

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036440**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.11

(51) Int. Cl. **C07C 273/02 (2006.01)**
C07C 273/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991049

(22) Дата подачи заявки
2017.10.03

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ МОЧЕВИНЫ

(31) **1618121.6**

(56) **WO-A1-2016132092**

(32) **2016.10.26**

(33) **GB**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/GB2017/052965**

(87) **WO 2018/078318 2018.05.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
Дэвисон Томас, Пэч Джон Дэвид (GB)

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

(57) В изобретении представлен интегрированный способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, включающий стадии (a) получения синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерирования синтез-газа; (b) разделения синтез-газа на первый поток синтез-газа и меньший второй поток синтез-газа; (c) подвергания первого потока синтез-газа обработке в одной или многих стадиях конверсии водяного газа в одном или многих реакторах конверсии водяного газа с образованием конвертированного газа; (d) охлаждения конвертированного газа до температуры ниже точки росы и отделения конденсата с образованием высушенного конвертированного газа; (e) отделения диоксида углерода от высушенного конвертированного газа в блоке удаления диоксида углерода с образованием обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (f) подвергания обедненного диоксидом углерода синтез-газа обработке в стадии метанирования в одном или многих метанационных реакторах с образованием аммиачного синтез-газа; (g) синтеза аммиака из аммиачного синтез-газа в блоке получения аммиака и выделения аммиака; (h) введения в реакцию части аммиака и по меньшей мере части отведенного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины; и (i) стабилизации мочевины смешением потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида с образованием стабилизированной мочевины, причем формальдегид получается в стадиях, включающих (1) пропускание второй части синтез-газа через скруббер для удаления из него загрязняющих примесей и получения промытого синтез-газа; (2) синтез метанола из промытого синтез-газа в блоке синтеза метанола и выделение метанола и отходящего газа из синтеза метанола; (3) объединение отходящего газа из синтеза метанола с конвертированным газом и (4) подвергание по меньшей мере части выделенного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегидного стабилизатора для получения формальдегида.

B1**036440****036440****B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения стабилизированной формальдегидом мочевины. Более конкретно оно относится к интегрированному способу получения стабилизированной формальдегидом мочевины в процессе, включающем совместное получение метанола и аммиака.

Мочевина находит широкое применение в качестве удобрения и в технологических процессах химической промышленности. Традиционно ее получают реакцией аммиака с диоксидом углерода с образованием твердого продукта, которому часто придают форму зернением или гранулированием. Формальдегид или мочевино-формальдегидный концентрат (UFC) часто применяется для стабилизации мочевины перед процессом формования или во время него.

Однако потребность в формальдегиде для стабилизации получаемой в единой производственной установке мочевины мала, и тем самым обычно оказывается экономически нецелесообразной производственная установка, специально предназначенная для формальдегидного стабилизатора. Вследствие малого масштаба потребностей формальдегид обычно получают на отдельной специально предназначенной для получения формальдегидного стабилизатора установке и транспортируют на предприятие по производству аммиака/мочевины, где его хранят.

Патентные документы WO 2016/132092 и WO 2016/132091 раскрывают интегрированные способы получения стабилизированной формальдегидом мочевины, в которых метанол, используемый для получения формальдегида, синтезируется из обедненного диоксидом углерода синтез-газа, выводимого из блока удаления диоксида углерода.

Авторы настоящего изобретения разработали интегрированный способ получения мочевины с формальдегидом, с предназначенным для получения формальдегидного стабилизатора блоком на основе способа совместного получения метанола и аммиака, который обеспечивает меньшее падение давления, сокращает риск отравления катализатора в блоке синтеза метанола и в блоке получения формальдегидного стабилизатора и обеспечивает гибкость в отношении количества синтезируемых метанола, аммиака и мочевины.

Согласно этому изобретению представляет способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, включающий стадии: (a) получения синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерирования синтез-газа; (b) разделения полученного синтез-газа на первый поток синтез-газа и меньший второй поток синтез-газа; (c) обработки первого потока синтез-газа на одной или более стадиях конверсии водяного газа в одном или более реакторах для конверсии водяного газа с образованием конвертированного газа; (d) охлаждения конвертированного газа до температуры ниже точки росы и отделения полученного конденсата с образованием высушенного конвертированного газа; (e) отделения диоксида углерода от высушенного конвертированного газа в блоке удаления диоксида углерода с образованием обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (f) подвергания обедненного диоксидом углерода синтез-газа обработке в стадии метанирования в одном или более метанационных реакторах с образованием аммиачного синтез-газа; (g) синтеза аммиака из аммиачного синтез-газа в блоке получения аммиака и выделения аммиака; (h) осуществления реакции между частью аммиака, полученного на указанной стадии (g), и по меньшей мере частью отведенного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины; и (i) стабилизации мочевины смешением потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, с образованием стабилизированной мочевины, причем формальдегид получается в стадиях, включающих: (1) пропускание второго потока синтез-газа через скруббер для удаления из него примесей и получения промытого синтез-газа; (2) синтез метанола из промытого синтез-газа в блоке синтеза метанола, и выделение метанола и отходящего газа синтеза метанола; (3) объединение отходящего газа синтеза метанола с конвертированным газом, полученным на указанной стадии (c), и (4) подвергание по меньшей мере части выделенного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегидного стабилизатора для получения формальдегида.

В заявленном способе используется параллельный процесс синтеза метанола и формальдегида, который сокращает падение давления на протяжении установки для получения аммиака. Это позволяет максимизировать получение аммиака. Применение скруббера позволяет удалить присутствующие в синтез-газе загрязняющие примеси, такие как аммиак и любые аминные соединения, которые могут повреждать катализатор окисления метанола в блоке получения формальдегидного стабилизатора. Регулирование количества второго потока синтез-газа, используемого в синтезе метанола, обеспечивает гибкость в отношении количества метанола и формальдегида, которые могут быть синтезированы.

Синтез-газ, включающий монооксид углерода, диоксид углерода, водород и азот, полученный в стадии (a), может быть образован любым подходящим путем. Различные установки для получения синтез-газа могут образовывать синтез-газы с различными отношениями "монооксид углерода:диоксид углерода". Способ позволяет регулировать смесь продуктов в широком диапазоне составов синтез-газа. Генерирование синтез-газа может включать первичный паровой риформинг предпочтительно десульфированного углеводорода, такого как природный газ, нефтяной газ или нефтяной газ, и вторичный риформинг с использованием воздуха или обогащенного кислородом воздуха, или газификации воздухом углеводородсодержащего сырьевого материала, такого как уголь или биомасса. Стадия генерирования синтез-газа предпочтительно включает паровой риформинг углеводорода. Это может быть достигнуто первичным

риформингом углеводорода паром в заполненных катализатором трубах с наружным обогревом в установке парового риформинга с огневом обогревом и/или обогреваемой газом, и вторичным риформингом подвергнутой первичному риформингу газовой смеси в установке автотермического или вторичного риформинга подверганием ее частичному сгоранию с воздухом, или с использованием обогащенного кислородом воздуха, и затем пропуская через слой катализатора парового риформинга. Теплообменная риформинг-установка, такая как отапливаемая газом установка парового риформинга (GHR), может работать параллельно с традиционной риформинг-установкой с огневом обогревом, или последовательно традиционной риформинг-установке с огневом обогревом, и газообразный продукт подается в общую установку вторичного риформинга. Пропускание части углеводородного исходного сырья мимо установки первичного риформинга может быть использовано для снижения отношения монооксида углерода к диоксиду углерода в синтез-газе. Если желательно, также могут проводиться одна или многие стадии адиабатического предриформинга перед риформинг-установкой с огневом обогревом и/или теплообменной риформинг-установкой.

