

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201791868 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2017.12.29

(22) Дата подачи заявки  
2015.12.18

(51) Int. Cl. C07C 273/14 (2006.01)  
C01B 3/02 (2006.01)  
C01C 1/04 (2006.01)  
C07C 29/151 (2006.01)  
C07C 45/38 (2006.01)  
C07C 273/04 (2006.01)

(54) ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ МОЧЕВИНЫ

(31) 1502893.9

(32) 2015.02.20

(33) GB

(86) PCT/GB2015/054083

(87) WO 2016/132092 2016.08.25

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК  
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

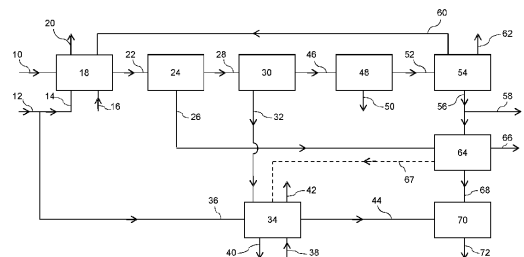
(72) Изобретатель:

Эрландссон Ола, Магнуссон Андреас  
(SE), Пэч Джон Дэвид, Шелдон Дэниел  
(GB)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, включающий стадии: (a) получение синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар в блоке генерации синтез-газа; (b) извлечение диоксида углерода из синтез-газа с образованием обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (c) синтез метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и извлечение метанола и отходящего газа для синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (d) подвергают по меньшей мере часть извлеченного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегида; (e) подача отходящего синтез-газа метанола на метанирование в метанационном реакторе, содержащем катализатор метанирования, с образованием синтез-газа аммиака; (f) синтез аммиака из синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение аммиака; (g) взаимодействие части аммиака и по меньшей мере части извлеченного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины и (h) стабилизация мочевины путем смешивания потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида, где источник воздуха сжимают и разделяют на первую и вторую части, причем первая часть подается в блок получения формальдегида для окисления метанола, а вторая часть дополнительно сжимается и подается в блок генерации синтез-газа.



A1

201791868

201791868

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-544098EA/085

### ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ МОЧЕВИНЫ

Настоящее изобретение относится к способу получения стабилизированной формальдегидом мочевины. В частности, это 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 взаимодействия аммиака с диоксидом углерода с образованием твердого продукта, который часто формируется путем приллирования или гранулирования. Водный формальдегид или концентрат мочевины-формальдегида (UFC) часто используют для стабилизации мочевины до или во время процесса формирования. Эти продукты обычно производятся в блоке получения формальдегида из метанола.

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

Мы разработали интегрированный способ производства мочевины-формальдегида с выделенным блоком получения стабилизатора формальдегида на основе процесса совместного производства метанола-аммиака, который улучшает производительность аммиака и не снижает получения мочевины.

Соответственно 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) извлечение диоксида углерода из синтез-газа с образованием обедненного диоксидом

углерода синтез-газа; (с) синтез метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и извлечение метанола и отходящего газа для синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (d) подвергая, по меньшей мере, часть извлеченного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегида; (е) подачу отходящего синтез-газа метанола на метанирование в метанационном реакторе, содержащем катализатор метанирования, с образованием синтез-газа аммиака; (f) синтез аммиака из синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение аммиака; (g) взаимодействие части аммиака и, по меньшей мере, части извлеченного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины; и (h) стабилизацию мочевины путем смешивания потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида, где источник воздуха сжимают и разделяют на первую и вторую части, причем первая часть подается в блок получения формальдегида для окисления метанола, а вторая часть дополнительно сжимается и подается в блок генерации синтез-газа.

