

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201891448 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2018.12.28(51) Int. Cl. C07C 273/04 (2006.01)  
C07C 273/14 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2016.11.28

## (54) СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ МОЧЕВИНЫ

(31) 1522396.9

(32) 2015.12.18

(33) GB

(86) PCT/GB2016/053725

(87) WO 2017/103564 2017.06.22

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК  
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

(72) Изобретатель:

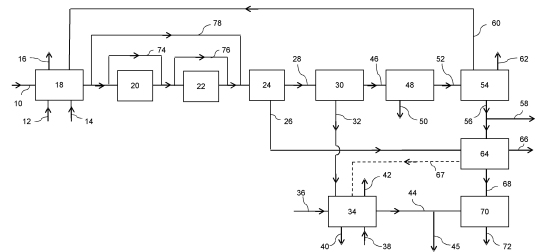
Эрландссон Ола, Магнуссон Андреас  
Эрик Йохан (SE), Макфарлейн Кейт,  
Пэч Джон Дэвид, Шелдон Дэниел  
Томас, Уорд Даррен (GB)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, который включает следующие стадии: (a) получение синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерации синтез-газа; (b) обеспечение обработки синтез-газа на одной или более стадиях реакции сдвига фаз "вода-газ" в одном или нескольких реакторах реакции сдвига фаз "вода-газ" с получением газа, подвергнутого реакции сдвига фаз "вода-газ"; (c) извлечение диоксида углерода из газа, подвергнутого реакции сдвига фаз "вода-газ", в блоке удаления диоксида углерода с получением обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (d) синтезирование метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и извлечение

метанола и отходящего газа синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (e) обеспечение окисления воздухом по меньшей мере части извлеченного метанола в блоке получения формальдегида; (f) обеспечение метанирования отходящего газа синтеза метанола в реакторе метанирования, содержащем катализатор метанирования, с получением синтез-газа аммиака; (g) синтезирование аммиака из синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение аммиака; (h) проведение реакции между частью аммиака и по меньшей мере частью извлеченного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с получением потока мочевины; и (i) стабилизацию мочевины путем смешивания потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида, где часть синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа, перепускают по байпасу в обход либо одного или более реакторов реакции сдвига фаз "вода-газ"; либо блока удаления диоксида углерода; либо и одного или более реакторов реакции сдвига фаз "вода-газ" и блока удаления диоксида углерода.



201891448 A1

201891448 A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-550265EA/071

### СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ МОЧЕВИНЫ

Настоящее изобретение относится к способу получения стабилизированной формальдегидом мочевины. В частности, оно относится к интегрированному способу получения стабилизированной формальдегидом мочевины в способе, включающим совместное производство метанола и аммиака.

Мочевина находит широкое применение в качестве удобрения и в промышленном химическом производстве. Обычно ее производят путем проведения реакции между аммиаком и диоксидом углерода с образованием твердого продукта, которому часто придают форму приллированием или гранулированием. Водный формальдегид или концентрат мочевины-формальдегид (UFC) часто используют для стабилизации мочевины до или во время процесса придания формы.

Тем не менее, спрос на формальдегид для стабилизации мочевины с одного производственного объекта является небольшим и выходит за рамки экономической целесообразности для специализированного производства формальдегидного стабилизатора. Из-за небольшого масштаба потребностей, формальдегид обычно производится на отдельном специализированном предприятии по производству формальдегидного стабилизатора и транспортируется на производственный объект аммиака/мочевины, где он хранится.

Авторы заявки разработали интегрированный способ производства мочевины-формальдегида с выделенным блоком получения формальдегидного стабилизатора на основе процесса совместного производства метанола-аммиака, который обеспечивает улучшенную гибкость в отношении количества синтезируемых метанола, аммиака и мочевины.

В соответствии с этим, изобретение обеспечивает способ производства мочевины, стабилизированной формальдегидом, который включает следующие стадии: (a) получение синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерации синтез-газа; (b) обеспечение обработки синтез-газа на одной или более стадиях проведения

реакции сдвига фаз 'вода-газ' в одном или нескольких реакторах  
реакции сдвига фаз 'вода-газ' с получением газа, подвергнутого  
реакции сдвига фаз 'вода-газ'; (с) извлечение диоксида углерода из  
газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ', в блоке  
удаления диоксида углерода с получением обедненного диоксидом  
углерода синтез-газа; (d) синтезирование метанола из обедненного  
диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и  
извлечение метанола и отходящего газа синтеза метанола,  
содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (е)  
обеспечение окисления воздухом, по меньшей мере, части  
извлеченного метанола в блоке получения формальдегида; (f)  
обеспечение метанирования отходящего газа синтеза метанола в  
реакторе метанирования, содержащем катализатор метанирования, с  
получением синтез-газа аммиака; (g) синтезирование аммиака из  
синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение  
аммиака; (h) проведение реакции между частью аммиака и, по  
меньшей мере, частью извлеченного потока диоксида углерода в  
блоке получения мочевины с получением потока мочевины; и (i)  
стабилизацию мочевины путем смешивания потока мочевины и  
стабилизатора, полученного с использованием формальдегида,  
извлеченного из блока получения формальдегида,

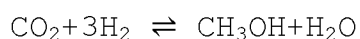
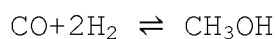
где часть синтез-газа, полученного в блоке генерации  
синтез-газа, перепускают по байпасу в обход либо одного или  
более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'; либо блока удаления  
диоксида углерода; либо и одного или более реакторов реакции  
сдвига фаз 'вода-газ' и блока удаления диоксида углерода.

За последние 50 лет или около того было создано много  
проектов по совместному производству аммиака и метанола, но они  
в целом сосредоточены на получении больших количеств обоих  
материалов в качестве товарных продуктов. Примеры таких способов  
описаны, например, в US6106793, US6333014, US7521483, US8247463,  
US8 303923 и WO2013/102589. Ни один из этих способов не включает  
в себя выделенный блок производства формальдегида, как заявлено.

В заявленном способе, часть синтез-газа, вырабатываемого в  
блоке генерации синтез-газа, перепускают по байпасу в обход либо

одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'; либо блока удаления диоксида углерода; либо и одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ' и блока удаления диоксида углерода. Потоки, перепускаемые по байпасу в обход одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ', объединяют с потоком газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ', подаваемым в блок удаления диоксида углерода. Потоки, перепускаемые по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода, объединяют с потоком обедненного диоксидом углерода газа, подаваемым в блок синтеза метанола. Потоки, перепускаемые по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода, желательно подвергают обработке с удалением из них воды для уменьшения количества воды в сыром метаноле и улучшения скорости реакции синтеза метанола. Байпасные потоки позволяют контролировать уровни монооксида углерода и/или диоксида углерода в блоке синтеза метанола в результате повышения гибкости в отношении количества синтезируемых метанола, аммиака и мочевины.

Кроме того, реакции синтеза метанола могут быть отражены следующим образом:



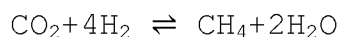
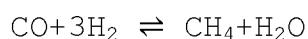
Из этих реакций, можно увидеть, что диоксид углерода дает воду в качестве побочного продукта в синтезе метанола, тогда как монооксид углерода нет. Если основным источником оксида углерода для реакции синтеза метанола является монооксид углерода, то меньше воды будет образовываться в реакции, что имеет дополнительное преимущество, состоящее в том, что для сырого метанола не будет требоваться обработка на стадии перегонки перед его использованием в качестве подаваемого материала (сырья) на установку по получению формальдегида, что предоставляет значительную экономию капитальных и эксплуатационных затрат. Если стадию удаления диоксида углерода минуют и, значит, доля диоксида углерода в подаваемом газе для синтеза метанола становится выше, то больше воды образуется, но реактор для синтеза метанола может быть меньше.

В данном способе, конвертер метанола для получения формальдегида помещают между стадиями удаления диоксида углерода и метанирования в установке аммиака/мочевины, где уровни оксида углерода являются низкими, что предотвращает чрезмерное потребление водорода. По-прежнему существует потребность в метанаторе (конвертере для превращения оксидов углерода в метан), поскольку, для поддержания размера конвертера метанола в разумных пределах, подход к равновесию поддерживается относительно высоким.

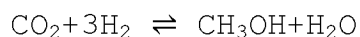
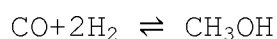
Другие возможные места размещения конвертера метанола находятся выше по потоку от конвертера с высокотемпературной реакцией сдвига фаз и непосредственно перед контуром синтеза. В первом случае, температуры слишком высоки для синтеза метанола, а высокие уровни всех реагентов делают возможной избыточную конверсию с сопутствующей потерей водорода. В последнем случае, будет необходимо, чтобы синтез метанола протекал при давлении синтеза аммиака (> 130 бар), что требует использования необычного, и более дорогостоящего, аппарата синтеза метанола.

В случае, если метанол достигнет блока метанирования, он будет удобным образом превращен в оксиды углерода и воду. Оксиды углерода затем будут подвергнуты метанированию как обычно. Этот процесс будет генерировать небольшую эндотермическую реакцию с обеспечением конкурирования с экзотермическим метанированием. Дополнительное преимущество этой схемы ясно понятно при рассмотрении двух наборов реакций;

Метанирование



Синтез метанола



Любой синтез метанола, который происходит, экономит один моль водорода на моль полученного метанола (при условии эквивалентного расходования монооксида и диоксида углерода), что позволяет увеличить производство аммиака, по оценкам, примерно на треть процента, что эквивалентно приблизительно 7 метрическим тоннам в сутки на аммиачной установке производительностью 2000 метрических тонн в сутки.