Катализатор первичного риформинга обычно включает никель на уровнях содержания в диапазоне 5-30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, такие как альфа-оксид алюминия, алюминат магния или алюминат кальция. Если желательно, в различных частях труб могут быть использованы катализаторы с различными уровнями содержания никеля, например катализаторы с уровнями содержания никеля в диапазоне 5-15 вес.% или 30-95 вес.% могут быть благоприятным образом применены на входных или выходных участках труб. В альтернативном варианте могут быть использованы структурированные катализаторы, в которых катализатор на основе никеля или благородного металла размещается в виде покровного слоя на формованной металлической или керамической структуре, или катализаторы могут быть размещены в многочисленных контейнерах, находящихся внутри труб. Реакции парового риформинга протекают в трубах над катализатором парового риформинга при температуре выше 350°C, и обычно выходящая из труб технологическая текучая среда имеет температуру в диапазоне 650-950°C. Теплообменная среда, протекающая вокруг наружной поверхности труб, может иметь температуру в диапазоне 800-1300°C. В GHR-установках катализатор опять же присутствует при температуре выше 350°C, и обычно выходящая из труб технологическая текучая среда находится при температуре в диапазоне 500-950°C, и протекающая вокруг наружной поверхности труб теплообменная среда может иметь температуру в диапазоне 500-1200°C. Давление может быть в диапазоне 10-80 бар(абс.) (1-8 МПа(абс.)). В установке вторичного риформинга газ из первичного риформинга частично сгорает, часто в горелке, обычно уставленной вблизи верха риформинг-установки. Частично сгоревший газообразный продукт риформинга затем адиабатически пропускается через слой катализатора парового риформинга, обычно размещенный ниже горелки, для доведения состава газа до равновесного состояния. Тепло для эндотермической реакции парового риформинга подводится горячим частично сгоревшим газообразным продуктом риформинга. Когда частично сгоревший газообразный продукт риформинга контактирует с катализатором парового риформинга, он охлаждается в результате эндотермической реакции парового риформинга до температур в диапазоне 800-1100°C. Слой катализатора парового риформинга в установке вторичного риформинга обычно включает никель на уровнях содержания 5-30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, но могут быть использованы многоярусные слои, в которых самый верхний слой катализатора включает благородный металл, такой как платина или родий, на носителе из оксида циркония. Такие установки парового риформинга и катализаторы имеются в продаже на рынке.

В альтернативном варианте паровой риформинг может быть проведен пропуская смесь углеводорода и пара через установку для адиабатического предриформинга, содержащую слой катализатора парового риформинга, и затем пропуская подвергнутой предриформингу газовой смеси и воздуха в установку автотермического риформинга, которая действует таким же образом, как установка вторичного риформинга, для получения газового потока, содержащего водород, оксиды углерода и пар. При адиабатическом предриформинге смесь углеводорода и пара, типично при отношении пара к углероду в диапазоне 1-4, пропускается при входной температуре в диапазоне 300-620°C через неподвижный слой гранулированного содержащего никель катализатора предриформинга. Такие катализаторы обычно включают ≥ 40 вес.% никеля (выраженного как NiO) и могут быть получены соосаждением содержащего никель материала с оксидом алюминия и промотирующими соединениями, такими как оксид кремния и оксид магния. Опять же давление может быть в диапазоне 10-80 бар(абс.) (1-8 МПа(абс.)).

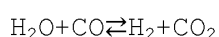
В альтернативном варианте реакционный поток синтез-газа может быть образован газификацией угля, биомассы или другого углеродсодержащего материала с воздухом с использованием газогенераторной установки. В таких способах уголь, биомасса или другой углеродсодержащий материал нагревается до высоких температур в отсутствие катализатора с образованием необработанного синтез-газа, часто содержащего сернистые загрязняющие примеси, такие как сероводород, которые должны быть удалены. Газификация углеродсодержащего сырьевого материала для получения синтез-газа может быть проведена с использованием известных газогенераторов с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем или с газификацией в потоке при температуре в диапазоне 900-1700°C и давлении до 90 бар(абс.) (9 МПа(абс.)). Для потоков сырого синтез-газа требуются известные в технологии дополнительные обработки, чтобы удалить нежелательные сернистые и прочие загрязнения.

В предпочтительном подходе стадия генерирования синтез-газа включает первичный риформинг углеводорода, в частности природного газа, в установке парового риформинга с огневым обогревом для получения газового потока, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, и вторичный риформинг, в котором газ из первичного риформинга подвергается дополнительному риформингу в установке вторичного риформинга с использованием воздуха или обогащенного кислородом воздуха, с образованием потока синтез-газа, включающего водород, оксиды углерода и азот.

В настоящем изобретении синтез-газ в стадии (b) разделяется на первый поток синтез-газа и второй поток синтез-газа. Первый поток синтез-газа используется для синтеза мочевины, и второй поток синтез-газа используется для синтеза формальдегида. Количество синтез-газа, отделенного для образования второго потока синтез-газа, может составлять от 0,25 до 30 об.%, предпочтительно от 0,25 до 20 об.%, более предпочтительно от 0,25 до 10 об.% синтез-газа. Где синтез-газ генерируется первичным и вторичным риформингами, часть газа первичного риформинга и/или газа вторичного риформинга может быть отделена с образованием второго потока синтез-газа. Количество газа первичного риформинга и/или газа вторичного риформинга, отделенного для образования второго потока синтез-газа, является относительно малой сравнительно с объемом синтез-газа, генерированного в блоке генерирования синтез-газа. Поскольку газ первичного риформинга имеет более высокие уровни содержания метана, который является полезным источником водорода для получения аммиака, предпочтительно, чтобы второй поток синтез-газа состоял из части газа вторичного риформинга.

Если желательно, один источник подачи воздуха может быть предусмотрен как для получения синтез-газа, так и для получения формальдегида. Это обеспечивает преимущества в отношении снижения капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с ситуацией, где требуются отдельные системы, используемые в прототипе. Таким образом, воздух из единственного источника может быть подвергнут сжатию, разделен на первую и вторую части, первая часть подается в блок получения формальдегидного стабилизатора, и вторая часть дополнительно сжимается и подается в блок генерирования синтез-газа. Первая часть может быть сжата до давления в диапазоне 1,1-5 бар(абс.) (0,11-0,5 МПа(абс.)). Вторая часть сжатого воздуха, подаваемая в блок генерирования синтез-газа, используется для получения синтез-газа, например, в установке вторичного или автотермического риформинга. Вторая часть может быть сжата до давления 10-80 бар(абс.) (1-8 МПа(абс.)). Если желательно, вторая часть также может быть предварительно нагрета. Количество воздуха во второй части также может варьировать для регулирования возможного отношения "водород:азот" в аммиачном синтез-газе. Доля сжатого воздуха, подводимого в блок получения формальдегидного стабилизатора, может составлять до около 20 об.%, предпочтительно в диапазоне 1,5-15 об.% от общего воздуха, подаваемого в процесс.

Перед отделением диоксида углерода первый поток синтез-газа в стадии (c) подвергается обработке в одной или многих стадиях конверсии водяного газа для получения конвертированного синтез-газа с желательным составом газа. В стадии конверсии водяного газа часть монооксида углерода в потоке преобразуется в диоксид углерода. Могут быть использованы любые пригодные реактор для каталитической конверсии и катализатор. Если присутствует недостаточное количество пара, пар может быть добавлен в газовый поток перед подверганием его конверсии водяного газа. Реакция может быть описана следующим образом:



Реакция может быть проведена в одну или многие стадии. Стадии, или каждая из них, могут быть одинаковыми или различными и могут быть выбраны из высокотемпературной конверсии, низкотемпературной конверсии, среднетемпературной конверсии, изотермической конверсии и кислой конверсии серосодержащих соединений и предпочтительно выбирается как единственная стадия из высокотемпературной конверсии, комбинации высокотемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии, как единственная стадия среднетемпературной конверсии, или комбинация среднетемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии.