За последние 50 лет было создано несколько проектов по совместному производству аммиака и метанола, но они в целом сосредоточены на создании большого количества обоих материалов в качестве товарных продуктов. Примеры таких способов описаны, например, в US6106793, US6333014, US7521483, US8247463, US8303923 и WO2013/102589. Ни один из этих способов не включает в себя выделенный блок производства формальдегида, как заявлено. Блок получения формальдегида может обеспечить любой продукт формальдегида, подходящий в качестве стабилизатора мочевины, включая, в частности, водный продукт формальдегида (формалин) или концентрированный продукт мочевины-формальдегида (UFC).

Поскольку в настоящем изобретении используется один воздушный поток как для производства синтез-газа для аммиака/мочевины, так и для производства формальдегида, то достигаются существенные преимущества в сокращении капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с требованиями, предъявляемыми к отдельным системам, используемым на известном

до сих пор по уровню техники. В процессе генерации синтез-газа по производству аммиака, часто используются несколько стадий сжатия. Таким образом, воздух для стадии окисления метанола может быть удобно взят после первой стадии без воздействия на окончательное сжатие воздуха. Поэтому этот источник воздуха устраняет необходимость в отдельном блоке сжатия воздуха для блока получения формальдегида. Таким образом, в настоящем способе один источник воздуха сжимают, разделяют на первую и вторую части, причем первая часть подается в блок получения формальдегида, а вторая часть дополнительно сжимается и подается в блок генерации синтез-газа. Первая часть сжатого воздуха, подаваемого в блок получения формальдегида, используется для окисления, по меньшей мере, части метанола. Первая часть может быть сжата до давления в диапазоне 1,1-5 бар абс., предпочтительно 1,3-5 бар абс. Вторая часть сжатого воздуха, подаваемого в блок генерации синтез-газа, используется для генерации синтез-газа, например, в вторичной или автотермической установке риформинга. Вторая часть может быть сжата до 10-80 бар абс. При необходимости, вторая часть может также быть предварительно разогретой до температуры в диапазоне 200-750°C. Доля сжатого воздуха, подаваемого в блок получения формальдегида, может составлять примерно до 20 об.%, предпочтительно в диапазоне 1,5-15 об.% от общего количества воздуха, подаваемого в процесс.

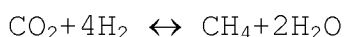
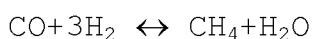
В заявленном способе конвертер метанола для получения формальдегида помещают между стадиями удаления диоксида углерода и метанирования установки аммиака/мочевины, где уровни оксида углерода являются низкими, что предотвращает чрезмерное потребление водорода. По-прежнему существует потребность в конвертере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

Другие возможные места размещения конвертера метанола находятся выше по потоку от конвертера с высокотемпературным сдвигом и непосредственно перед контуром синтеза. В первом

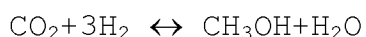
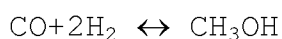
случае температуры слишком велики для синтеза метанола, и высокие уровни всех реагентов делают возможной избыточную конверсию с соответствующим потерей водорода. В последнем случае синтез метанола должен протекать при давлении синтеза аммиака (> 130 бар абс.), что требует нетрадиционных и более дорогостоящих аппаратов синтеза метанола.

Если метанол достигнет блока метанирования, его будет удобно превратить в оксиды углерода и воду. Оксиды углерода затем будут метанироваться как обычно. Этот процесс будет генерировать небольшую эндотермическую реакцию, чтобы конкурировать с экзотермическим метанированием. Дополнительное преимущество этой схемы ясно при рассмотрении двух наборов реакций;

Метанирование



Синтез метанола



Любой синтез метанола, который образуется, экономит один моль водорода на моль полученного метанола (при условии эквивалентного потребления монооксида углерода и диоксида), что позволяет увеличить производство аммиака, по оценкам, примерно на треть процента, что эквивалентно примерно 7 тоннам в сутки на аммиачной установке производительностью 2000 тонн в сутки. Размещение синтеза метанола после удаления диоксида углерода также означает, что отсутствует сокращение удаляемого диоксида углерода и, следовательно, не происходит никакое связанное с этим сокращение производства мочевины.