Синтез-газ, состоящий из монооксида углерода, диоксида углерода, водорода и азота, обеспеченный на стадии (а), может быть получен с помощью любого подходящего средства. Различные блоки генерации синтез-газа могут обеспечивать синтез-газы с различными соотношениями монооксид углерода: диоксид углерода. Способ позволяет корректировать смесь продукции в широком диапазоне композиций синтез-газа. Получение синтез-газа может быть основано на первичном паровом риформинге углеводорода, такого как природный газ, лигроин или отходящий газ нефтепереработки, и вторичном риформинге с воздухом или обогащенным кислородом воздухом; или осуществлено путем газификации углеродистого сырья, такого как уголь или биомасса, с воздухом. Предпочтительно стадия получения синтез-газа включает в себя паровой риформинг углеводорода. Это может быть достигнуто путем первичного риформинга углеводорода с водяным паром в нагретых снаружи заполненных катализатором трубах установки парового риформинга с огневом нагревом или с газовым нагревом, и вторичного риформинга газовой смеси, подвергнутой первичному риформингу, в установке автотермического или вторичного риформинга, в результате обеспечения ее частичного сгорания в воздухе или в воздухе, обогащенном кислородом, а затем пропускания частично сгоревшей газовой смеси через слой катализатора парового риформинга. Установка риформинга с теплообменом, такая как установка парового риформинга с газовым нагревом (GHR), может работать при параллельном подключении к обычно применяемой установке риформинга с огневом нагревом или при последовательном подключении к обычно применяемой установке риформинга с огневом нагревом, и с подачей газообразного продукта в обычную установку вторичного риформинга. Перепускание по байпасу части углеводородного сырья в обход установки первичного риформинга может быть использовано для снижения соотношения монооксид углерода: диоксид углерода в синтез-газе. Если необходимо, одна или более стадий адиабатического предриформинга также может(гут) быть проведены перед установкой риформинга с огневом нагревом и/или установкой риформинга с теплообменом.

Катализатор первичного риформинга обычно содержит никель на уровнях в диапазоне 5–30% масс., нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, такие как альфа-оксид алюминия, алюминат магния или алюминат кальция. Если необходимо, катализаторы с различным содержанием никеля могут быть использованы в разных частях труб, например, катализаторы с содержанием никеля в диапазоне 5–15% масс. или 30–85% масс. могут быть использованы преимущественно на входных или выходных участках труб. В качестве альтернативы могут быть использованы структурированные катализаторы, где катализатор на основе никеля или благородного металла обеспечивается в виде слоя с покрытием на сформированной металлической или керамической структуре, или катализаторы могут быть обеспечены во множестве контейнеров, расположенных внутри труб. В установке парового риформинга с огневым нагревом, реакции парового риформинга протекают в трубах над катализатором парового риформинга при температурах выше 350°C, и обычно технологический флюид, выходящий из труб, находится при температуре в диапазоне 650–950°C. Газы сжигания, протекающие снаружи труб, могут иметь температуру в диапазоне 900–1300°C. В установке GHR, катализатор опять может находиться при температурах выше 350°C, где технологический флюид выходит из труб при температуре в диапазоне 500–950°C. Здесь, теплообменная среда, протекающая снаружи труб, может иметь температуру в диапазоне 500–1200°C. Давление может находиться в диапазоне 10–80 бар абс. В установке вторичного риформинга, газ, подвергнутый первичному риформингу, частично сжигается зачастую в горелочном устройстве, установленном обычно вблизи верхней части установки риформинга. Частично сжигаемый подвергнутый риформингу газ затем адиабатически пропускают через слой катализатора парового риформинга, обычно расположенного ниже горелочного устройства, для приведения состава газа в равновесие. Тепло для эндотермической реакции парового риформинга обеспечивается горячим, частично сжигаемым подвергнутым риформингу газом. По мере того, как частично сжигаемый подвергнутый риформингу газ контактирует с катализатором парового риформинга, он охлаждается

в результате протекания эндотермической реакции парового риформинга до температур в диапазоне от 900 до 1100°C. Слой катализатора парового риформинга в установке вторичного риформинга обычно содержит никель на уровнях в диапазоне 5–30% масс., нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, но могут быть использованы слоистые слои, где самый верхний слой катализатора содержит благородный металл, такой как платина или родий, на подложке из оксида циркония. Такие устройства и катализаторы для парового риформинга являются доступными для приобретения.

Альтернативно, паровой риформинг может быть достигнут путем пропускания смеси углеводорода и пара через установку адиабатического предриформинга, содержащую слой катализатора парового риформинга, а затем путем пропускания подвергнутой предриформингу газовой смеси и воздуха в установку автотермического риформинга, которая работает аналогичным образом, что и установка вторичного риформинга для получения газового потока, содержащего водород, оксиды углерода и водяной пар. В адиабатическом предриформинге, смесь углеводородов и пара, обычно при соотношении пара к углероду в диапазоне 1–4, подаются при входной температуре в диапазоне 300–620°C в неподвижный слой гранулированного никельсодержащего катализатора предриформинга. Такие катализаторы обычно содержат > 40% масс. никеля (выраженных как NiO) и могут быть получены путем совместного осаждения никельсодержащего материала с оксидом алюминия и промоторными соединениями, такими как диоксид кремния и оксид магния. Опять же, давление может находиться в диапазоне 10–80 бар абс.

Альтернативно, реакционный поток может быть получен путем газификации угля, биомассы или другого углеродистого материала с воздухом с помощью устройства газификации. В таких процессах уголь, биомасса или другой углеродистый материал нагревают до высоких температур в отсутствие катализатора с получением сырого синтез-газа, который часто содержит примеси серы, такие как сероводород, которые должны быть удалены. Газификация



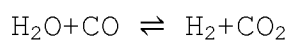
углеродистого сырья для получения синтез-газа может быть достигнута с использованием известных газификаторов с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем или с перемещающимся потоком при температурах в диапазоне 900–1700°C и давлениях вплоть до 90 бар абс. Потоки сырого синтез-газа требуют дополнительной обработки, известной в данной области, для удаления нежелательной серы и других загрязняющих примесей.

В предпочтительном способе, стадия получения синтез-газа включает первичный риформинг углеводорода, в частности, природного газа, в установке для парового риформинга с огневым подогревом, для получения газового потока, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, и вторичный риформинг, где газ, подвергнутый первичному риформингу, дополнительно подвергают риформингу в установке вторичного риформинга с использованием воздуха или обогащенного кислородом воздуха для обеспечения потока синтез-газа, содержащего водород, оксиды углерода и азот.

Если необходимо, один источник подаваемого воздуха может быть использован как для получения синтез-газа, так и для получения формальдегида. Это обеспечивает преимущества в снижении капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с затратами, которые требуются для отдельных систем, применяемых в известном уровне техники. При получении синтез-газа на аммиачных установках, часто используют несколько стадий сжатия. Воздух для окисления метанола, таким образом, может быть удобно взят после первой стадии и до конечной стадии сжатия воздуха. Такой источник воздуха, следовательно, устраняет необходимость в отдельном блоке сжатия воздуха для блока получения формальдегида. Так, в одном варианте осуществления, единственный источник воздуха подвергают сжатию, делят на первую и вторую части, где первую часть обеспечивают в блок получения формальдегида, и вторую часть подвергают дополнительному сжатию и обеспечивают в блок генерации синтез-газа. Первую часть сжатого воздуха, обеспеченного в блок получения формальдегида, используют для окисления, по меньшей мере, части метанола.

Первая часть может быть подвергнута сжатию до давления в диапазоне 1,1-5 бар абс. Вторую часть сжатого воздуха, подаваемого в блок генерации синтез-газа, используют в получении синтез-газа, например, в установке вторичного или автотермического риформинга. Вторая часть может быть подвергнута сжатию до 10-80 бар абс. Если желательно, вторая часть также может быть предварительно нагрета. Количество воздуха во второй части также может варьироваться для регулирования потенциально возможного соотношения водород:азот в аммиачном синтез-газе. Доля сжатого воздуха, подаваемого в блок получения формальдегида, может составлять вплоть до приблизительно 20% по объему, предпочтительно в диапазоне 1,5-15% по объему, относительно общего воздуха, подаваемого в технологический процесс.

Перед извлечением диоксида углерода, сырой синтез-газ подвергают обработке на стадии (b) в одну или несколько ступеней проведения реакции сдвига фаз 'вода-газ' с получением синтез-газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ', с требуемым составом газа. На стадии проведения реакции сдвига фаз 'вода-газ,' часть монооксида углерода в потоке превращается в диоксид углерода. Могут быть использованы любые подходящие реактор и катализатор каталитической конверсии со сдвигом равновесия. Если присутствует недостаточное количество пара, то пар может быть добавлен в газовый поток до того, как он будет подвергнут конверсии со сдвигом фаз 'вода-газ'. Реакцию можно отобразить следующим образом:



Реакцию можно проводить в одну или несколько ступеней. Эта или каждая ступень может быть одинаковой или различной и может быть выбрана из высокотемпературной реакции сдвига, низкотемпературной реакции сдвига, среднетемпературной реакции сдвига, изотермической реакции сдвига и конверсии серосодержащих соединений, и предпочтительно выбирается из одной ступени высокотемпературной реакции сдвига, из комбинации высокотемпературной реакции сдвига и низкотемпературной реакции

сдвига, из одной ступени среднетемпературной реакции сдвига, или из комбинации среднетемпературной реакции сдвига и низкотемпературной реакции сдвига.

Катализаторы высокотемпературной реакции сдвига могут быть промотированы железосодержащими катализаторами, такими как катализаторы магнетита, промотированные оксидом хрома или оксидом алюминия. Могут быть использованы другие катализаторы высокотемпературной реакции сдвига, например катализаторы на основе железа/меди/оксида цинка/оксида алюминия, катализаторы на основе марганца/оксида цинка или катализаторы на основе оксида цинка/оксида алюминия. Катализаторы среднетемпературной, низкотемпературной и изотермической реакций сдвига обычно содержат медь, и полезные катализаторы могут содержать различные количества меди, оксида цинка и оксида алюминия. Альтернативно, когда в газовой смеси присутствуют соединения серы, такие как потоки синтез-газа, полученные газификацией, предпочтительны так называемые катализаторы конверсии серосодержащих соединений, такие как катализаторы, содержащие сульфиды молибдена и кобальта. Такие установки и катализаторы реакции сдвига фаз 'вода-газ' являются доступными для приобретения.