Катализаторы высокотемпературной конверсии могут представлять собой промотированные железные катализаторы, такие как магнетитовые катализаторы, промотированные оксидом хрома или оксидом алюминия. Могут быть использованы другие катализаторы высокотемпературной конверсии, 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 конверсии обычно содержат медь, и применимые катализаторы могут включать переменные количества меди, оксида цинка и оксида алюминия. В альтернативном варианте, где в газовой смеси, такой как потоки синтез-газа, полученные газификацией, присутствуют сернистые соединения, предпочтительны так называемые катализаторы кислой конверсии серосодержащих соединений, такие как катализаторы, содержащие сульфиды молибдена и кобальта. Такие установки конверсии водяного газа и катализаторы имеются в продаже на рынке.

Для катализаторов высокотемпературной конверсии температура конвертера может быть в диапазоне 300-460°C, для катализаторов среднетемпературной конверсии температура может быть в диапазоне 190-300°C и для катализаторов низкотемпературной конверсии температура может составлять 185-270°C. Для катализаторов кислой конверсии температура может быть в диапазоне 200-370°C. Величина

расхода содержащего синтез-газ потока может быть такой, что объемная скорость подачи газа (GHSV) через слой катализатора конверсии водяного газа в реакторе может составлять $\geq 6000 \text{ ч}^{-1}$. Давление может быть в диапазоне 10-80 бар(абс.) (1-8 МПа(абс.)).

В стадии конверсии водяного газа образуется конвертированный газ. Под термином "конвертированный газ" авторы настоящего изобретения подразумевают частично конвертированный газ, в котором конверсия монооксида углерода в диоксид углерода является неполной.

В предпочтительном варианте исполнения стадия конверсии водяного газа включает стадию высокотемпературной конверсии, или стадию среднетемпературной конверсии, или стадию изотермической конверсии со стадией низкотемпературной конверсии или без нее. В особенно предпочтительной конфигурации стадия конверсии водяного газа включает стадию высокотемпературной конверсии с образованием частично конвертированного газа и после регулирования температуры частично конвертированного газа стадию низкотемпературной конверсии с образованием конвертированной газовой смеси.

Пар, присутствующий в конвертированной газовой смеси, конденсируется в стадии (d) с образованием высушенного конвертированного газа, который подается в блок удаления диоксида углерода. Это может быть выполнено охлаждением конвертированного газа до температуры ниже точки росы с использованием одного или многих теплообменников, в которые подается, например, охлаждающая вода. Выделенный конденсат может быть направлен в блок отпаривания конденсата или, если желательно, подведен в парогенераторы, которые образуют пар для стадий генерирования синтез-газа и/или конверсии водяного газа.

Блок удаления диоксида углерода используется для извлечения диоксида углерода из высушенного конвертированного газа в стадии (e). Он находится ниже по потоку относительно стадии конверсии водяного газа и выше по потоку относительно стадии метанирования. Может быть применен любой подходящий блок удаления диоксида углерода. Пригодные блоки для удаления могут действовать на основе реакционной или химической абсорбции, такие как известные блоки aMDEA^{RTM} или Benfield^{RTM}, действие которых основывается на промывании регенерируемыми амином или карбонатом калия, или на основе физической абсорбции, основанной на применении метанола, гликоля или еще одной жидкости при низкой температуре, такие блоки Rectisol^{RTM}, Selexol^{RTM}. Удаление диоксида углерода также может проводиться путем адсорбции при переменном давлении (PSA) с использованием подходящих твердых адсорбентных материалов. Такие устройства для удаления диоксида углерода и материалы имеются в продаже на рынке. Некоторая часть образованного в синтез-газе диоксида углерода или весь диоксид углерода могут быть удалены для формирования газового потока, включающего главным образом водород и азот, с низкими уровнями содержания монооксида углерода и/или диоксида углерода. Диоксид углерода, извлеченный в блоке удаления диоксида углерода, может быть уловлен, необязательно обработан для удаления загрязняющих примесей, таких как водород, и направлен на хранение или использован для реакции ниже по потоку с полученным аммиаком с образованием мочевины.

В стадии (f) метанирования остаточный монооксид углерода и любой диоксид углерода в обедненном диоксидом углерода синтез-газе преобразуются в метан в метанаторе. Может быть использован метанатор любой конструкции. Так метанатор может действовать адиабатически или изотермически. Могут применяться один или многие метанаторы. Может быть использован катализатор метанирования на основе никеля. Например, в единой стадии метанирования газ из блока удаления диоксида углерода подается при входной температуре в диапазоне 200-400°C, предпочтительно 250-325°C или 325-375°C, на неподвижный слой гранулированного содержащего никель катализатора метанирования. Такие катализаторы обычно представляют собой гранулированные композиции, содержащие 20-40 вес.% никеля. Такие установки для метанирования и катализаторы имеются в продаже на рынке. Давление при метанировании может быть в диапазоне 10-80 бар(абс.) (1-8 МПа(абс.)) или выше вплоть до 250 бар(абс.) (25 МПа(абс.)).

При метанировании в качестве побочного продукта образуется водяной пар. Пар желательно удалять с использованием стандартных способов, таких как охлаждение, например, теплообменом с холодной водой, и отделением конденсата. Газовый поток для синтеза аммиака может быть выведен из стадий метанирования и сушки. Такие установки для метанирования и катализаторы имеются в продаже на рынке.

Газовый поток после метанирования может быть направлен в блок получения аммиака в качестве аммиачного синтез-газа. Однако в потоке газа после метанирования должно быть скорректировано молярное отношение "водород:азот", например, добавлением азота из подходящего источника или удалением азота, для образования аммиачного синтез-газа. Регулирование молярного отношения "водород:азот" предусматривается, чтобы обеспечить эффективность проведения реакции синтеза аммиака. Азот, если добавляется, может быть подведен из любого источника, например из установки для разделения воздуха (ASU), и корректирование может выполняться непосредственным добавлением азота в газовый поток из стадии метанирования. Азот, если удаляется, может быть удален из синтез-газа криогенным охлаждением для извлечения жидкого азота, или это может быть выполнено путем адсорбции при переменном давлении на подходящем адсорбенте. Такие криогенные установки и устройства для адсорбции при переменном давлении имеются в продаже на рынке. Затем отрегулированная газовая смесь может быть про-

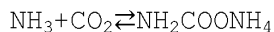
пущена в блок синтеза аммиака в качестве аммиачного синтез-газа.

Аммиак синтезируется в стадии (g). Аммиачный синтез-газ может быть сжат до давления, необходимого для синтеза аммиака, и направлен в блок получения аммиака. Блок получения аммиака включает аммиачный конвертер, содержащий катализатор синтеза аммиака. Конвертер может действовать адиабатически, или катализатор и/или реакционные газы могут быть охлаждены. Один или многие слои катализатора могут быть применены в конвертере с необязательным охлаждением реакционных газов между слоями. Если требуется, могут быть использованы один или многие конвертеры в параллельном режиме. Азот и водород реагируют друг с другом над катализатором с образованием аммиака как продукта. Катализаторы синтеза аммиака обычно основаны на железе, но могут быть использованы другие катализаторы синтеза аммиака. Реактор может действовать адиабатически или может работать изотермически. Поток может протекать через слои катализатора аксиально и/или радиально, и внутри единого резервуара конвертера могут находиться один или многие слои. Конверсия над катализатором обычно является неполной, и тем самым синтез-газ обычно пропускается через контур, содержащий частично прореагировавшую газовую смесь, выводимую из аммиачного конвертера, и образованная смесь подается на катализатор. Смесь синтез-газа, подаваемая в контур, может иметь отношение "водород:азот" 2,2-3,2. В блоке получения аммиака смесь водорода и азота может быть пропущена над катализатором синтеза аммиака при высоком давлении, например в диапазоне 80-350 бар(абс.) (8-35 МПа(абс.)), предпочтительно 150-350 бар(абс.) (15-35 МПа(абс.)), в крупномасштабных установках и температура может быть в диапазоне 300-540°C, предпочтительно 350-520°C.