Синтез-газ, состоящий из монооксида углерода, диоксида углерода, водорода и азота на стадии (а) может быть образован любым подходящим способом. Блок генерации синтез-газа, используемый для получения синтез-газа, питается второй частью соответственно сжатого воздуха. Получение синтез-газа может быть основано на первичном паровом риформинге углеводорода, таком как природный газ, лигроин или отходящий газ НПЗ и вторичном риформинге с воздухом или обогащенным кислородом воздухом; или путем газификации углеродсодержащего 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 в паровом риформинге с нагревом огнем или с газовым нагревом, и вторичного риформинга первичной реформированной газовой смеси во вторичной установке риформинга, подвергая его частичному сторанию в воздухе или в воздухе, обогащенном кислородом, а затем пропуская частично сторевшую газовую смесь через слой катализатора парового риформинга.

Первичный катализатор риформинга обычно содержит никель при уровнях в диапазоне 5–30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, такие как альфа-оксид алюминия, алюминат магния или алюминат кальция. Если необходимо, катализаторы с различным содержанием никеля могут использоваться в разных частях труб, например, катализаторы с содержанием никеля в диапазоне 5–15 вес.% или 30–85 вес.% могут быть предпочтительно использованы на входных или выходных участках труб. В качестве альтернативы могут быть использованы структурированные катализаторы, в которых катализатор из никеля или благородного металла образуется в виде слоя с покрытием на сформированной металлической или керамической структуре, или катализаторы могут быть расположены во множестве контейнеров, расположенных внутри труб. Реакции парового риформинга протекают в трубах над катализатором парового риформинга при температурах выше 350°C и, как правило, технологический флюид, выходящий из труб, находится при температуре в диапазоне 650–950°C. Теплообменная среда, протекающая снаружи труб, может иметь температуру в диапазоне 900–1300°C. Давление может находиться в диапазоне 10–80 бар абс. Во вторичной установке риформинга первичный реформированный газ частично сжигается в устройстве горелки, установленной обычно вблизи верха установки риформинга. Частично сжигаемый реформированный газ затем адиабатически пропускают через слой катализатора парового риформинга, расположенного ниже устройства горелки для приведения состава газа в равновесие. Тепло для

эндотермической реакции парового риформинга обеспечивается горячим, частично сжигаемым реформированным газом. Поскольку частично сжигаемый реформированный газ контактирует с катализатором парового риформинга, он охлаждается эндотермической реакцией парового риформинга до температур в диапазоне от 900 до 1100°C. Катализатор парового риформинга во вторичной установке риформинга обычно содержит никель при уровнях в диапазоне 5–30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, но могут быть использованы слоистые слои, в которых 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 в продаже.

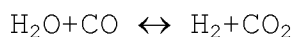
Альтернативно, паровой риформинг может быть достигнут путем пропускания смеси углеводорода и пара через адиабатический пре-риформинг, содержащий слой катализатора парового риформинга, а затем пропусканием предварительно реформированной газовой смеси и воздуха в установку автотермического риформинга, которая работает аналогичным образом, как и вторичная установка риформинга для получения газового потока, содержащего водород, оксиды углерода и водяной пар. В адиабатическом предварительном риформинге, смесь углеводородов и пара, обычно при соотношении углерода к пару в диапазоне 1–4, подается на вход при температуре в диапазоне 300–620°C на неподвижный слой гранулированного никель содержащего катализатора предварительного риформинга. Такие катализаторы обычно содержат  $\geq 40$  вес.% 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 образован путем газификации угля, биомассы или другого углеродсодержащего материала с воздухом с использованием устройства газификации. В таких процессах уголь, биомасса или другой углеродистый материал

нагреваются до высоких температур в отсутствие катализатора с образованием неочищенного синтез-газа, который часто содержит примеси серы, такие как сероводород, которые необходимо удалить. Газификация углеродсодержащего сырья для получения синтез-газа может быть достигнута с использованием известных газификаторов с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем или захваченных газом при температурах в диапазоне 900-1700°C и давлениях до 90 бар абс. Сырые потоки синтез-газа требуют дополнительной обработки, известной в данной области, для удаления нежелательной серы и других загрязнителей.