Для катализаторов высокотемпературной реакции сдвига, температура в конвертере сдвига может находиться в диапазоне 300–460°C или 300–360°C, для катализаторов среднетемпературной реакции сдвига температура может быть в диапазоне 190–300°C и для катализаторов низкотемпературной реакции сдвига температура может составлять 185–270°C. Реакция сдвига фаз 'вода-газ' является экзотермической, и поэтому охлаждение соответственно может быть необходимым между ступенями. Для катализаторов конверсии серосодержащих соединений температура может быть в диапазоне 200–370°C. Скорость потока синтез-газа, содержащего пар, может быть такой, чтобы среднечасовая объемная скорость подачи газа (GHSV) через слой катализатора реакции сдвига фаз 'вода-газ' в реакторе могла составлять  $> 6000 \text{ час}^{-1}$ . Давление может находиться в диапазоне 10–80 бар абс.

В предпочтительном варианте осуществления, стадия реакции

сдвига фаз 'вода-газ' включает в себя стадию высокотемпературной реакции сдвига или стадию среднетемпературной реакции сдвига или стадию изотермической реакции сдвига с или без ступени низкотемпературной реакции сдвига.

Часть синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа, может перепускаться по байпасу в обход одной или более ступеней реакции сдвига фаз 'вода-газ', где каждая ступень включает один или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'. Так, часть синтез-газа может перепускаться по байпасу в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз 'вода-газ', реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 'вода-газ', реактора среднетемпературной реакции сдвига фаз 'вода-газ', который может представлять собой реактор изотермической среднетемпературной реакции сдвига фаз 'вода-газ', содержащий слой охлажденного катализатора среднетемпературной реакции сдвига фаз 'вода-газ', или любой их комбинации. В предпочтительном варианте осуществления, где стадия реакции сдвига фаз состоит из реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз и реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, часть синтез-газа может перепускаться по байпасу в обход либо реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз или реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, либо в обход и реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз и реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз. Перепускание по байпасу в обход только реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз предпочтительно, поскольку оно позволяет получить поток сырого метанола с более низкими уровнями содержания воды.

Величину байпасных потоков в обход реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ' можно корректировать в зависимости от состава синтез-газа и от желательного содержания монооксида углерода/диоксида углерода в газовом потоке, подаваемом на стадию синтеза метанола. Например, байпасный поток в обход конвертера с высокотемпературной реакцией сдвига фаз будет вероятно иметь высокое содержание монооксида углерода и

относительно более низкое содержание диоксида углерода. Концентрация монооксида углерода в байпасном потоке в обход в обход конвертера с высокотемпературной реакцией сдвига фаз в таком случае может находиться в диапазоне 10-15% объем. в пересчете на сухое вещество, и концентрация диоксида углерода может находиться в диапазоне 5-10% объем. в пересчете на сухое вещество. Реактор высокотемпературной реакции сдвига фаз превращает массу монооксида углерода в синтез-газе в диоксид углерода; поэтому входная композиция в нижерасположенный по потоку реактор реакции сдвига фаз 'вода-газ', такой как реактор низкотемпературной реакции сдвига фаз, будет иметь более низкое содержание монооксида углерода и более высокое содержание диоксида углерода. Концентрация монооксида углерода на входе в нижерасположенный по потоку реактор реакции сдвига фаз может находиться в диапазоне 2-5% объем. в пересчете на сухое вещество, и концентрация диоксида углерода может находиться в диапазоне 13-17% объем. в пересчете на сухое вещество. Расположенный ниже по потоку реактор реакции сдвига фаз превращает еще больше монооксида углерода в диоксид углерода, и поток газа, подвергнутого реакции сдвига фаз, например, из реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, может содержать 0,1-0,5% объем. монооксида углерода в пересчете на сухое вещество и 15-20% объем. диоксида углерода в пересчете на сухое вещество.

Одним аспектом данного изобретения является совместное получение относительно небольшого количества метанола с целью изготовления формальдегида для стабилизации мочевины, полученной из аммиака, полученного на одной или более аммиачных установках. Таким образом, сравнительно небольшая концентрация оксидов углерода может быть достаточной для получения желательного количества метанола.

Количество газа, которое перепускается по байпасной линии в обход каждого блока, зависит от требуемой скорости получения метанола и композиции байпасного потока. Чем выше скорость получения метанола, тем выше требуемые скорости байпасных

потоков в обход одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'.

Синтез-газ, не подвергнутый реакции сдвига фаз, обогащен монооксидом углерода по сравнению с синтез-газом, подвергнутым реакции сдвига фаз, следовательно, доля перепускания по байпасу газа, не подвергнутого реакции сдвига фаз, будет меньше. Содержание диоксида углерода в синтез-газе не оказывает влияния на долю перепускания по байпасу в том случае, когда байпасный поток рекомбинируют с потоком синтез-газа, подвергнутого реакции сдвига фаз, до блока удаления диоксида углерода. В предпочтительном варианте осуществления, где байпасный поток газа, частично подвергнутого реакции сдвига фаз, из реактора высоко- или среднетемпературной реакции сдвига фаз ведут в обход расположенного ниже по потоку реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, расход байпасного потока в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз может находиться в диапазоне 1-70% относительно расхода газа, частично подвергнутого реакции сдвига фаз, или синтез-газа. В том случае, когда имеет место перепускание по байпасу в обход всех реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ', поскольку концентрация монооксида выше, то доля, которую перепускают по байпасной линии, будет меньше. Расход байпасного потока в таких случаях может быть в диапазоне 1-25% относительно расхода синтез-газа, не подвергнутого реакции сдвига фаз.

В том случае, когда диоксид углерода составляет значительную долю синтез-газа, подвергнутого или не подвергнутого реакции сдвига фаз, перепускание по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода, или всей или части зоны реакции сдвига 'вода-газ' и блока удаления диоксида углерода, будет составлять меньшую долю относительно общего потока технологического газа, по сравнению с перепусканием по байпасу в обход только, всей или части, зоны реакции сдвига фаз 'вода-газ'. Если байпасный поток ведут в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз и блока удаления диоксида углерода, то расход байпасного потока может находиться в диапазоне 1-20%

относительно общего потока технологического газа. Подобно тому, если байпасный поток ведут в обход всей зоны реакции сдвига фаз 'вода-газ' и блока удаления диоксида углерода, то расход байпасного потока может находиться в диапазоне 1-15% относительно расхода синтез-газа, не подвергнутого реакции сдвига фаз.

Следует принимать во внимание, что в данном способе, общая концентрация оксидов углерода (в пересчете на влажное вещество) остается неизменной, но соотношение монооксида углерода к диоксиду углерода будет меняться.

Пар, присутствующий в газовой смеси, подвергнутой реакции сдвига фаз, может конденсироваться путем охлаждения газа, подвергнутого реакции сдвига фаз, до температуры ниже точки росы с помощью одного или нескольких теплообменников, питаемых, например, охлаждающей водой. Получающийся в результате осушенный газ, подвергнутый реакции сдвига фаз, может быть пропущен в блок удаления диоксида углерода. Извлеченный конденсат, при необходимости, может быть подан в блок удаления конденсата или, при необходимости, может быть подан в парогенераторы, которые производят пар для получения синтез-газа и/или для стадий реакции сдвига фаз 'вода-газ'.

Блок удаления диоксида углерода используют для извлечения диоксида углерода из синтез-газа, подвергнутого реакции сдвига фаз, на стадии (с). Он расположен после стадии реакции сдвига фаз 'вода-газ', и до стадии синтеза метанола. Может использоваться любой подходящий блок удаления диоксида углерода. Подходящие устройства для удаления могут функционировать по принципу реактивной или химической абсорбции, как например, устройства, известные как устройства aMDEA™ или Benfield™, которые основаны на использовании промывок с регенерируемым амином или карбонатом калия, или по принципу физической абсорбции на основе использования метанола, гликоля или другой жидкости при низкой температуре, как например, устройства Rectisol™, Selexol™. Удаление диоксида углерода также может быть осуществлено посредством адсорбции при переменном давлении (PSA) с

использованием подходящих твердых адсорбирующих материалов. Такие устройства и материалы для удаления диоксида углерода являются доступными для приобретения. Некоторая часть или весь диоксид углерода, образованный в синтез-газе, может быть удален для получения газового потока, содержащего в основном водород и азот с низкими уровнями монооксида углерода и/или диоксида углерода. Диоксид углерода, удаляемый в блоке удаления диоксида углерода, может быть захвачен, обработан для удаления загрязняющих примесей, таких как водород, и сохранен или использован для реакции ниже по потоку с полученным аммиаком с образованием мочевины.

Часть синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа, перепускается по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода. Часть синтез-газа, проходящего по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода, также может перепускаться по байпасу в обход одного или более расположенных выше по потоку реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ', или же байпас в обход стадии реакции сдвига фаз 'вода-газ' может отсутствовать, в результате чего газ, подвергнутый реакции сдвига фаз, перепускается по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода. В предпочтительном варианте осуществления, байпасный поток газа, частично подвергнутого реакции сдвига фаз, из стадии высокотемпературной реакции сдвига фаз или стадии среднетемпературной реакции сдвига фаз ведут в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз и блока удаления диоксида углерода.

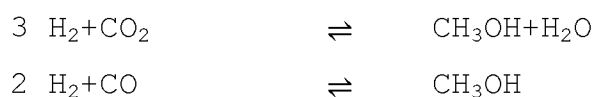
В качестве альтернативы перепусканию по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода, можно регулировать рабочие условия и эффективность удаления диоксида углерода таким образом, чтобы диоксид углерода лишь частично удалялся из подаваемого газа. Таким образом, концентрацию диоксида углерода в потоке обедненного диоксидом углерода газа, подаваемом в блок синтеза метанола, можно регулировать манипулированием технологическими параметрами в пределах блока удаления диоксида углерода. Для обеспечения желательного состава газа для



расположенных ниже по потоку процессов может быть использован байпасный поток в обход одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ' в сочетании с таким манипулированием.