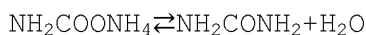
Из контура синтеза аммиака может быть отобран поток продувочного газа, содержащий метан и водород, и подан в стадию генерирования синтез-газа или использован в качестве топлива.

Сжатие синтез-газа предпочтительно проводится в несколько ступеней, причем первая и вторая ступени выполняются перед тем, как давление в синтезе метанола достигнет, например, 50-100 бар(изб.) (5-10 МПа(изб.)), предпочтительно 80-100 бар(изб.) (8-10 МПа(изб.)), и третья ступень после метанирования для достижения более высокого давления, например 150-250 бар(изб.) (15-25 МПа(изб.)), перед синтезом аммиака.

Мочевина получается в стадии (h) реакцией аммиака из стадии (g) с диоксидом углерода, выведенным из стадии (e). Как правило, для получения мочевины будет использоваться только часть аммиака, образованного в стадии (g), которая ограничивается количеством диоксида углерода, выведенного из стадии (e). Избыточный аммиак может быть отведен и использован для получения азотной кислоты, нитрата аммония или аммиачных продуктов для продажи. Может применяться любая технология получения мочевины. Например, аммиак и диоксид углерода могут быть смешаны в первом реакторе при температуре в диапазоне 140-200°C и давлении 120-220 бар(абс.) (12-22 МПа(абс.)) с образованием карбамата аммония следующим образом:



Затем карбамат аммония подвергается дегидратации в дополнительном реакторе с образованием мочевины



Высокое давление благоприятствует образованию карбамата аммония, и высокая температура благоприятствует дегидратации, так что полученная смесь содержит все вышеуказанные компоненты. Поэтому непрореагировавший карбамат, как правило, разлагают обратно до аммиака и диоксида углерода, которые затем могут быть направлены в реактор для повторного использования. Диоксид углерода легко растворяется в воде от дегидратации, что при повторном использовании препятствует достижению равновесия, и тем самым система может действовать при избытке аммиака, чтобы сводить к минимуму эту рециркуляцию. Разложение и последующее вовлечение в рециркуляцию могут быть проведены в одной или более последовательных стадиях при снижении давлений, чтобы минимизировать конечную концентрацию карбамата аммония, растворенного в растворе мочевины. В альтернативной конфигурации способ используется свежий газообразный диоксид углерода для выдувания непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода из раствора карбамата аммония и мочевины при таком же давлении, как в реакторе. Дополнительный непрореагировавший материал выводится в рециркуляцию из стадий с более низким давлением, как раствор карбамата аммония. Такие установки для получения мочевины имеются в продаже на рынке.

Стабилизированная мочевина получается в стадии (i) смешением мочевины, образованной в стадии (h), и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, выделенного из блока получения формальдегидного стабилизатора. Стабилизатор может представлять собой любой содержащий формальдегид стабилизатор; в том числе водный формальдегид и водный мочевино-формальдегидный концентрат (UFC). Водный формальдегид и мочевино-формальдегидный концентрат могут быть получены непосредственно в блоке получения формальдегидного стабилизатора. Формальдегид, либо как концентрированный раствор, либо как объединенный раствор мочевины и формальдегида, может быть добавлен к расплавленной мочеvine перед ее формованием в зерна или гранулы. Это сокращает склонность мочевины к поглощению влаги и повышает твердость поверхности твердых частиц, предотвращая как слежи-

вание (связывание соседних частиц), так и пыление (истирание соседних частиц). Тем самым поддерживается свободно текучая природа продукта; предотвращается потеря материала вследствие образования пыли и повышается стабильность на протяжении длительного хранения. Если мочевины имеется в распоряжении, тогда предпочтительным является применение мочевино-формальдегидного раствора, когда может быть получен стабильный раствор с высокой концентрацией формальдегида, который минимизирует количество воды, добавляемой к расплавленной мочеvine. Такие установки для получения стабилизированной мочевины имеются в продаже на рынке.

В настоящем изобретении формальдегид, используемый в стадии (i), получается из метанола, образованного из второго потока синтез-газа. Второй поток синтез-газа перед подвержением его обработке в синтезе метанола промывается в скруббере для удаления аммиака и любых аминных соединений, которые могут присутствовать в синтез-газе. Было найдено, что такие соединения снижают активность катализатора окисления метанола и не могут быть удалены в блоке синтеза метанола. В дополнение, скруббер будет удалять загрязняющие примеси в синтез-газе, которые могут вредить катализатору синтеза метанола, такие как хлоридные соединения. Перед обработкой второго потока синтез-газа в скруббере его предпочтительно охлаждают в одном или многих теплообменниках, в которые может подаваться вода для образования пара. Это охлаждение, если желательно, может охлаждать газ до температуры ниже точки росы так, что пар конденсируется в воду, которая может быть удалена сепаратором для подачи в скруббер высушенного газа. В стадии удаления конденсата выше по потоку относительно скруббера удаляются некоторые из загрязняющих примесей. В альтернативном варианте, или в дополнение, второй поток синтез-газа может быть охлажден с использованием его для нагревания одного или многих технологических потоков, таких как сырьевой углеводород, воздух или обогащенный кислородом воздух, или промытый в скруббере второй синтез-газ.

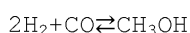
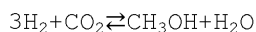
Второй поток синтез-газа предпочтительно после охлаждения подается в скруббер. Может быть применен скруббер с любой конструкцией. Как правило, скруббер включает удлиненный резервуар, установленный вертикально, вблизи верха которого подается промывная жидкость, обычно вода, и в который вблизи дна подается промываемый газ. Газ протекает вверх через резервуар и встречается с промывной жидкостью, стекающей вниз, часто через слой насадки из металлических или керамических фасонных деталей, которая удаляет загрязнения. Загрязненная промывная жидкость может быть затем направлена на обработку и может быть использована повторно. В скруббер предпочтительно подается вода, которая может содержать деминерализованную воду и/или очищенный конденсат, выведенный, например, из подвергнутых конверсии и/или метанированию газовых потоков. Скруббер действует в условиях температуры и давления, пригодных для удаления аммиака и других загрязняющих примесей.

Если желательно, предохранительный слой из подходящего адсорбентного материала для удаления любых оставшихся загрязнений может быть предусмотрен в защитном резервуаре ниже по потоку относительно скруббера и выше по потоку относительно блока синтеза метанола.

Загрязненная промывная жидкость, выведенная из скруббера, при желании может быть объединена с конденсатом, выведенным из конвертированного газа, и объединенный поток направляется для дополнительной обработки, такой как в блоке дистилляции конденсата, для получения очищенной воды для скруббера и/или пара для блока генерирования синтез-газа, одной или многих стадий конверсии водяного газа или блока синтеза метанола.

Промытый второй синтез-газ предпочтительно нагревается до должной для синтеза метанола входной температуры. Это может быть выполнено с использованием одного или многих теплообменников, например, газо-газового промежуточного теплообменника, который рекуперировывает тепло из второго потока синтез-газа. Промытый второй синтез-газ затем может быть подведен в блок синтеза метанола.