В предпочтительном способе стадия получения синтез-газа включает первичный риформинг углеводорода, в частности природного газа, в установке для риформинга с паром, получающемся на огне, для получения газового потока, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и водяной пар, и стадию вторичного риформинга, в которой газ с первичного риформинга дополнительно подвергают реформированию во вторичной установке риформинга с использованием воздуха или обогащенного кислородом воздуха для обеспечения потока синтез-газа, содержащего водород, оксиды углерода и азот.

Перед извлечением диоксида углерода сырой синтез-газ предпочтительно подвергают одной или нескольким стадиям конверсии водяного газа для получения конвертированного синтез-газа с требуемым составом газа. На стадии конверсии водяного газа часть монооксида углерода в потоке преобразуется в диоксид углерода. Может быть использован любой подходящий реактор конверсии каталитического сдвига и катализатор. Если присутствует недостаточное количество пара, то пар может быть добавлен в газовый поток до того, как он подвергнется конверсии водяного газа. Реакцию можно изобразить следующим образом



Реакцию можно проводить в одну или несколько стадий. Эта или каждая стадия может быть одинаковой или различной и может быть выбрана из высокотемпературного процесса сдвига, низкотемпературного процесса сдвига, среднетемпературного



процесса сдвига и изотермического процесса сдвига.

Катализаторы с высокотемпературным сдвигом могут быть промотированы железными катализаторами, такими как катализаторы магнетита, промотированные оксидом хрома или оксидом алюминия. Могут использоваться другие катализаторы с высокой температурой сдвига, например катализаторы на основе железа/меди/оксида цинка/оксида алюминия, катализаторы на основе оксида марганца/оксида цинка или катализаторы на основе оксида цинка/оксида алюминия. Катализаторы среднетемпературного, низкотемпературного и изотермического 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 кислотного сдвига, такие как катализаторы, содержащие сульфиды молибдена и кобальта. Такие устройства конверсии водяного газа и катализаторы являются доступными в продаже.

Для катализаторов высокотемпературного сдвига температура в конвертере сдвига может быть в диапазоне 300–360°C, для катализаторов среднетемпературного сдвига температура может быть в диапазоне 190–300°C и для катализаторов низкотемпературного сдвига температура может быть 185–270°C. Для катализаторов кислотного сдвига температура может быть в диапазоне 200–370°C. Скорость потока синтез-газа, содержащего пар, может быть такой, чтобы среднечасовая объемная скорость газа (GHSV) через слой катализатора конверсии водяного газа в реакторе могла составлять  $\geq 6000 \text{ ч}^{-1}$ . Давление может находиться в диапазоне 10–80 бар абс.

В предпочтительном варианте способа осуществления настоящего изобретения стадия конверсии водяного газа включает в себя стадии высокотемпературного сдвига или стадии среднетемпературного сдвига или стадии изотермического сдвига с или без стадии низкотемпературного сдвига.

Пар, присутствующий в конвертированном синтез-газе, может

конденсироваться путем охлаждения конвертированного газа до температуры ниже точки росы с использованием одного или нескольких теплообменников, питаемых, например, охлаждающей водой. Конденсат может быть извлечен в газожидкостном сепараторе и может подаваться в парогенераторы, которые производят пар для синтез-газа или для стадий конверсии водяного газа.