Желательно удалить воду из обедненного диоксидом углерода синтез-газа. Удаление воды или осушивание желательно для защиты расположенного ниже по потоку катализатора синтеза метанола, для улучшения скорости реакции синтеза метанола и для сведения к минимуму воды в сыром метанольном продукте. Удаление воды также может улучшить технологические показатели и надежность первой стадии сжатия. Удаление воды может быть осуществлено путем охлаждения водосодержащего газа до температуры ниже точки росы с использованием одной или нескольких стадий теплообмена и пропускания получающегося в результате потока через газожидкостный сепаратор. При необходимости можно проводить дополнительные стадии сушки, например, с осушителем.

Метанол синтезируют из обедненного диоксидом углерода синтез-газа на стадии (d). Реакции синтеза могут быть отображены следующим образом:



Может быть использована любая технология получения метанола. Метанол синтезируют в блоке синтеза, который может включать в себя конвертер метанола, содержащий катализатор синтеза метанола. Этот процесс может проводиться на основе цикла 'в один проход' или на рециркуляционной основе, где непрореагировавший газообразный продукт, после необязательного удаления метанольного конденсата, смешивается с подпиточным газом, содержащим водород и оксиды углерода в желаемом соотношении, и возвращается в реактор метанола. Синтез метанола, поскольку он является экзотермическим, может включать в себя охлаждение посредством поверхностей косвенного теплообмена в контакте с реагирующим газом или путем разделения слоя катализатора и охлаждения газа между слоями закачкой газа-охлаждителя или косвенным теплообменом.

Сырой метанольный продукт, содержащий метанол, воду и

следовые количества примесей, таких как этанол, может быть извлечен в результате охлаждения потока газообразного продукта до температуры ниже точки росы, например, охлаждающей водой. При необходимости, в дополнительной стадии охлаждения может быть использован жидкий аммиак. Альтернативно, или в дополнение, метанол может быть извлечен в результате очистки газообразного продукта в скруббере водой.

Может быть использован любой катализатор синтеза метанола, но предпочтительно он основан на промотированной или непромотированной композиции оксид меди/оксид цинка/оксид алюминия, например, катализаторы, имеющие содержание меди в диапазоне 50-70% масс. Промоторы включают в себя оксиды Mg, Cr, Mn, V, Ti, Zr, Ta, Mo, W, Si и редкоземельных элементов. В катализаторе содержание оксида цинка может находиться в диапазоне 20-90% масс., предпочтительно 20-50% масс., и одно или несколько оксидных промоторных соединений, если они присутствуют, могут содержаться в количестве в диапазоне 0,01-10% масс. Соединения магния являются предпочтительными промоторами, и катализатор предпочтительно содержит магний в количестве 1-5% масс., в пересчете на MgO. Синтез-газ может быть пропущен над катализатором при температуре в диапазоне 200-320°C и при давлении в диапазоне 20-250 бар абс, предпочтительно 20-120 бар абс, и при объемной скорости в диапазоне 500-20000 час<sup>-1</sup>. Поскольку целью процесса является не максимизация производства метанола, то температура на входе стадии синтеза метанола может быть ниже, например 200-270°C, что, таким образом, продлевает срок службы катализатора путем снижения спекания активных медных центров.

В рамках настоящего способа, одноступенчатый синтез метанола является достаточным. Тем не менее, если необходимо, синтез метанола может быть частью многоступенчатого процесса синтеза, где газообразный продукт, с удалением конденсата или без этого, подают в один или несколько дополнительных реакторов синтеза метанола, которые могут содержать один и тот же или отличающийся катализатор синтеза метанола. Такие устройства и

катализаторы для получения метанола являются доступными для приобретения. Поток продувочного газа может быть удален с тем, чтобы предотвратить нежелательное наращивание инертных/нереакционноспособных газов. Если желательно, из этого продувочного газа также может быть синтезирован метанол, или из него может быть извлечен водород для корректировки стехиометрии подаваемого газа или для выработки энергии.

Сырой метанол, извлеченный из блока синтеза метанола, содержит воду и другие примеси, которые часто отделяют от метанольного продукта путем проведения одной или более стадий перегонки. В способе настоящего изобретения, предпочтительно весь извлекаемый метанол окисляют с получением формальдегида. В блоке получения формальдегида может использоваться очищенный метанол в качестве подаваемого или сырого метанола в качестве исходного материала. В понятие «сырой метанол» авторы включают жидкий продукт реактора синтеза метанола после отделения от газового потока и жидкий метанольный продукт, где содержание воды в метаноле доведено до уровня в диапазоне 5–20% по массе. При использовании сырого метанола, содержание воды желательно составляет  $\leq 20\%$  масс. с тем, чтобы продукты, представляющие собой формальдегидный стабилизатор, получались эффективно при подходящих концентрациях. Это позволяет посылать сырой метанол напрямую в установку получения формальдегида без необходимости в проведении многочисленных стадий перегонки. Обеспечение низкого содержания воды путем регулирования состава газа на входе в реактор с использованием соответственного перепуска по байпасу будет позволять экономить как на капитальных затратах на перегонные колонны и сопутствующее оборудование, так и на эксплуатационных затратах по этому оборудованию, давая в результате значительную выгоду.

Сырой метанол может быть направлен на хранение в подходящем резервуаре-хранилище. Альтернативно, сырой метанол может быть подвергнут обработке на одной или более стадиях очистки, включая стадию дегазирования, в блоке очистки метанола перед подачей его в реактор окисления. Стадия дегазирования или любые стадии

перегонки могут быть осуществлены с помощью перегонных колонн, нагреваемых с использованием тепла, которое отводится от реактора окисления или еще откуда-нибудь в технологическом процессе. В частности, стадия дегазирования может быть осуществлена с подогревом при использовании пара, вырабатываемого на стадии окисления. Такое упрощение очистки предоставляет значительную экономию капитальных и эксплуатационных затрат на технологический процесс.

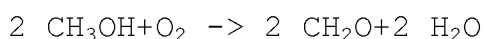
Необязательно, может быть применен водяной скруббер для улучшения извлечения синтезированного метанола из непрореагировавшего газа после объемной сепарации. Извлечение метанола будет улучшать эффективность установки и будет снижать нагрузку на метанатор. Промывочная вода, содержащая метанол, извлекаемая из водяного скруббера, может быть смешана с сырым метанолом или может быть направлена в парогенераторы, используемые для обеспечения пара для получения синтез-газа и/или на стадиях реакции сдвига фаз 'вода-газ'.

Поток непрореагировавшего газа, извлекаемый из блока синтеза метанола после отделения потока сырого метанола, представляет собой отходящий газ синтеза метанола. Он содержит азот, водород, и небольшие количества метана, аргона, монооксида углерода и диоксида углерода.

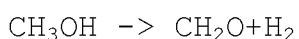
Метанол окисляют до формальдегида на стадии (e). Можно использовать любую технологию получения формальдегида с использованием воздуха в качестве окислителя. Формальдегид синтезируют в блоке получения формальдегида, который может состоять из реактора окисления, содержащего катализатор окисления. Катализатор окисления может быть расположен в виде неподвижного слоя или внутри труб с внешним охлаждением, расположенных внутри реактора. В блоке получения формальдегида используют сжатый воздух, который может подаваться от одного источника воздуха, как описано выше. Воздух может находиться в диапазоне температур 10–50°C. Воздух и метанол могут поступать в реактор, содержащий катализатор окисления, где метанол окисляется. Воздух предпочтительно обеспечивают при давлении

1,1-5 бар абс, например, с первой стадии сжатия воздуха, подаваемого в процесс. Количество воздуха, подаваемого в блок получения формальдегида, составляет относительно небольшую долю воздуха, подаваемого в общий технологический процесс, и поэтому затраты на сжатие значительно не увеличиваются и могут окупиться с избытком в результате устранения дополнительного оборудования для сжатия.

Получение формальдегида из метанола и кислорода может быть осуществлено с применением процесса, катализируемого либо серебром, либо оксидом металла, протекающего, соответственно, в условиях обогащенной метанолом смеси или обедненной метанолом смеси. Следовательно, катализатор окисления может быть выбран либо из серебряного катализатора, либо из металлоксидного катализатора, предпочтительно содержащего смесь оксидов железа и молибдена. Также могут быть использованы катализаторы на основе оксида ванадия. В процессе на основе оксида металла, основной реакцией является окисление метанола до формальдегида;



На серебряных катализаторах, в дополнение к вышеуказанной реакции окисления, метанол также дегидрогенизируется в основной реакции для этого типа катализатора;



В процессе на основе оксида металла, формальдегид получают в многотрубных реакторах. Как правило, реактор состоит из 10-30000 трубок, заполненных таблетками или экструдированными гранулами катализатора и охлаждаемых маслом или расплавом солей в качестве теплоносителя. Поскольку реакция является сильно экзотермической ( $\Delta H = -156$  кДж/моль), то изотермические условия получить трудно, и, следовательно, в реакционной зоне может образоваться 'горячая точка'. Для того чтобы ограничить температуру горячей точки, в первой части реактора катализатор может быть разбавлен инертными таблетками или экструдированными гранулами. Катализатор, используемый в оксидном процессе, предпочтительно представляет собой смесь молибдата железа  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и триоксида молибдена  $\text{MoO}_3$  с атомным соотношением  $\text{Mo}:\text{Fe}$

от 2 до 3. Выход установки является высоким (88–94%), и ни молибден, ни железо не являются токсичными, что является благоприятным с учетом аспектов охраны и окружающей среды и здоровья человека.

Воздух предпочтительно используют на уровнях, которые позволяют поддерживать содержание кислорода на входе в реактор ниже взрывоопасного предела. Поэтому подаваемый газ может составлять  $\leq 6,5\%$  объем метанола для проточного реактора или около 8–11% объем метанола в том случае, где есть рециркуляция. Реактор окисления может работать в адиабатическом или изотермическом режиме, где теплота реакции может быть использована для генерации пара. Температура на входе в реактор окисления обычно находится в диапазоне 80–270°C, где каталитические процессы на основе железа проводят при температуре вплоть до 400°C, а процессы на основе серебра проводят при температуре вплоть до 650°C.

