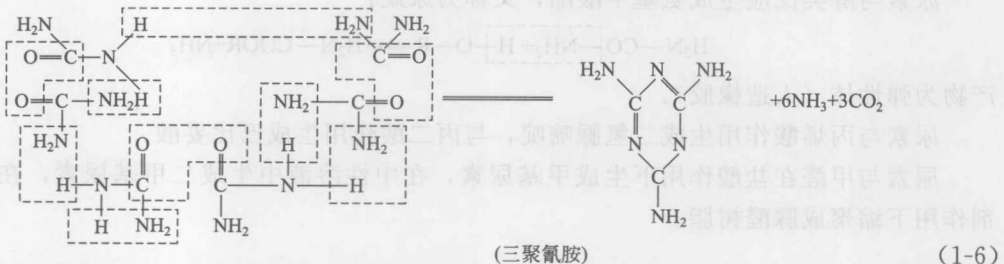
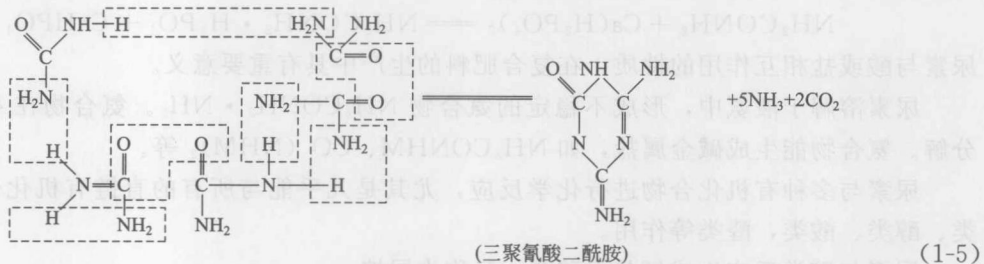
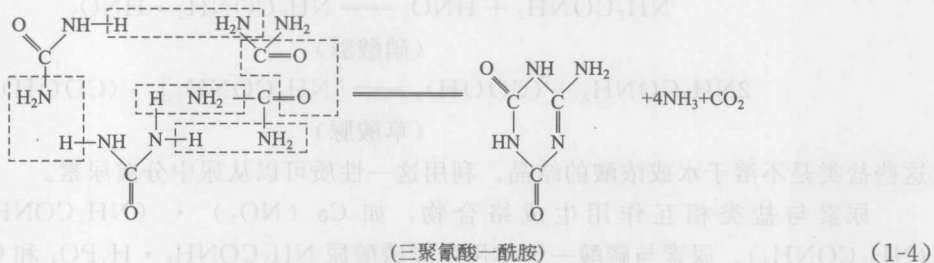
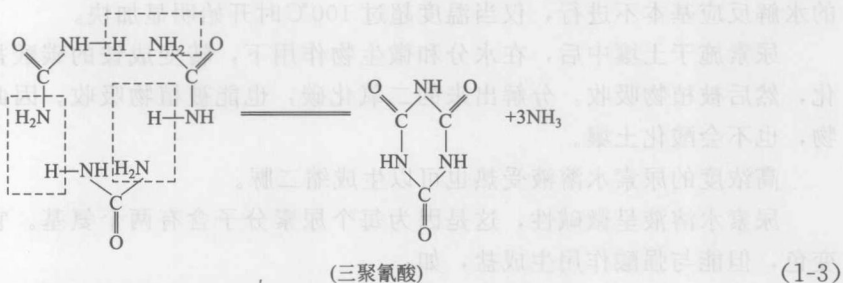
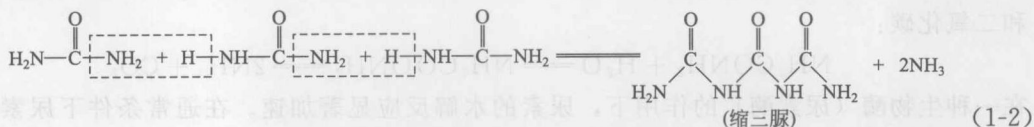


缩二脲为固体结晶，熔点 190°C ，难溶于水。

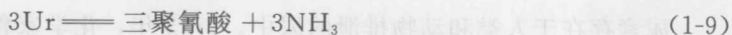
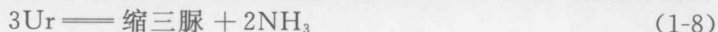
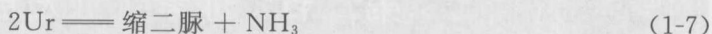
尿素在低压高温下长期加热将促进缩二脲的生成，在压力下缩二脲与氨共热又可以恢