Метанол синтезируется из промытого второго синтез-газа. Реакция при синтезе может быть описана следующим образом:



Может быть использована любая технология получения метанола. Метанол синтезируется в блоке синтеза, который может включать метанольный реактор, содержащий катализатор синтеза метанола. Процесс может проводиться в однократном режиме или в режиме рециркуляции, в котором непрореагировавший газообразный продукт после необязательного отделения метанола смешивается с промытым вторым синтез-газом в желательном соотношении и возвращается в реактор синтеза метанола. Синтез метанола, поскольку он является экзотермическим, может включать охлаждение на поверхностях косвенного теплообмена в контакте с реакционным газом, или подразделением каталитического слоя и охлаждением газа между слоями нагнетанием охлаждающего газа, или косвенным теплообменом. Однако, поскольку блок синтеза метанола в принципе направлен на получение только достаточного количества формальдегида для образования стабилизатора, в предпочтительной конфигурации блок синтеза метанола включает единственный реактор однократного адиабатического синтеза метанола, содержащий слой катализатора синтеза метанола. Это сокращает издержки и сложность настоящего изобретения сравнительно с известными способами совместного получения метанола-аммиака.

Если желательно, в промытый второй синтез-газ может быть добавлен пар, предпочтительно после любой стадии нагревания, для сдерживания или регулирования реакции синтеза метанола. Мольная доля пара в подаче на входе в реактор синтеза метанола может составлять вплоть до общей мольной доли оксидов углерода ($\text{CO} + \text{CO}_2$) в подаваемом в реактор материале.

Сырой метанольный продукт, содержащий метанол, воду и следовые количества загрязнений, таких как этанол, может быть выделен охлаждением потока продуктового газа, выводимого из метанольного реактора, до температуры ниже точки росы, например, с помощью охлаждающей воды. Если желательно, в дополнительной стадии охлаждения может быть использован жидкий аммиак. В альтернативном варианте, или в дополнение, метанол может быть выделен промыванием продуктового газа водой.

Может быть использован любой катализатор синтеза метанола, но предпочтительно он основывается на промотированной или непромотированной композиции меди/оксида цинка/оксида алюминия, например композиции, имеющей содержание меди в диапазоне 50-70 вес.%, предпочтительно 50-60 вес.%. Промоторы включают оксиды таких металлов, как Mg, Cr, Mn, V, Ti, Zr, Ta, Mo, W, Si, и редкоземельные элементы. В катализаторе содержание оксида цинка может быть в диапазоне 20-90 вес.%, предпочтительно 20-40 вес.%. Доля оксида алюминия в катализаторе предпочтительно составляет величину в диапазоне 5-15 вес.%. Один или многие оксидные промотирующие соединения, если присутствуют, могут находиться в количестве в диапазоне 0,01-10 вес.%. Соединения магния представляют собой предпочтительные промотеры, и катализатор предпочтительно содержит магний в количестве 1-5 вес.%, выраженный как MgO. Синтез-газ может быть пропущен над катализатором при температуре на входе в катализатор в диапазоне 200-320°C и при давлении в диапазоне 20-250 бар(абс.) (2-25 МПа(абс.)), предпочтительно 20-120 бар(абс.) (2-12 МПа(абс.)), и с объемной скоростью в диапазоне 500-20000 ч⁻¹. Поскольку целью способа не является максимизация образования метанола, входная температура на стадии синтеза метанола может быть ниже, например, 200-270°C, тем самым удлиняя срок службы катализатора сокращением спекания активных медных центров.

В данном способе достаточной является единственная стадия синтеза метанола. Тем не менее, если желательно, синтез метанола может быть частью многостадийного способа синтеза, где продуктовый газ, с удалением конденсата или без него, подается в один или многие дополнительные реакторы синтеза метанола, которые могут содержать тот же или иной катализатор синтеза метанола. Такие установки для получения метанола и катализаторы имеются в продаже на рынке. Продувочный газовый поток может быть устранен, чтобы предотвратить нежелательное накопление инертных/непрореагировавших газов. Если желательно, метанол также может быть синтезирован из этого продувочного газа или из него может быть выделен водород для регулирования стехиометрического соотношения подводимого газа или для выработки электроэнергии.

Поток непрореагировавшего газа, выведенный из блока синтеза метанола, после отделения потока необработанного метанола представляет собой отходящий газ синтеза метанола. Он содержит азот, водород и небольшие количества метана, аргон, монооксид углерода и диоксид углерода. Чтобы утилизировать водород, содержащийся внутри него, в синтезе аммиака, отходящий газ синтеза метанола подается, необязательно с дополнительным паром, в поток конвертированного газа. Таким образом, отходящий газ синтеза метанола может быть объединен, с нагреванием или без него, с частично или полностью конвертированным газом, выведенным из стадии высокотемпературной конверсии. В альтернативном варианте отходящий газ синтеза метанола может быть пропущен без нагревания в конвертированный газ, выведенный из стадии изотермической конверсии, среднетемпературной конверсии или стадии низкотемпературной конверсии, ниже по потоку относительно стадии высокотемпературной конверсии. Отходящий газ синтеза метанола предпочтительно подается из блока синтеза метанола без охлаждения в конвертированный газ выше по потоку относительно стадии охлаждения.

Поток сырого метанола, выведенный из блока синтеза метанола, содержит воду и другие примеси, которые часто отделяются от продуктового метанола в одной или многих стадиях дистилляции. В данном способе предпочтительно весь выделенный метанол подвергается окислению для получения формальдегида. В блоке получения формальдегидного стабилизатора в качестве подводимого сырьевого материала может быть использован очищенный метанол или необработанный метанол как подводимое сырье. Под "необработанным метанолом" авторы настоящего изобретения подразумевают непосредственный продукт из реактора синтеза метанола и метанольный продукт, в котором содержание воды было отрегулировано до диапазона 5-20 вес.% так, что формальдегидные стабилизаторы как продукты получают эффективно с надлежащими концентрациями. Это делает возможным направление необработанного метанола непосредственно в установку для получения формальдегида без необходимости в многочисленных стадиях дистилляции. Применение необработанного метанола экономит капитальные расходы на дистилляционные колонны и связанное с ними оборудование, а также затраты на эксплуатацию этого оборудования, обеспечивая значительное преимущество.

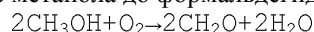
Необработанный метанол может быть направлен на хранение в подходящий резервуар для хранения. В альтернативном варианте необработанный метанол может быть подвергнут переработке в одной или многих стадиях очистки, включающих стадию дегазирования в блоке очистки метанола, перед подачей его в окислительный реактор. Стадия дегазирования или любые стадии дистилляции могут быть

проведены в дистилляционных колоннах, нагреваемых с использованием тепла, отведенного из окислительного реактора или еще откуда-нибудь в процессе. В частности, стадия дегазирования может проводиться с нагреванием с использованием пара, генерированного в стадии окисления. Это упрощение очистки обеспечивает значительную экономию капитальных и эксплуатационных расходов для процесса.

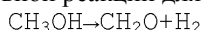
Метанол подвергается окислению воздухом для получения формальдегида в блоке получения формальдегидного стабилизатора. Может быть использована любая технология получения формальдегида с применением воздуха в качестве окислителя. Блок получения формальдегидного стабилизатора может включать окислительный реактор, содержащий катализатор окисления. Катализатор окисления может быть сформирован в виде неподвижного слоя или внутри охлаждаемых снаружи труб, размещенных внутри реактора. В блоке получения формальдегидного стабилизатора используется источник сжатого воздуха, который может быть единым источником, как описано выше. Воздух может иметь температуру в диапазоне 10-50°C. Воздух и метанол могут быть пропущены в реактор, содержащий катализатор окисления, в котором метанол окисляется. Воздух предпочтительно подается под давлением 1,1-5 бар(абс.) (0,11-0,5 МПа(абс.)), например, из первой ступени сжатия воздуха, подводимого в процесс. Количество воздуха, подаваемого в блок получения формальдегидного стабилизатора, представляет относительно малую часть воздуха, подводимого в весь процесс, и тем самым издержки на сжатие возрастают незначительно и могут быть более чем компенсированы устранением дополнительного компрессионного оборудования.