Один проход через реактор окисления может приводить к высоким выходам формальдегида, в противном случае, при необходимости, возможна рециркуляция непрореагировавших газов, которые в основном состоят из азота, на вход в реактор для поддержания низкой концентрации кислорода. Ввиду масштаба, требуемого в настоящем способе, стадию получения формальдегида предпочтительно проводят без рециркуляции окисленного газа на вход в реактор окисления, поскольку это устраняет необходимость в рециркуляционном компрессоре и, следовательно, обеспечивает дополнительную экономию.

Может быть использована абсорбционная башня для экстрагирования формальдегидного продукта из окисленной газовой смеси либо в воду с получением водного раствора формальдегида, либо в раствор мочевины с получением концентрата мочевино-формальдегид (UFC). Абсорбционная башня может содержать набор насадки, тарелок и других конструктивных деталей для содействия абсорбции, а охлаждающая вода может быть использована для обеспечения продукта при температуре в диапазоне 20–100°C. Стадия абсорбции обычно протекает при несколько более низком давлении,

чем давление в реакторе.

В настоящем способе, продукты, полученные из формальдегида, используют для стабилизации мочевины. Блок получения формальдегида может быть использован для получения водного раствора формальдегида (формалина) или концентрата мочевино-формальдегид (UFC). Концентрат мочевино-формальдегид, который может быть использован, обычно включает смесь из приблизительно 60% масс. формальдегида, приблизительно 25% масс. мочевины и недостающих до 100% приблизительно 15% масс. воды. Такой продукт может быть назван "UFC85". Также могут быть использованы другие продукты UFC. Также могут быть получены и другие формальдегидные продукты. Излишки формальдегидных продуктов могут быть извлечены и проданы.

Блок получения формальдегида вырабатывает выходящий газ, который может быть направлен в блок обработки выходящего газа, такой как блок контроля выбросов или система контроля выбросов (ECS), и сброшен в атмосферу. Блок или система контроля выбросов может содержать камеру каталитического сгорания, в которой происходит реакция любого из соединений, выбираемых из монооксида углерода, метанола, формальдегида и диметилового эфира, в выходящем газе с кислородом. Газ, испускаемый из ECS, то есть выходящий поток из ECS, может содержать диоксид углерода, пар и азот и поэтому может быть рециркулирован, предпочтительно после подходящего сжатия, на одну или несколько стадий процесса. Таким образом, выходящий поток из ECS может быть пропущен на стадию удаления диоксида углерода, где пар и диоксид углерода могут быть извлечены, с обеспечением дополнительного азота в синтез-газе. В качестве альтернативы, выходящий поток из ECS может быть направлен на стадию синтеза метанола, где диоксид углерода может быть подвергнут реакции с водородом в синтез-газе с получением дополнительного метанола. Альтернативно, выходящий поток из ECS может быть подан в блок получения мочевины с обеспечением диоксида углерода для получения дополнительной мочевины.

В другом варианте осуществления, блок обработки выходящего газа содержит газожидкостный сепаратор, который отделяет богатый

азотом отходящий газ от жидкого метанола, который может быть рециркулирован в реактор окисления напрямую или после одной или нескольких стадий очистки. Богатый азотом газ, разделенный в сепараторе, может быть подвергнут сжатию и передан на стадию синтеза аммиака. Альтернативно формальдегидный выходящий газ может быть рециркулирован непосредственно в технологический процесс, то есть, блок или система обработки выходящего газа может быть опущен(-а). В одном варианте осуществления, формальдегидный выходящий газ рециркулируют непосредственно в блок генерации синтез-газа в качестве топливного газа, так что органические загрязняющие вещества, присутствующие в выходящем газе, могут быть подвергнуты сжиганию для выработки энергии. Формальдегидный выходящий газ может быть, например, рециркулирован непосредственно в поток топливного газа установки первичного риформинга или может быть подан в печь для генерации пара. Таким образом, ECS или блок обработки выходящего газа не требуется, что обеспечивает значительную экономию. Альтернативно, выходящий газ может быть объединен с углеводородным сырьем, подаваемым в блок генерации синтез-газа.

Альтернативно, формальдегидный выходящий газ может быть рециркулирован непосредственно на стадию удаления диоксида углерода, так что диоксид углерода и водяной пар, присутствующие в выходящем газе, могут быть уловлены. Органические загрязняющие вещества, такие как метанол, формальдегид и диметиловый эфир, могут также быть уловлены, например, с помощью блока PSA.

Альтернативно, формальдегидный выходящий газ может быть рециркулирован непосредственно на стадию синтеза метанола. Прямая рециркуляция является более простой и предпочтительной. При прямой рециркуляции, побочные продукты будут ограничены равновесием по катализатору синтеза метанола, и поэтому не будут накапливаться в контуре такой рециркуляции. Азот также восстанавливается без необходимости использования каталитического сжигания или интенсивной подачи под давлением.

Формальдегидный выходящий газ может быть рециркулирован непосредственно на одну, две или более стадий, выбираемых из этих альтернативных вариантов.



Блок получения формальдегида может также производить водный поток отходов, например, конденсат, извлекаемый в качестве побочного продукта окисления метанола. Этот конденсат может содержать органические соединения, такие как метанол, формальдегид и диметиловый эфир, и поэтому является потенциальным источником углеводородов для процесса. В одном варианте осуществления, технологический конденсат рециркулируют на стадию генерации синтез-газа, где он используется для генерации пара для использования в паровом риформинге. Пар может образовываться в обычном котле и добавляться к углеводородному сырьевому материалу или, предпочтительно, может генерироваться в сатураторе, в который подают водный выходящий поток и углеводород. Альтернативно, выходящий поток может быть подан в колонну для отпаривания технологического конденсата.

На стадии метанирования (f), остаточный монооксид углерода и диоксид углерода в потоке отходящего газа синтеза метанола превращают в метан в метанаторе (конвертере для превращения оксидов углерода в метан). Может быть использовано любое подходящее устройство для метанатора. Так, метанатор может работать в адиабатическом или изотермическом режиме. Может быть использован один или несколько метанаторов. Может быть использован катализатор метанирования на основе никеля. Например, в случае одной стадии метанирования, газ со стадии синтеза метанола может быть подан при температуре на входе в диапазоне 200–400°C, предпочтительно 325–375°C, в неподвижный слой таблетированного никельсодержащего катализатора метанирования. Более высокие температуры на входе полезны для разложения какого-либо метанола в подаваемом газе. Такие катализаторы обычно представляют собой таблетированные составы, содержащие 20–40% масс. никеля. Такая установка для метанирования и такие катализаторы являются доступными для приобретения. Давление для метанирования может находиться в диапазоне 10–80 бар абс. или выше вплоть до 250 бар абс. Пар образуется в качестве побочного продукта метанирования. Пар желателен удалять с использованием обычного средства, такого

как охлаждение и отделение конденсата. Поток газа для синтеза аммиака может быть извлечен на стадии метанирования и сушки. Такая установка для метанирования и такие катализаторы являются доступными для приобретения.

Поток метанированного газа может быть подан в блок получения аммиака в качестве синтез-газа аммиака. Однако, может потребоваться регулировка молярного соотношения водород/азот в потоке метанированного газа, например, путем добавления азота из подходящего источника, для обеспечения синтез-газа аммиака. Корректировка молярного соотношения водород/азот заключается в обеспечении эффективного протекания реакции синтеза аммиака. Азот может быть поставлен из любого источника, например, из блока разделения воздуха (ASU). Регулировка может быть выполнена путем прямого добавления азота в поток метанированного газа. Затем скорректированная газовая смесь может быть пропущена в блок синтеза аммиака в качестве синтез-газа аммиака.

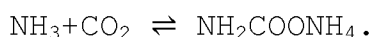
Аммиак синтезируют на стадии (g). Синтез-газ для получения аммиака может быть подвергнут сжатию до давления синтеза аммиака и направлен в блок получения аммиака. Блок получения аммиака содержит аммиачный конвертер, содержащий катализатор синтеза аммиака. Азот и водород вступают в реакцию друг с другом над катализатором с образованием аммиачного продукта. Катализаторы синтеза аммиака, как правило, основаны на железе, но могут быть использованы другие катализаторы синтеза аммиака. Реактор может работать в адиабатическом режиме или может работать в изотермическом режиме. Слои катализатора могут иметь осевой и/или радиальный поток, и один или несколько слоев могут быть предусмотрены в одном конвертерном сосуде. Конверсия над катализатором, как правило, является неполной, и поэтому синтез-газ обычно пропускают в контур, содержащий частично прореагировавшую газовую смесь, извлекаемую из аммиачного конвертера, и получающуюся в результате смесь подают на катализатор. Смесь синтез-газа, подаваемая в контур, может иметь соотношение водород:азот 2,2-3,2. В блоке получения аммиака, смесь водород/азот может быть пропущена над катализатором синтеза аммиака при высоком давлении, например, в диапазоне 80-

350 бар абс., предпочтительно 150–350 бар абс. для крупномасштабных установок, и при температуре в диапазоне 300–540°C, предпочтительно 350–520°C.

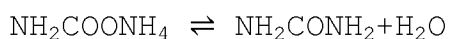
Поток продувочного газа, содержащий метан и водород, может быть взят из контура синтеза аммиака и направлен на стадию получения синтез-газа или использован в качестве топлива.

Сжатие синтез-газа предпочтительно осуществляют в несколько стадий, причем первую и вторую стадии выполняют перед синтезом метанола с достижением давления, например, 50–100 бар по манометру, предпочтительно 80–100 бар по манометру, и третью стадию выполняют после метанирования с достижением более высокого давления, например, 150–250 бар по манометру, перед синтезом аммиака. Таким образом, синтез метанола может быть полезно обеспечен между второй и третьей стадиями сжатия, где метанатор (конвертер для превращения оксидов углерода в метан) расположен после синтеза метанола и перед третьей стадией сжатия. Альтернативно, синтез метанола может быть полезно обеспечен выше по потоку, до начала первой стадии сжатия.