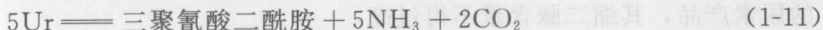
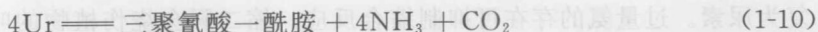
复为尿素。过量氨的存在可抑制缩合反应。缩二脲会烧伤植物的叶和嫩枝，对于作为肥料的尿素产品，其缩二脲含量不得过高。

尿素的缩合产物还有多种。常压下熔融态尿素可转变为缩二脲、缩三脲 (triuret) $\text{NH}_2\text{CONHCONHCONH}_2$ 、三聚氰酸 (氰尿酸, cyanuric acid), 以及三聚氰酸一酰胺 (氰尿酸胺 ammelide)、三聚氰酸二酰胺 (ammelene) 和三聚氰酸三酰胺即三聚氰胺 (蜜胺, melamine) 等。



以上这些反应可简写如下 (Ur 表示尿素):





这些化合物的生成，可能是尿素先分解为 HCNO 和 NH₃，前者再行聚合或与尿素反应。最终产物的组成与温度、压力、加热速度以及催化剂有关。

尿素与一般的酰胺类化合物一样，其水溶液可以水解，变为氨基甲酸铵，最终成为氨和二氧化碳：

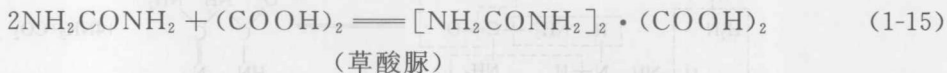


在一种生物酶（尿素酶）的作用下，尿素的水解反应显著加速。在通常条件下尿素水溶液的水解反应基本不进行，仅当温度超过 100℃ 时开始明显加快。

尿素施于土壤中后，在水分和微生物作用下，转变成铵的碳酸盐，再进一步水解和硝化，然后被植物吸收。分解出来的二氧化碳，也能被植物吸收。因此在土壤中不留下无用物，也不会酸化土壤。

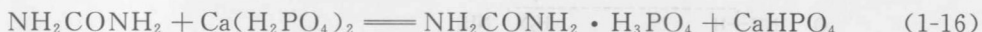
高浓度的尿素水溶液受热也可以生成缩二脲。

尿素水溶液呈微碱性，这是因为每个尿素分子含有两个氨基。它还不能使一般指示剂变色，但能与强酸作用生成盐，如：



这些盐类是不溶于水或浓酸的结晶。利用这一性质可以从尿中分离尿素。

尿素与盐类相互作用生成络合物，如 Ca(NO₃)₂ · (NH₂CONH₂)₂，NH₄Cl · (NH₂CONH₂)₂。尿素与磷酸一钙作用生成磷酸尿 NH₂CONH₂ · H₃PO₄ 和 CaHPO₄

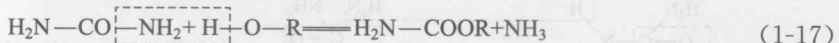


尿素与酸或盐相互作用的性质，在复合肥料的生产中具有重要意义。

尿素溶解于液氨中，形成不稳定的氨合物 NH₂CONH₂ · NH₃。氨合物在 45℃ 以上即分解。氨合物能生成碱金属盐，如 NH₂CONHM、CO(NHM)₂ 等。

尿素与多种有机化合物进行化学反应，尤其是几乎能与所有的直链有机化合物，如烃类、醇类、酸类、醛类等作用。

尿素与醇类反应生成氨基甲酸酯，又称为尿烷：



产物为弹性体（人造橡胶）。

尿素与丙烯酸作用生成二氢脲嘧啶，与丙二酸作用生成巴比妥酸。

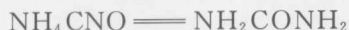
尿素与甲醛在盐酸作用下生成甲基尿素，在中性溶液中生成二甲基尿素，在碱性催化剂作用下缩聚成脲醛树脂。