Блок удаления диоксида углерода используется для извлечения диоксида углерода из синтез-газа на стадии (b). Он расположен ниже по потоку от стадии получения синтез-газа, предпочтительно ниже по течению от стадии конверсии водяного газа и выше по течению от стадии синтеза метанола. Может использоваться любой подходящий блок удаления диоксида углерода. Подходящие устройства для удаления могут функционировать с помощью реактивной абсорбции, такой как те, которые известны как устройства amDEA™ или Benfield™, которые основаны на использовании промывок с регенерируемым амином или карбонатом калия или путем физической абсорбции на основе использования метанола, гликоля или другой жидкости при низкой температуре, такой как Rectisol™, Selexol™. Удаление диоксида углерода также может быть осуществлено с помощью адсорбции при переменном давлении (PSA) с использованием подходящих твердых адсорбирующих материалов. Блок удаления диоксида углерода, если он эксплуатируется с использованием физической абсорбции при низкой температуре, способен одновременно удалять остаточный пар в конвертированном синтез-газе путем конденсации. Такие устройства и материалы для удаления диоксида углерода являются доступными в продаже. Некоторый или весь диоксид углерода, образующийся в синтез-газе, может быть удален для получения газового потока, содержащего в основном водород и азот с низкими уровнями монооксида углерода. Диоксид углерода, удаляемый блоком удаления диоксида углерода, может быть захвачен, обработан для удаления загрязнений, таких как водород, и сохранен или использован для реакции ниже по потоку с аммиаком, полученным с образованием мочевины.

Желательно удалить воду из обедненного диоксидом синтез-

газа. Удаление воды или высушивание желательно для защиты расположенного ниже по потоку катализатора синтеза метанола, улучшения кинетики реакции синтеза метанола и для сведения к минимуму воды в сыром метанольном продукте. Удаление воды также может улучшить производительность и надежность первой стадии сжатия. Удаление воды может быть достигнуто путем охлаждения водосодержащего газа ниже точки росы с использованием одной или нескольких стадий теплообмена и прохождения результирующего потока через газожидкостный сепаратор. При необходимости можно проводить дополнительные стадии сушки, например, с осушителем.

Метанол синтезируют из обедненного диоксидом углерода газообразного синтез-газа на стадии (с). Можно использовать любую технологию производства метанола. Метанол синтезируют в блоке синтеза, который может включать в себя конвертер метанола, содержащий катализатор синтеза метанола. Этот процесс может быть на прямоточной или рециркулирующей основе, в которой непрореагировавший получаемый газ после дополнительного удаления 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 косвенными поверхностями теплообмена в контакте с реагирующим газом или путем разделения слоя катализатора и охлаждения газа между слоями путем закачки охлаждающего газа или косвенным теплообменом. Метанол может быть извлечен путем конденсации. Синтез метанола также дает воду, которую также можно подавать в блок получения формальдегида. Состав синтез-газа желательно имеет  $R_{H_2} > 2PCO + 3PCO_2$ , такое что имеется избыток водорода для реакции с оксидами углерода. Стехиометрическое соотношение R, определенное как  $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$  синтез-газа, подаваемого на катализатор синтеза метанола, предпочтительно составляет  $\geq 3$ , более предпочтительно  $\geq 4$ , наиболее предпочтительно  $\geq 5$ .

Непрореагировавший газовый поток, извлеченный из блока синтеза метанола, представляет собой отходящий газ синтеза

метанола. Он содержит азот, водород и остаточный моноксид углерода.

Поток продувочного газа можно удалить, чтобы предотвратить нежелательное наращивание инертных/нерактивных газов. Если желаемый метанол также может быть синтезирован из этого продувочного газа или из него извлекается водород для регулирования стехиометрии исходного газа или для выработки энергии.