Мочевину получают на стадии (h) путем проведения реакции между аммиаком со стадии (g) и диоксидом углерода, извлеченным на стадии (c). Обычно только часть аммиака, полученного на стадии (g), будет использована для получения мочевины, которое ограничено количеством диоксида углерода, извлекаемым на стадии (c). Избыток аммиака может быть извлечен и использован для производства азотной кислоты, аммиачной селитры или аммиачных продуктов для продажи. Может быть использована любая технология производства мочевины. К примеру, аммиак и диоксид углерода могут быть объединены в первом реакторе при температуре в диапазоне 140–200°C и давлении 120–220 бар абс. с получением карбамата аммония следующим образом:



Карбамат аммония затем дегидратируют в другом реакторе с получением мочевины;



Высокое давление способствует образованию карбамата

аммония, а высокая температура способствует дегидратации, поэтому полученная в результате смесь содержит все вышеупомянутые компоненты. Поэтому непрореагировавший карбамат обычно разлагается обратно на аммиак и диоксид углерода, которые затем могут быть рециркулированы в реактор. Диоксид углерода легко растворяется в воде, полученной в ходе дегидратации, что, при рециркуляции, нарушает равновесие, и поэтому система может работать с избытком аммиака для сведения к минимуму этой рециркуляции. Разложение и последующая рециркуляция могут быть проведены на одной или нескольких последовательных стадиях при снижении давления для минимизации предельной концентрации карбамата аммония, растворенного в растворе мочевины. В альтернативном технологическом устройстве используется свежий газ диоксида углерода для извлечения непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода из раствора мочевины и карбамата аммония при том же давлении, что и в реакторе. Далее непрореагировавший материал рециркулируют из стадий более низкого давления в виде раствора карбамата аммония. Такая установка для получения мочевины является доступной для приобретения.

Стабилизированную формальдегидом мочевину получают на стадии (i) путем смешивания потока мочевины, полученной на стадии (h), и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида на стадии (e). Стабилизатором может быть любой формальдегидсодержащий стабилизатор; включая водный формальдегид и водный концентрат мочевины-формальдегид. Водный формальдегид и концентрат мочевины-формальдегид могут быть получены непосредственно в блоке получения формальдегида. Формальдегид, либо в виде концентрированного раствора, либо в виде комбинированного раствора мочевины и формальдегида, может быть добавлен в расплавленную мочевину до придания ей формы сферических частиц или гранул. Это снижает склонность мочевины к поглощению влаги и увеличивает твердость поверхности твердых частиц, что в свою очередь предотвращает как комкование (склеивание соседних частиц), так и пыление (истирание соседних частиц). Это поддерживает сыпучесть продукта; предотвращает

потерю материала при пылении и повышает стабильность при длительном хранении. Если мочевины доступна, то предпочтительно использовать раствор мочевины-формальдегида в качестве стабильного раствора с более высокой концентрацией формальдегида, который может быть получен, что минимизирует количество воды, добавляемое к расплавленной мочеvine. Такая установка для получения стабилизированной мочевины является доступной для приобретения.

Далее настоящее изобретение будет описано в качестве примера со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

Фигура 1 отражает схематическое представление способа согласно первому аспекту настоящего изобретения, включающему перепускание технологического потока по байпасу в обход одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'; и

Фигура 2 отражает схематическое представление способа согласно второму аспекту настоящего изобретения, включающему перепускание технологического потока по байпасу в обход блока удаления диоксида углерода.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что чертежи являются схематическими и, что дополнительные элементы оборудования, такие как сборники флегмы, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны сброса давления, регулирующие клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, накопительные емкости, баки для хранения и тому подобное, могут потребоваться в промышленной установке. Обеспечение таких вспомогательных элементов оборудования не входит в объем настоящего изобретения и соответствует обычной практике химической инженерии.

На Фигуре 1, поток природного газа 10, поток пара 12 и поток воздуха 14 подают в блок генерации синтез-газа 18, содержащий установку первичного риформинга и установку вторичного риформинга. Природный газ подвергают первичному риформингу с помощью пара в нагретых снаружи заполненных катализатором трубах, и подвергнутый первичному риформингу газ, подвергают вторичному риформингу в установке вторичного

риформинга воздухом, с получением сырого синтез-газа, содержащего азот, водород, диоксид углерода, монооксид углерода и водяной пар. Часть природного газа может быть пропущена по байпасу в обход установки первичного риформинга и подана вместе с газом, подвергнутым первичному риформингу, в установку вторичного риформинга. Отработанный газ 16 отводят из установки первичного риформинга. Соотношение пара к монооксиду углерода в сыром синтез-газе может быть скорректировано путем добавления пара, при необходимости, и газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ' в реакторе высокотемпературной реакции сдвига 20, содержащем катализатор высокотемпературной реакции сдвига, и затем в реакторе низкотемпературной реакции сдвига 22, содержащем катализатор низкотемпературной реакции сдвига. Реакция сдвига фаз 'вода-газ' позволяет увеличить содержание водорода и диоксида углерода, и уменьшить содержание пара и монооксида углерода. Подвергнутый реакции сдвига фаз синтез-газ подают в блок 24 удаления диоксида углерода, работающий по принципу реактивной абсорбции. Поток воды и диоксида углерода извлекают из блока разделения 24 по линии 26 для дальнейшего использования. Обедненный диоксидом углерода синтез-газ 28, содержащий водород, монооксид углерода и азот, пропускают из блока удаления диоксида углерода 24 в блок синтеза метанола 30, включающий метанольный конвертер, содержащий слой катализатора синтеза метанола. Выше по потоку перед блоком 30 синтеза метанола, воду в газе, подвергнутом реакции сдвига фаз, и обедненном диоксидом углерода синтез-газе, удаляют путем охлаждения и отделения конденсата. Осушенный обедненный диоксидом углерода синтез-газ затем нагревают и подают в блок синтеза метанола. Метанол синтезируют в конвертере на прямоточной основе и отделяют от газовой смеси-продукта и извлекают из блока 30 синтеза метанола. Метанол пропускают по линии 32 в блок получения формальдегида 34, включающий в себя реактор окисления, содержащий катализатор окисления. Источник воздуха 36 подают в реактор окисления, где его подвергают реакции с метанолом с получением формальдегида. Реактор

окисления работает в контуре с частью прореагировавшего газа, подаваемого на вход в реактор. Блок получения формальдегида питается охлаждающей водой 38 и генерирует поток пара 40 и формальдегидный выходящий газ 42. Формальдегид извлекают в абсорбционной колонне, в которую по линии 67 может подаваться вода или мочевины, так что для дальнейшего использования из блока получения формальдегида 34 может быть извлечен поток продукта 44 либо в виде водного формальдегида, либо в виде концентрата мочевины-формальдегид (UFC). Часть потока формальдегидного продукта 45 может быть взята для использования, например, в отдельной установке стабилизации мочевины или для продажи, если поток полученного формальдегида превосходит поток, требуемый для установки по сопутствующему получению мочевины. Поток отходящего газа синтеза метанола 46, содержащий водород, азот и непрореагировавший монооксид углерода, извлеченный из блока синтеза метанола 30, подают в блок метанирования 48, включающий в себя реактор метанирования, содержащий слой катализатора метанирования. Оксиды углерода, остающиеся в отходящем газе 46, превращают в метан и воду в реакторе метанирования. Воду извлекают из блока метанирования 48 по линии 50. Метанированный отходящий газ представляет собой синтез-газ аммиака, содержащий азот, и водород, и метан. Синтез-газ аммиака пропускают из блока метанирования 48 по линии 52 в блок синтеза аммиака 54, включающий в себя аммиачный конвертер, содержащий один или более слоев катализатора синтеза аммиака. Аммиачный конвертер работает в контуре, где часть прореагировавшего газа подается на вход конвертера. Аммиак получают в конвертере и извлекают из блока синтеза аммиака 54 по линии 56. Поток продувочного газа 60, содержащий метан и непрореагировавший водород и азот, извлекают из блока синтеза аммиака 54 и подают в блок генерации синтез-газа 18 в качестве топлива и/или в качестве загружаемого материала в установки первичного и/или вторичного риформинга. Поток выходящего газа 62 также извлекают из блока синтеза аммиака 54. Часть 58 аммиака отделяют от потока продукта 56. Оставшийся аммиак пропускают в блок 64 синтеза мочевины, где его подвергают реакции с потоком очищенного

диоксида углерода, обеспечиваемым потоком 26, с получением потока мочевины и воды. Воду извлекают из блока синтеза мочевины 64 по линии 66. Поток мочевины пропускают по линии 68 в блок стабилизации 70, включающий в себя емкость стабилизации, где его обрабатывают водным формальдегидом или концентратом мочевино-формальдегид, обеспечиваемым линией 44, с получением продукта из стабилизированной формальдегидом мочевины. Продукт из стабилизированной формальдегидом мочевины извлекают из блока стабилизации 70 по линии 72.

На Фигуре 1, для корректировки содержания оксидов углерода в газовом потоке 28, подаваемом в блок синтеза метанола, один или более байпасных потоков обеспечивают в обход реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'. Так, в одном аспекте, байпасный поток 74 переносит часть сырого синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа 18, в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз 20 в материал, подаваемый в реактор низкотемпературной реакции сдвига фаз 22. В альтернативном аспекте, байпасный поток 76 переносит часть синтез-газа, подвергнутого высокотемпературной реакции сдвига фаз, в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 в поток, подаваемый в блок удаления диоксида углерода 24. В предпочтительном аспекте, байпасный поток 76 переносит часть сырого синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа 18, в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз 20 и реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 непосредственно в поток, подаваемый в блок удаления диоксида углерода 24.