第二节 尿素工业发展简史

尿素存在于人类和动物排泄的尿中。1773 年，化学家鲁埃勒（Rouelle）将人尿蒸发得

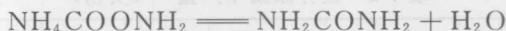
到固体残渣，再用酒精抽提并蒸干，首次制得尿素结晶。1798 年富克拉伊 (Fourcroy) 和 Vaupuelin 从尿制得尿素硝酸盐，其后由 Proust 从它制出纯尿素。1824 年 Prout 首次进行了精确分析，得出尿素的实验式。

1824 年，德国化学家武勒 (Friedrich Wohler, 1800—1882 年) 使氰酸与氨发生反应，产生一种白色结晶，这种结晶不是氰酸铵，经确定其性质与从尿中提取的尿素一样，证明为同一物质。这个反应是：



在人类历史上，这是第一次用人工方法从无机物制得人体排泄出来的有机化合物尿素，打破了当时流行的“生命力论”，成为现代有机化学兴起的标志。生命力论认为，有机体内的含碳化合物是由奇妙的“生命力”造成，无法用人力取得，只能由有机物才能产生有机物。武勒在 1828 年发表的一篇论文《论尿素人工合成》中述及他的研究，并写道，“我已能制造出尿素而不借助于动物（无论是人或狗）的肾。”但是，他当时并未完全摆脱生命力论，因为他认为氰酸和氨仍然是从有机物得来的。直到 1845 年，有科学家从木炭、硫磺、氯气和水出发合成了醋酸，才彻底粉碎了生命力论。

在武勒之后，又出现了制备尿素的其他方法，包括光气与氨反应、一氧化碳与氨反应、氰氨化钙水解，等等，多达 50 多种。但是这些方法由于种种原因，或原料难得，或有毒，或反应难以控制，或经济上不合理，最终都未能工业化。唯一成为当代尿素工业基础的反应，是从氨和二氧化碳合成尿素，这个反应是 1868 年俄国化学家巴札罗夫 (А. и. Базаров) 的工作。他在融封的玻璃管中长时间加热氨基甲酸铵和碳酸铵而得到尿素。反应式是：



到了 20 世纪初，工业规模的合成氨生产开始形成，为从氨和二氧化碳合成尿素提供了廉价的原料。各国研究者对此反应进行了大量的实验研究，主要有德国菲希特 (Fichter) 和贝克尔 (Becker) 及以后法国马提翁 (Matignon) 和弗甲克 (Frejaques)，美国克拉谢 (Krase) 和杰迪 (Gaddy) 等人，对反应的平衡转化率和动力学以及有关工业化的问题（未反应物的回收，产品的商品形式，设备耐腐蚀材料等）进行了较全面的研究，为工业化奠定了基础。

第一座以氨和二氧化碳为原料生产尿素的工业装置是德国法本公司 (I. G. Farben) 于 1922 年在 Oppau 建成并投入生产，采用热混合气压缩循环。虽然在一开始无论工艺和设备都有许多缺点，由于频繁停车而出现了许多困难，但已显示出这一工艺较之当时已试生产的氰氨化钙水解法有明显优点。1932 年美国杜邦公司 (Du Pont) 用直接合成法制取尿素氨水，1935 年开始生产固体尿素，未反应物以氨基甲酸铵水溶液形式返回合成塔，是现今水溶液全循环法的雏形。

由于尿素合成反应受到反应平衡的限制，总有未反应的氨存在，早期的尿素工厂均将未反应的氨加工成为其他产品，所以尿素生产一定要与其他生产联合，不够方便。在 20 世纪 30 年代，德国、美国、英国、日本等国相继建成了第一批具有相当规模的连续不循环法尿素工厂，或所谓一次通过法。尿素生产过程中工艺介质的强烈腐蚀性，曾经是工业生产的一大主要障碍。后来开发了奥氏体不锈钢材料的加氧防腐技术，有力地促进了尿素生产。

其后，在 20 世纪 40~50 年代，尿素工艺的改进方向集中于研究如何最大限度地回收未反应的 NH_3 和 CO_2 。不循环法将未反应的氨回收为铵盐，每生产 1t 尿素要副产 7t 硫酸铵或相当量的其他产品。尿素工厂必须附设庞大的副产品车间，成为一大负担。以后，出现了半循环法和高效半循环法生产工艺。半循环法回收未反应的过剩氨，高效半循环法还