Может использоваться любой катализатор синтеза метанола, но предпочтительно он основан на промотированном или не промотированном составе оксида меди/оксида цинка/оксида алюминия, например, имеющего содержание меди в диапазоне 50-70 вес.%. Промоторы включают в себя оксиды Mg, Cr, Mn, V, Ti, Zr, Ta, Mo, W, Si и редкоземельные элементы. В катализаторе содержание оксида цинка может находиться в диапазоне 20-90 мас.%, и одно или несколько оксидных промоторных соединений, если они присутствуют, могут содержаться в количестве 0,01-10 вес.%. Соединения магния являются предпочтительным промотором, и катализатор предпочтительно содержит магний в количестве 1-5 вес.%, выраженном как MgO. Синтез-газ можно пропускать через катализатор при температуре в диапазоне 200-320°C и при давлении в диапазоне 20-250 бар абс., предпочтительно 20-120 бар абс., более предпочтительно 30-120 бар абс. и объемной скорости в диапазоне 500-20000 ч<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, увеличивает срок службы катализатора путем уменьшения спекания активных медных центров.

В рамках настоящего способа одноступенчатый синтез метанола является достаточным. Тем не менее, если необходимо, синтез метанола может быть частью процесса множественного синтеза, где получаемый газ с удалением конденсата или без него подается в один или несколько дополнительных реакторов синтеза метанола, которые могут содержать тот же или другой катализатор синтеза метанола. Такие устройства и катализаторы для производства

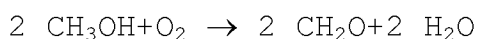
метанола являются доступными в продаже.

В то время как сырой метанол, извлеченный из стадии синтеза метанола, обычно очищают несколькими стадиями дистилляции, но поскольку в заявленном способе предпочтительно весь извлеченный метанол окисляется для получения формальдегида, то процесс очистки можно упростить. Поэтому предпочтительно, чтобы неочищенный метанол, извлеченный из стадии синтеза метанола, использовался непосредственно в блоке получения формальдегида без дальнейшей очистки. Если желательно, неочищенный метанол может быть подвергнут одной или нескольким стадиям очистки, включая одну стадию дегазации в блоке для очистки метанола до его подачи в реактор окисления. Стадию дегазации или любую стадию дистилляции можно обеспечить перегонными колоннами, нагретыми с использованием тепла, выделяемого из реактора окисления или в другом месте процесса. В частности, стадия дегазации может быть нагрета с использованием пара, генерируемого на стадии окисления. Это упрощение очистки обеспечивает значительную экономию капитальных и эксплуатационных затрат для данного процесса.

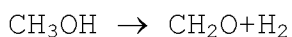
Метанол окисляется до формальдегида на стадии (d). Можно использовать любую технологию производства формальдегида с использованием воздуха в качестве окислителя. Формальдегид синтезируют в блоке получения формальдегида, который может содержать реактор окисления, содержащий катализатор окисления. Катализатор окисления может быть расположен в виде неподвижного слоя или внутри труб с внешним охлаждением, расположенных внутри реактора. Первая часть сжатого воздуха, подаваемая от одного источника воздуха, подаваемого в процесс, используется в блоке получения формальдегида. Воздух может находиться в диапазоне температур 10–50°C. Воздух и метанол могут поступать в реактор, содержащий катализатор окисления, в котором метанол окисляется. Воздух предпочтительно обеспечивается при давлении 1,1–5 бар абс., более предпочтительно 1,3–5 бар абс., например, с первой стадии сжатия воздуха, подаваемого в процесс. Количество воздуха, подаваемого к блоку получения формальдегида, составляет

относительно небольшую долю воздуха, подаваемого в общий процесс, и поэтому затраты на сжатие значительно не увеличиваются и могут быть более чем компенсированы отсутствием дополнительного оборудования для сжатия.