На Фигуре 2, генерация синтез-газа, реакция сдвига фаз 'вода-газ', удаление диоксида углерода, синтез метанола, метанирование, синтез формальдегида, синтез аммиака, синтез мочевины и стадия стабилизации аналогичны стадиям, которые отражены на Фигуре 1.

Однако, на Фигуре 2, для корректировки содержания оксидов углерода в газовом потоке 28, подаваемом в блок синтеза метанола 30, один или более байпасных потоков обеспечивают в обход блока



удаления диоксида углерода 24. Так, в одном аспекте, байпасный поток 80 переносит часть подвергнутого реакции сдвига фаз синтез-газа, полученного в реакторе низкотемпературной реакции сдвига фаз 22, в обход блока удаления диоксида углерода 24 в поток 28, подаваемый в блок синтеза метанола 30. В альтернативном аспекте, байпасный поток 82 переносит часть подвергнутого высокотемпературной реакции сдвига фаз синтез-газа в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 и блока удаления диоксида углерода в поток 28, подаваемый в блок синтеза метанола 30. В альтернативном аспекте, байпасный поток 84 переносит часть сырого синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа 18, в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз 20, реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 и блока удаления диоксида углерода 24 непосредственно в поток 28, подаваемый в блок синтеза метанола 30.

Настоящее изобретение далее будет описано со ссылкой на следующий пример.

Процесс согласно Фигуре 1 смоделирован для определения влияния перепуска по байпасу части технологического газа 76 в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22. Генерацию синтез-газа осуществляют с применением первичного и вторичного парового риформинга с воздухом природного газа как с высокотемпературной, так и низкотемпературной реакцией сдвига фаз 'вода-газ'. Перепускание по байпасу углеводорода в обход установки первичного риформинга в установку вторичного риформинга отсутствует. Формальдегидный продукт получают с использованием окисления воздухом метанола над состоящим из частиц катализатором на основе железа/молибдена, расположенным в охлажденных трубах, с рециркуляцией части непрореагировавшего газа для контроля температуры внутри реактора окисления. Синтез метанола проводят на основе цикла 'в один проход', а синтез аммиака осуществляют с рециркуляцией части газообразного продукта для максимизирования производства аммиака. Ниже приведены составы, давления и температуры для различных потоков.

Поток % мольн. на сухое вещество	10	12	14	36	26	28	32	46	52
N <sub>2</sub>	1,32		78,08	78,08	0,16	23,61	0,04	24,52	24,91
O <sub>2</sub>			20,96	20,96					
H <sub>2</sub>	2,81				0,65	73,69	0,01	73,90	73,48
NH <sub>3</sub>									
CH <sub>4</sub>	91,81				0,01	0,62	0,01	0,64	1,22
Ar	0,01		0,93	0,93		0,36		0,38	
CO <sub>2</sub>	2,56		0,03	0,03	99,15	0,10	0,01	0,03	
CO					0,03	1,62		0,45	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,23								
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,02								
C <sub>4</sub> +	0,24								
CH <sub>3</sub> OH							99,92	0,08	
CH <sub>2</sub> O									
CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>									
Расход сухого материала кмоль/час	1525, 0		1988, 2	240,2	1359, 7	6658,1	78,2	6408, 8	6308, 7
H <sub>2</sub> O кмоль/час		4369, 4	151,1	18,3	2559, 8	2,5	6,7	0,2	1,1
Общий расход кмоль/час	1525, 0	4369, 4	2139, 3	258,5	3919, 5	6660,6	84,9	6409, 0	6309, 8
Температу ра °С	365	390		25		225	10	350	103
Давление бар абс.	44	45		1	1	92	3	90	182

Поток % мольн. в пересчете на сухое вещество	56	68	67	44	42	72	76
N <sub>2</sub>	<0,01					92,46	20,52
O <sub>2</sub>						5,49	
H <sub>2</sub>	<0,01						59,71
NH <sub>3</sub>	99,99	0,18	0,18				

CH <sub>4</sub>	0,01						0,43
Ar							0,24
CO <sub>2</sub>							15,25
CO							3,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>							
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>							
C <sub>4</sub> +							
CH <sub>3</sub> OH				0,24	0,18	<0,01	
CH <sub>2</sub> O		0,04	0,04	82,50	0,02	1,10	
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		99,78	99,78	17,19		98,89	
Расход сухого материала кмоль/час	3067,3	1225,6	14,8	84,8	200,6	1236,5	2299,2
H <sub>2</sub> O кмоль/час		172,3	48,1	28,5	5,8	8,2	840,2
Общий расход кмоль/час	3067,3	1397,8	62,9	113,3	206,4	1244,7	3139,5
Температура °C	22	133	45	30	30	95	205
Давление бар абс.	17	1	4	3	1	1	32

Этот пример относится к установке по получению аммиака мощностью 1200 метрических тонн в сутки (mtpd), которая позволяет получать 86 mtpd концентрата UFC-85, для чего требуется приблизительно 60 mtpd метанола. В этом случае (Случай 1), технологические характеристики являются такими, как представлено ниже;

	Единицы	Случай 1
Расход по байпасу в % относительно расхода синтез-газа, подвергнутого риформингу	% мольн.	30
Монооксид углерода в байпасе	% мольн. (сухой)	3,85
Диоксид углерода в байпасе	% мольн. (сухой)	15,25
Монооксид углерода на входе на стадию	% мольн.	1,62

синтеза метанола	(сухой)	
Диоксид углерода на входе на стадию синтеза метанола	% мольн. (сухой)	0,01
Содержание воды в сыром метаноле	% масс.	4,6
Относительный размер слоя катализатора синтеза метанола	%	100

Доля газового потока, которую отводят в байпасный поток в Случае 1, является относительно высокой, поскольку в блоке удаления диоксида углерода удаляется большая часть оксидов углерода.

Для сравнения, Случай 2, смоделированный согласно Фигуре 2, относится к ситуации, где предусмотрен байпасный поток 82 в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 и блока удаления диоксида углерода 24. Для сравнения, Случай 3, опять же смоделированный согласно Фигуре 2, относится к ситуации, где имеет место байпасный поток 84 в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз 20, реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз 22 и блока удаления диоксида углерода 24. Иначе говоря, предусмотрен один байпасный поток в обход всех трех блоков, переносящий часть синтез-газа в обедненный диоксидом углерода газовый поток. Результаты для этой модели показаны ниже.

	Единицы	Случай 2	Случай 3
Расход по байпасу в % относительно расхода синтез-газа, подвергнутого риформингу	% мольн.	7	6
Монооксид углерода в байпасе	% мольн. (сухой)	3,85	13,81
Диоксид углерода в байпасе	% мольн. (сухой)	15,25	7,12
Монооксид углерода на входе на стадию синтеза метанола	% мольн. (сухой)	0,70	1,27
Диоксид углерода на входе на стадию синтеза метанола	% мольн. (сухой)	1,29	0,53
Содержание воды в сыром	% масс.	32,6	17,1

метаноле			
Относительный размер слоя катализатора синтеза метанола	‰	63	79

По сравнению с вышеупомянутым Случаем 1, доля потока технологического газа, перепускаемая по байпасу в обход блоков, значительно меньше.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, который включает следующие стадии: (a) получение синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерации синтез-газа; (b) обеспечение обработки синтез-газа на одной или более стадиях реакции сдвига фаз 'вода-газ' в одном или нескольких реакторах реакции сдвига фаз 'вода-газ' с получением газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ'; (c) извлечение диоксида углерода из газа, подвергнутого реакции сдвига фаз 'вода-газ', в блоке удаления диоксида углерода с получением обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (d) синтезирование метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и извлечение метанола и отходящего газа синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (e) обеспечение окисления воздухом, по меньшей мере, части извлеченного метанола в блоке получения формальдегида; (f) обеспечение метанирования отходящего газа синтеза метанола в реакторе метанирования, содержащем катализатор метанирования, с получением синтез-газа аммиака; (g) синтезирование аммиака из синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение аммиака; (h) проведение реакции между частью аммиака и, по меньшей мере, частью извлеченного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с получением потока мочевины; и (i) стабилизацию мочевины путем смешивания потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида,

где часть синтез-газа, полученного в блоке генерации синтез-газа, перепускают по байпасу в обход либо одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ'; либо блока удаления диоксида углерода; либо и одного или более реакторов реакции сдвига фаз 'вода-газ' и блока удаления диоксида углерода.

2. Способ по п. 1, где стадия получения синтез-газа включает в себя паровой риформинг углеводорода, такого как природный газ, лигроин или отходящий газ нефтепереработки; или

получение путем газификации углеродистого сырья, такого как уголь или биомасса.

3. Способ по п. 1 или п. 2, где стадия получения синтез-газа включает в себя адиабатический предриформинг и/или первичный риформинг в установке парового риформинга с огневым или газовым нагревом и вторичный или автотермический риформинг с воздухом или обогащенным кислородом воздухом.

4. Способ по п. 3, где часть углеводорода перепускают по байпасу в обход установки первичного риформинга.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где источник воздуха подвергают сжатию и делят на первую и вторую части, где первую часть обеспечивают в блок получения формальдегида для окисления метанола, а вторую часть подвергают дополнительному сжатию и обеспечивают в блок генерации синтез-газа.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, где одна или несколько стадий реакции сдвига фаз 'вода-газ' включает(-ют) в себя одну или более стадий, выбираемых из высокотемпературной реакции сдвига, низкотемпературной реакции сдвига, среднетемпературной реакции сдвига, изотермической реакции сдвига и конверсии серосодержащих соединений, предпочтительно одну стадию высокотемпературной реакции сдвига, комбинацию высокотемпературной реакции сдвига и низкотемпературной реакции сдвига, одну стадию среднетемпературной реакции сдвига, или комбинацию среднетемпературной реакции сдвига и низкотемпературной реакции сдвига.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, где стадия реакции сдвига фаз состоит из реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз и реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, и часть синтез-газа перепускается по байпасу либо в обход реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз, либо в обход реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз, либо в обход и реактора высокотемпературной реакции сдвига фаз и реактора низкотемпературной реакции сдвига фаз.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, где удаление диоксида углерода осуществляют с использованием абсорбции или адсорбции.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, где синтез метанола проводят на основе цикла 'в один проход' или на рециркуляционной основе, где непрореагировавшие газы, после удаления метанольного конденсата, возвращают в контур конвертера метанола.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, где синтез метанола проводят в одну стадию при температуре на входе в диапазоне 200-320°C, предпочтительно 200-270°C.