Получение формальдегида из метанола и кислорода может быть выполнено в процессе, катализируемом на основе или серебра, или оксида металла, действующем в условиях обогащения метанолом или обеднения метанолом соответственно. Поэтому катализатор окисления может быть выбран либо из серебряного катализатора, или из металлоксидного катализатора, предпочтительно включающего смесь оксидов железа и молибдена.

Также могут быть применены катализаторы на основе оксида ванадия. В металлоксидном процессе основной реакцией является окисление метанола до формальдегида



Над серебряными катализаторами, в дополнение к вышеуказанной реакции окисления, метанол также подвергается дегидрированию в основной реакции для катализатора этого типа



В металлоксидном процессе формальдегид получается в многотрубных реакторах. Как правило, реактор включает 10-30000 труб, содержащих гранулы или экструдаты катализатора и охлаждаемых маслом или расплавленными солями в качестве теплоносителей текучей среды. Поскольку реакция является высокоэкзотермической ($\Delta H = -156$ кДж/моль), получить изотермические условия затруднительно, и, следовательно, может возникать горячая точка внутри реакционной зоны. Чтобы ограничить температуру горячей точки, на первой части реактора катализатор может быть разбавлен инертными гранулами или экструдатами. Применяемый в оксидном процессе катализатор предпочтительно представляет собой смесь молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и триоксида молибдена MoO_3 с атомным отношением $\text{Mo}:\text{Fe}$ между 2 и 3. Выход установки является высоким (88-94%), и ни молибден, ни железо не являются токсичными, что рассматривается как благоприятное обстоятельство как в экологических аспектах, так в отношении охраны здоровья человека.

Воздух предпочтительно используется на уровнях поддержания содержания кислорода на входе в реактор ниже предела взрываемости. Поэтому подводимый газ может содержать $\leq 6,5$ об.% метанола для однопроводного реактора или 8-11 об.% метанола, где имеет место рециркуляция. Окислительный реактор может действовать адиабатически или изотермически, где теплота реакции может быть использована для генерирования пара. Температура на входе в окислительный реактор обычно составляет величину в диапазоне 80-270°C с каталитическими процессами на основе железа, действующими до 400°C, и процессами на основе серебра до 650°C.

Одиночный проход через окислительный реактор может приводить к высоким выходам формальдегида, или если желательно, возможна рециркуляция непрореагировавших газов, которые включают главным образом азот, на впускной канал реактора, чтобы поддерживать низкую концентрацию кислорода. Вследствие масштаба, требуемого в данном способе, стадия получения формальдегида может проводиться без рециркуляции окисленного газа на впускной канал реактора, так что это устраняет необходимость в рециркуляционном компрессоре и тем самым обеспечивает дополнительную экономию.

Абсорбционная колонна может быть использована для экстракции формальдегидного продукта из окисленной газовой смеси либо в воду с образованием водного раствора формальдегида, либо в раствор мочевины для получения мочевино-формальдегидного концентрата (UFC). Абсорбционная колонна может содержать набор насадок, тарелок или других элементов для содействия поглощению, и охлаждающая вода может быть использована для доведения продукта до температуры в диапазоне 20-100°C. Стадия абсорбции обычно проводится при слегка более низком давлении, чем в реакторе.

В стадии (h) способа продукты, полученные из формальдегида, используются для стабилизации мочевины. Блок получения формальдегидного стабилизатора может быть использован для получения вод-

ного раствора формальдегида (формалина) или мочевино-формальдегидного концентрата (UFC). В качестве стабилизаторов могут быть применены оба вещества. Мочевино-формальдегидный концентрат, который может быть использован, обычно содержит смесь около 60 вес.% формальдегида, около 25 вес.% мочевины и около 15% воды как остальное количество. Такой продукт может быть назван "UFC85". Также могут быть использованы другие UFC-продукты, например UFC80. Также могут быть получены другие формальдегидные продукты. Избыточные формальдегидные продукты могут быть выделены и проданы.

Блок получения формальдегидного стабилизатора генерирует отходящий газ, который может быть пропущен в блок обработки отходящего газа, такой как блок контроля выбросов или система контроля выбросов (ECS), и выпущен в атмосферу. Блок контроля выбросов или система контроля выбросов могут включать каталитическую камеру сгорания, в которой любые монооксид углерода, метанол, формальдегид и простой диметиловый эфир в отходящем газе вводятся в реакцию с кислородом. Выходящий из ECS газ, то есть выхлоп ECS, может содержать диоксид углерода, пар и азот и поэтому может быть вовлечен в рециркуляцию, предпочтительно после надлежащего сжатия, в одну или многие стадии способа. Таким образом, выходящий из ECS поток может быть пропущен в стадию удаления диоксида углерода, где пар и диоксид углерода могут быть извлечены, для получения дополнительного азота в синтез-газ. В альтернативном варианте выходящий из ECS поток может быть направлен в стадию синтеза метанола, где диоксид углерода может реагировать с водородом в синтез-газе с образованием дополнительного метанола. В альтернативном варианте выходящий из ECS поток может быть подведен в блок получения мочевины для введения диоксида углерода для дополнительного получения мочевины.

В еще одном варианте исполнения блок обработки отходящего газа включает газожидкостный сепаратор, который отделяет обогащенный азотом отходящий газ от жидкого метанола, который может быть повторно использован в окислительном реакторе непосредственно или после одной или более стадий очистки. Отделенный в сепараторе обогащенный азотом отходящий газ может быть сжат и направлен в стадию синтеза аммиака.

В альтернативном варианте отходящий газ после получения формальдегида может быть вовлечен в рециркуляцию непосредственно в процессе, то есть блок или система обработки отходящего газа могут быть исключены. В одном варианте исполнения отходящий газ после получения формальдегида вовлекается в рециркуляцию непосредственно в блок генерирования синтез-газа в качестве газообразного топлива так, что органические загрязняющие примеси, присутствующие в отходящем газе, могут быть сожжены для выработки энергии. Например, отходящий газ после получения формальдегида может быть направлен для повторного использования непосредственно в поток горючего газа для установки первичного риформинга или может быть подан в печь для генерирования пара. Тем самым ECS или блок обработки отходящего газа не требуются, что обеспечивает значительную экономию. В альтернативном варианте отходящий газ может быть объединен с подводимым углеводородным сырьем для блока генерирования синтез-газа.

В альтернативном варианте отходящий газ после получения формальдегида может быть вовлечен в рециркуляцию непосредственно в стадию удаления диоксида углерода так, что могут быть отделены присутствующие в отходящем газе диоксид углерода и водяной пар. Органические загрязняющие примеси, такие как метанол, формальдегид и простой диметиловый эфир, также могут быть уловлены, например, с использованием PSA-блока.

В альтернативном варианте отходящий газ после получения формальдегида может быть вовлечен в рециркуляцию непосредственно в стадию синтеза метанола. Непосредственное повторное использование является более простым и предпочтительным. При непосредственном повторном использовании образование побочных продуктов будет ограничиваться равновесием в пределах катализатора синтеза метанола, и тем самым они не будут накапливаться в рециркуляционном контуре. Азот также используется повторно без необходимости в каталитическом сгорании или интенсивном сжатии.

Отходящий газ после получения формальдегида может быть повторно использован непосредственно в одном, двух или более из этих альтернативных вариантов.

Блок получения формальдегидного стабилизатора также может образовывать поток сточных вод, например конденсат, выделяемый в качестве побочного продукта окисления метанола. Этот конденсат может содержать органические соединения, такие как метанол, формальдегид и простой диметиловый эфир, и поэтому представляют собой потенциальный источник углеводорода для процесса. В одном варианте исполнения технологический конденсат вовлекается в рециркуляцию в стадию генерирования синтез-газа, где он используется для генерирования пара для применения в паровом риформинге. Пар может быть образован в стандартном кипятильнике и добавлен в подаваемое углеводородное сырье или может быть образован в сатураторе, в который подаются водный выходящий поток и углеводород. В альтернативном варианте выходящий поток может быть направлен в отпарную колонну для технологического конденсата.

Способ с использованием параллельного синтеза метанола, как описанный, способен действовать с менее габаритным и тем самым менее дорогостоящим оборудованием, чем способы согласно прототипу. Более того, падение давления в скруббере блока синтеза метанола может быть отрегулировано для соот-

ветствия условиям стадий конверсии водяного газа так, что не потребуется повторное сжатие отходящего газа из синтеза метанола. Это обеспечивает особенное преимущество перед способами согласно прототипу.

Данный способ в особенности пригоден для переоборудования существующей установки для получения мочевины, поскольку он требует небольших изменений существующей конфигурации технологических операций и может оказывать минимальное влияние на производительность системы получения аммиака/мочевины. Такое переоборудование, часто называемое переналадкой, также может обеспечивать дополнительную гибкость в получении метанола и формальдегида и благоприятным образом создаст местный источник стабилизатора для установки получения мочевины. Соответственно этому изобретение дополнительно представляет способ переналадки установки для получения мочевины, причем указанная установка включает блок генерирования синтез-газа, один или многие реакторы конверсии водяного газа, блок удаления конденсата, блок удаления диоксида углерода, метанационный блок, блок синтеза аммиака, блок синтеза мочевины и блок стабилизации мочевины, включающий стадии на которых размещают (1) устройство для выведения потока синтез-газа из блока генерирования синтез-газа, где указанное устройство размещают ниже по потоку относительно блока генерирования синтез-газа, для удаления части потока синтез-газа, используемого в качестве второго потока синтез-газа, (2) скруббер для удаления примесей из выведенного второго потока синтез-газа, где указанный скруббер размещают ниже по потоку относительно устройства для выведения второго потока синтез-газа, (3) блок синтеза метанола для получения метанола из промытого второго потока синтез-газа, где указанный блок синтеза метанола размещают ниже по потоку относительно скруббера, (4) устройство для выделения метанола и отходящего газа синтеза метанола из потока, выводимого из блока синтеза метанола, где указанное устройство размещают ниже по потоку относительно блока синтеза метанола, (5) устройство для подачи отходящего газа синтеза метанола в конвертированный газ, образованный в одном или более реакторах конверсии водяного газа, где указанное устройство размещают ниже по потоку относительно устройства для выделения отходящего газа синтеза метанола, (6) блок получения формальдегидного стабилизатора для преобразования метанола в стабилизатор, полученный с использованием формальдегида, где указанный блок размещают ниже по потоку относительно устройства для выделения метанола, и (7) устройство для подачи по меньшей мере части стабилизатора в блок стабилизации мочевины, где указанное устройство размещают ниже по потоку относительно блока получения формальдегидного стабилизатора.

Теперь настоящее изобретение будет описано со ссылкой на сопроводительный чертеж, на котором представлено схематическое изображение способа согласно одному аспекту настоящего изобретения.

Квалифицированным специалистам в этой области технологии будет понятно, что чертеж является схематическим, и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные единицы оборудования, такие как сборники орошающей флегмы, насосы, вакуумные насосы, температурные датчики, датчики давления, клапаны сброса давления, регуляторы потока, регулировочные клапаны, регуляторы уровня, баки выдержки, резервуары для хранения и тому подобные. Размещение таких единиц вспомогательного оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует традиционной практике химического машиностроения.

На чертеже поток 10 природного газа, пар 12 и поток 14 воздуха подаются в блок 18 генерирования синтез-газа, включающий установку первичного риформинга и установку вторичного риформинга. Природный газ подвергается первичному риформингу с паром в заполненных катализатором трубах с наружным обогревом в установке первичного риформинга, и газ первичного риформинга подвергается вторичному риформингу в установке вторичного риформинга с воздухом для генерирования синтез-газа, содержащего азот, водород, диоксид углерода, монооксид углерода и пар. Отходящий газ 16 выводится из установки первичного риформинга. Поток 20 синтез-газа выводится из блока 18 генерирования синтез-газа и разделяется на первый поток 22 синтез-газа и второй поток 24 синтез-газа.

Первый поток 22 синтез-газа подвергается конверсии водяного газа в реакторе 26 высокотемпературной конверсии, содержащем катализатор высокотемпературной конверсии, с образованием частично конвертированного газа, и затем после стадии охлаждения в реакторе 28 низкотемпературной конверсии, содержащем катализатор низкотемпературной конверсии, с образованием конвертированного газа. Реакция конверсии водяного газа повышает уровни содержания водорода и диоксида углерода, и уровни содержания пара и монооксида углерода снижаются. Конвертированный газ охлаждается теплообменом с холодной водой до температуры ниже точки росы, и конденсат 31 удаляется сепаратором 30. Всушенный конвертированный газ подается из сепаратора 30 в блок 32 удаления диоксида углерода, действующий по принципу абсорбции. Диоксид углерода и водяной пар выводятся из блока 32 удаления по трубопроводу 34 для дополнительного использования. Обедненный диоксидом углерода синтез-газ 36, содержащий водород, монооксид углерода и азот, направляется из блока 32 удаления диоксида углерода в метанационный блок 38, включающий резервуар метанатора, включающий слой катализатора метанирования. Оксиды углерода, оставшиеся в синтез-газе 36, преобразуются в метан и воду в метанационном реакторе. Вода выводится из метанационного блока 38 по трубопроводу 40. Отходящий газ метанирования представляет собой аммиачный синтез-газ, включающий главным образом азот и водород, с небольшим количеством метана. Аммиачный синтез-газ направляется из метанационного блока 38 по трубо-

проводу 42 в блок 44 синтеза аммиака, включающий аммиачный конвертер, содержащий один или многие слои катализатора синтеза аммиака. Аммиачный конвертер действует в контуре, в котором часть прореагировавшего газа подается на впускной канал конвертера. Аммиак образуется в конвертере и выводится из блока 44 синтеза аммиака по трубопроводу 46. Поток 48 продувочного газа, включающий метан и непрореагировавшие водород и азот, выводится из блока 44 синтеза аммиака и подается в блок 18 генерирования синтез-газа в качестве топлива и/или сырьевого материала для установок первичного риформинга и/или вторичного риформинга. Из блока 44 синтеза аммиака также выводится поток 50 отходящего газа. Часть 52 аммиака отделяется от продуктового потока 46. Оставшийся аммиак пропускается в блок 54 синтеза мочевины, где он реагирует с потоком очищенного диоксида углерода, подводимого потоком 34, с образованием потока мочевины и воды. Вода выводится из блока 54 синтеза мочевины по трубопроводу 56. Поток мочевины пропускается из блока 54 синтеза мочевины по трубопроводу 58 в блок 60 стабилизации, включающий бак стабилизации, где он обрабатывается водным формальдегидом или мочевино-формальдегидным концентратом, подводимым по трубопроводу 62, с образованием продукта стабилизированной мочевины. Продукт стабилизированной мочевины выводится из блока 60 стабилизации по трубопроводу 64.