11. Способ по любому из п.п. 1-10, где сырой метанол, извлекаемый на стадии синтеза метанола, подают в реактор окисления.

12. Способ по п. 11, где сырой метанол содержит  $\leq 20\%$  масс. воды.

13. Способ по любому из п.п. 1-12, где блок получения формальдегида включает в себя реактор окисления, содержащий слой катализатора окисления, и работает с или без рециркулирования окисленного газа с подачей на вход в реактор окисления.

14. Способ по любому из п.п. 1-13, где блок получения формальдегида вырабатывает формальдегидный выходящий газ, который рециркулируют в технологический процесс, либо напрямую, либо после одной или более стадий обработки выходящего газа в блоке обработки выходящего газа.

15. Способ по п. 14, где блок обработки выходящего газа включает в себя газожидкостный сепаратор, который отделяет богатый азотом отходящий газ от жидкого метанола.

16. Способ по п. 14, где формальдегидный выходящий газ рециркулируют напрямую без обработки на стадию синтеза метанола или не напрямую, после пропускания его через блок контроля выбросов, включающий в себя камеру каталитического сторания, с превращением потока выходящего газа в диоксид углерода, азот и водяной пар.

17. Способ по п. 14, где формальдегидный выходящий газ рециркулируют напрямую без обработки на стадию удаления диоксида углерода или не напрямую, после его пропускания через блок контроля выбросов, включающий в себя камеру каталитического сторания, с превращением потока выходящего газа в диоксид

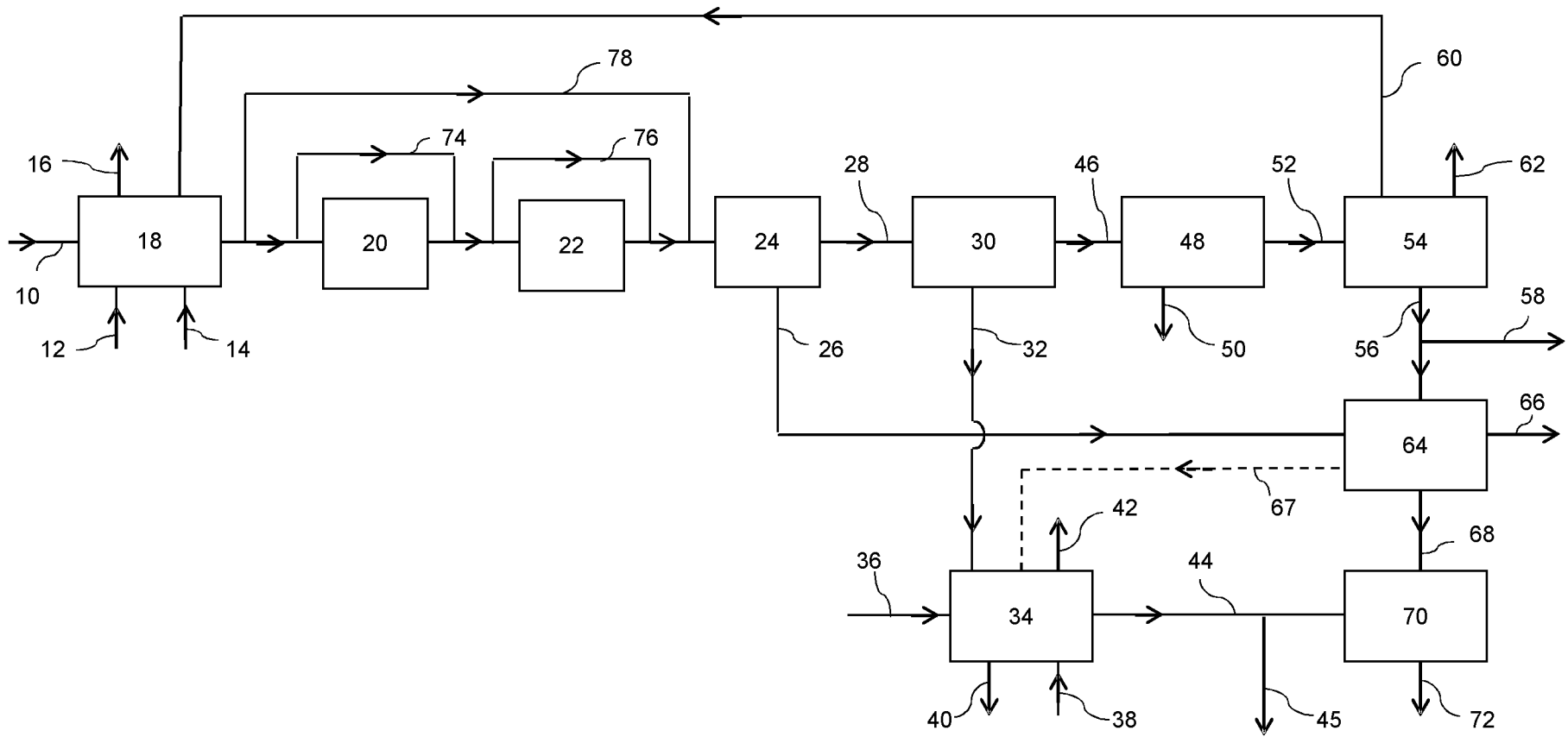


углерода, азот и водяной пар.

18. Способ по п. 14, где формальдегидный выходящий газ рециркулируют на стадию синтеза мочевины после его пропускания через блок контроля выбросов, включающий в себя камеру каталитического сторания, с превращением потока выходящего газа в диоксид углерода, азот и водяной пар.

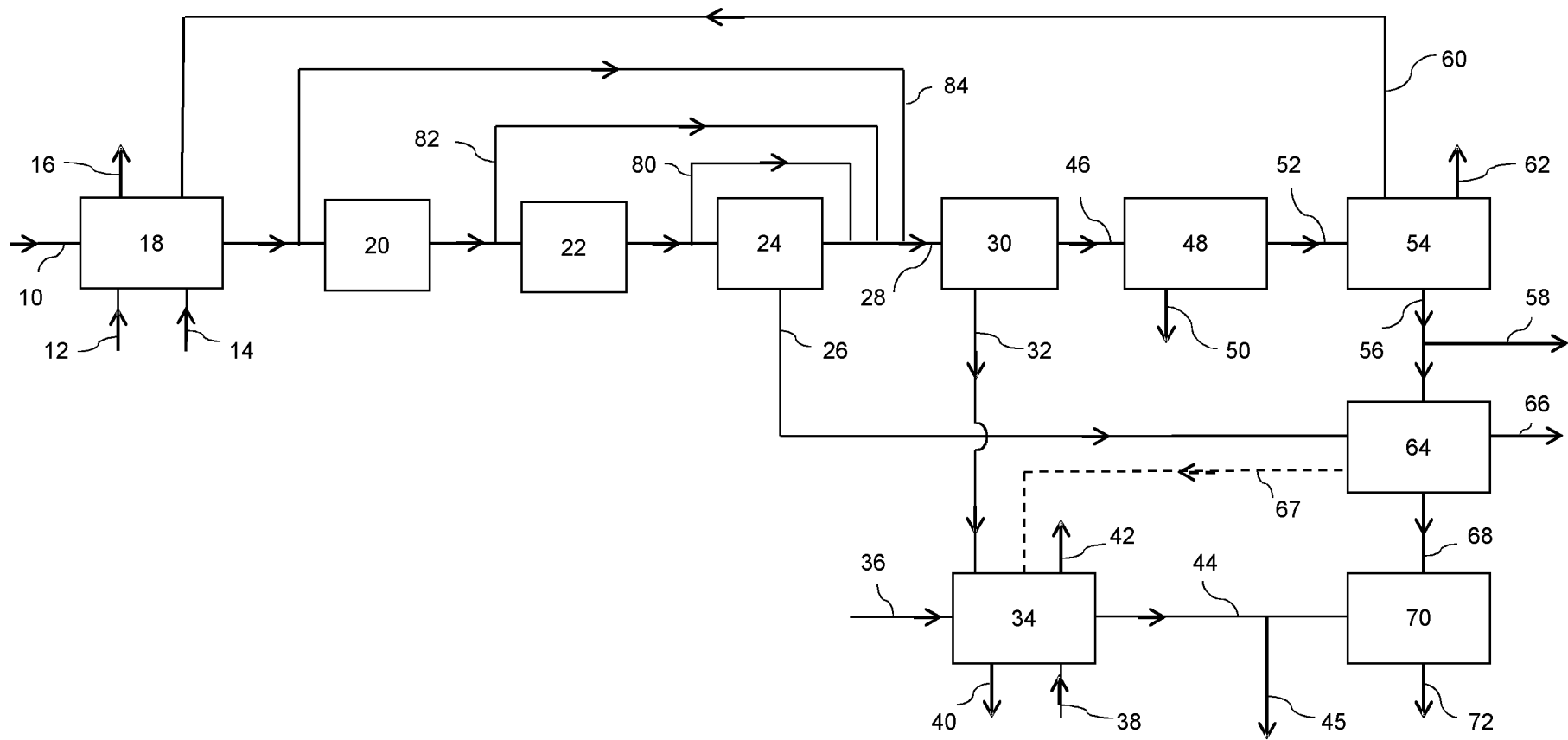
19. Способ по п. 14, где формальдегидный выходящий газ рециркулируют напрямую в блок генерации синтез-газа в качестве топливного газа.

По доверенности



1/2

ФИГ. 1



2/2

ФИГ. 2