Второй поток 24 синтез-газа охлаждается в теплообменнике, конденсат необязательно отделяется, и газ подается в скрубберный блок 66, в который подается очищенная вода/поток 68 конденсата. Скруббер удаляет загрязняющие примеси, такие как присутствующий в синтез-газе аммиак, и образует промывную жидкость 70, которая может быть обработана и повторно использована. Промытый синтез-газ затем нагревается и подается по трубопроводу 72 в блок 74 синтеза метанола. Метанол синтезируется в едином реакторе адиабатического синтеза метанола, содержащем катализатор синтеза метанола на основе меди, в однопроходном режиме. Газообразный продукт, выводимый из реактора, охлаждается для конденсации метанола и воды, которые отделяются в виде необработанного метанола от непрореагировавших газов в сепараторе 76. Необработанный метанол выводится из сепаратора 76, подвергается дегазированию и подается по трубопроводу 78 в блок 80 получения формальдегидного стабилизатора, включающий реактор окисления метанола, содержащий катализатор окисления. Источник 82 воздуха подает воздух в реактор окисления, где он реагирует с метанолом с образованием формальдегида. Окислительный реактор действует в контуре, причем часть прореагировавшего газа подается на впускной канал реактора. В блок получения формальдегидного стабилизатора подается охлаждающая вода 84, и образуются поток 86 пара и отходящий газ 88 после получения формальдегида. Формальдегид выводится в абсорбционную колонну, в которую может подводиться либо вода, либо мочевина, по трубопроводу 90 так, что поток 62 полученного стабилизатора в виде либо водного формальдегида, либо мочевино-формальдегидного концентрата (UFC), может выводиться из технологического блока 80 для дополнительного использования. Часть потока 62 полученного стабилизатора может быть отобрана для применения, например, в отдельной установке для стабилизации мочевины или для продажи, если поток образованного формальдегида является избыточным сверх того, что требуется для связанной с ним установки для получения мочевины.

Поток 92 отходящего газа синтеза метанола, содержащий водород, азот и непрореагировавший моноксид углерода, выводимый из сепаратора 76, направляется, необязательно с дополнительным паром, в конвертированный газ ниже по потоку относительно реактора 26 высокотемпературной конверсии и выше по потоку относительно реактора 28 низкотемпературной конверсии.

В то время как на чертеже вторая часть 24 синтез-газа отбирается после вторичного риформинга, она также может отбираться из газа первичного риформинга. Кроме того, хотя отходящий газ 92 из синтеза метанола показан как объединяемый с конвертированным газом ниже по потоку относительно реактора 26 высокотемпературной конверсии, он альтернативно может быть объединен с конвертированным газом, выведенным из реактора 28 низкотемпературной конверсии. Кроме того, воздушные потоки 14 и 82 могут быть получены из единого источника сжатого воздуха. Кроме того, загрязненная промывная жидкость 70 может быть объединена с конденсатом 31, выводимым из сепаратора 30, и очищена с образованием по меньшей мере части потока 68 очищенной воды. Другие потоки 40, 56, 86 воды и конденсата, если желательно, также могут быть объединены и очищены. Кроме того, отходящий газ 88 из блока получения формальдегидного стабилизатора может быть вовлечен в рециркуляцию в процесс выше по потоку относительно метанатора, например, в блок генерирования синтез-газа или в сам синтез-газ.

Теперь настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующий пример.

Способ согласно чертежу был моделирован и сравнен со способом, описанным в патентном документе WO 2016/132091 A1. Способ согласно чертежу был конфигурирован имеющим второй поток 24 синтез-газа, включающий 9,9 об.% синтез-газа 20. Блок синтеза метанола затем образовывал 23,3 т/день метанола, который был преобразован в 33,8 т/день UFC-85, который был использован для стабилизации мочевины. Отходящий газ синтеза метанола был объединен с частично конвертированным газом из реактора 26 высокотемпературной конверсии, и объединенный поток был обработан для получения 2181,8 т/день аммиака.

В сравнении способ согласно патентному документу WO 2016/132091 A1 имел более высокое связанное падение давления относительно пропускной способности. Таким образом, для тех же требований в отношении метанола и формальдегида и при том же входном давлении для сжатия аммиачного синтез-

газа был возможным на 2,5 об.% более высокий поток на входе в установку для получения аммиака. Это соответствовало повышению количества водорода, подводимого в блок синтеза аммиака, на 0,8 об.% и потенциальному повышению производства аммиака на 16,4 т/день на основе такой же производительности в контуре.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, включающий стадии: (а) получения синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, в блоке генерирования синтез-газа; (b) разделения полученного синтез-газа на первый поток синтез-газа и меньший второй поток синтез-газа; (с) обработки первого потока синтез-газа на одной или более стадиях конверсии водяного газа в одном или более реакторах для конверсии водяного газа с образованием конвертированного газа; (d) охлаждения конвертированного газа до температуры ниже точки росы и отделения полученного конденсата с образованием высушенного конвертированного газа; (е) отделения диоксида углерода от высушенного конвертированного газа в блоке удаления диоксида углерода с образованием обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (f) подвергания обедненного диоксидом углерода синтез-газа обработке в стадии метанирования в одном или более метанационных реакторах с образованием аммиачного синтез-газа; (g) синтеза аммиака из аммиачного синтез-газа в блоке получения аммиака и выделения аммиака; (h) осуществления реакции между частью аммиака, полученного на указанной стадии (g), и по меньшей мере частью отведенного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины; и (i) стабилизации мочевины смешением потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, с образованием стабилизированной мочевины, причем формальдегид получается в стадиях, включающих (1) пропускание второго потока синтез-газа через скруббер для удаления из него примесей и получения промытого синтез-газа; (2) синтез метанола из промытого синтез-газа в блоке синтеза метанола и выделения метанола и отходящего газа синтез-газа метанола; (3) объединение отходящего газа синтеза метанола с конвертированным газом, полученным на указанной стадии (с), и (4) подвергание по меньшей мере части выделенного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегидного стабилизатора для получения формальдегида.

2. Способ по п.1, в котором стадия генерирования синтез-газа включает первичный риформинг в установке парового риформинга с огневым обогревом и/или обогреваемой газом и вторичный риформинг в установке вторичного риформинга с воздухом или обогащенным кислородом воздухом.

3. Способ по п.2, в котором второй поток синтез-газа выводится из потока газа первичного риформинга или потока газа вторичного риформинга.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором второй поток синтез-газа состоит из части газа вторичного риформинга.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором второй поток синтез-газа составляет от 0,25 до 30 об.%, предпочтительно от 0,25 до 20 об.%, более предпочтительно от 0,25 до 10 об.% синтез-газа.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором стадия конверсии водяного газа включает стадию высокотемпературной конверсии в реакторе высокотемпературной конверсии.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором стадия конверсии водяного газа включает стадию высокотемпературной конверсии с образованием частично конвертированного газа и стадию низкотемпературной конверсии с образованием смеси конвертированного газа.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором второй поток синтез-газа перед его пропуском в скруббер охлаждается до температуры ниже точки росы так, что пар, присутствующий во втором синтез-газе, конденсируется в воду, которая удаляется сепаратором, для получения высушенного второго потока синтез-газа.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором в скруббер подается деминерализованная вода и/или очищенный конденсат.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором выведенная из скруббера загрязненная промывная жидкость объединяется с конденсатом, выделенным из конвертированного газа, и объединенный поток подается для дополнительной обработки.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором промытый второй синтез-газ нагревается до входной температуры синтеза метанола в диапазоне 200-320°C, предпочтительно 200-270°C.

12. Способ по п.11, в котором промытый второй синтез-газ нагревается в стадии нагревания с использованием газо-газового промежуточного теплообменника, который рекупирует тепло из второго потока синтез-газа.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором в промытый второй синтез-газ добавляется пар.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором синтез метанола действует в однопроходном режиме с использованием единого реактора адиабатического синтеза метанола, содержащего слой катализатора синтеза метанола.

15. Способ по любому из пп.6-14, в котором отходящий газ синтеза метанола подается с нагреванием или без него в конвертированный газ из стадии высокотемпературной конверсии.