Получение формальдегида из метанола и кислорода может быть осуществлено в процессе, катализируемом либо серебром, либо оксидом металла, работающим, соответственно, в условиях обогащенного метанола или обедненного метанола. Следовательно, катализатор окисления может быть выбран либо из серебряного катализатора, либо из оксида металла, 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 производится в многотрубных реакторах. Как правило, реактор состоит из 10–30000 или 10–20000 трубок, заполненных катализатором в кольцевой или другой форме и охлаждаемых маслом или расплавом солей в качестве теплоносителя. Поскольку реакция сильно экзотермична ( $\Delta H = -156$  кДж/моль), изотермические условия трудно получить, и, следовательно, в реакционной зоне может образоваться горячая точка. Для того чтобы ограничить горячую точку температуры, в первой части реактора катализатор может быть разбавлен инертными кольцами. 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 молибдена и железа от 2 до 3. В большинстве случаев каталитические характеристики являются удовлетворительными; выход установки высок (88–93 или 94%), и ни молибден, ни железо не являются токсичными, что является благоприятным с учетом

аспектов охраны окружающей среды и здоровья человека.

Воздух предпочтительно используют на уровнях для поддержания содержания кислорода на входе в реактор ниже взрывоопасного предела. Поэтому исходный газ может составлять  $\leq 6,5\%$  по объему метанола для прямоточного реактора, или около 8–11% по объему метанола, предпочтительно 8–9% по объему метанола, где есть рециркуляция. Реактор окисления может работать адиабатически или изотермически, где теплота реакции может быть использована для получения пара. Температура на входе в реактор окисления обычно находится в диапазоне 80–270°C, предпочтительно 150–270°C, с каталитическими процессами на основе железа, работающими до 400°C, и процессами на основе серебра – до 650°C.

Один проход через реактор окисления может приводить к высоким выходам формальдегида или, если необходимо, можно рециркулировать непрореагировавшие газы, которые в основном состоят из азота, на вход в реактор для поддержания низкой концентрации кислорода. Из-за масштаба, требуемого в настоящем способе, эта стадия предпочтительно работает без рециркуляции окисленного газа на вход в реактор окисления, поскольку это устраняет необходимость в рециркуляционном компрессоре и, следовательно, обеспечивает дополнительную экономию.

Можно использовать абсорбционную башню для извлечения продукта формальдегида из окисленной газовой смеси либо в воду для получения водного раствора формальдегида, либо в раствор мочевины для получения концентрата мочевины-формальдегида (UFC). Абсорбционная башня может содержать набор насадки, тарелок и других устройств для содействия поглощению, а охлаждающую воду можно использовать 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, используются для стабилизации мочевины. Блок получения формальдегида может быть использован для получения водного раствора формальдегида (формалина) или концентрата мочевины-формальдегида (UFC). Концентрат формальдегида-мочевины, который

может быть использован, обычно включает смесь около 60 вес.% формальдегида, около 25 вес.% мочевины и остаток около 15 вес.% воды. Такой продукт может быть назван «UFC85». Также могут использоваться другие продукты UFC. Могут также производиться и другие формальдегидные продукты. Излишки продуктов формальдегида могут быть проданы.

Блок получения формальдегида образует отходящий газ, который может поступать в установку для очистки отходящего газа, такую как система контроля выбросов (ECS), и выбрасываться в атмосферу. Система контроля выбросов может содержать каталитическую камеру сторания, в которой происходит реакция любого монооксида углерода, метанола, формальдегида и диметилового эфира в отходящем газе с кислородом. Газ, выпускаемый из ECS, то есть выходящий поток из ECS, содержит диоксид углерода, пар и азот и поэтому может быть рециркулирован, предпочтительно после подходящего сжатия, на одну или несколько стадий процесса. Таким образом, выходящий поток ECS может быть передан на стадию удаления диоксида углерода, где пар и диоксид углерода могут быть извлечены, чтобы обеспечить дополнительный азот в синтез-газе. В качестве альтернативы выходящий поток ECS может поставляться на этап синтеза метанола, где диоксид углерода может реагировать с водородом в синтез-газе для производства дополнительного метанола. Кроме того, выходящий поток ECS может подаваться в блок получения мочевины, чтобы поставлять диоксид углерода для производства дополнительной мочевины.

В другом варианте способа осуществления настоящего изобретения устройство для обработки отходящего газа содержит газожидкостный сепаратор, который отделяет богатый азотом отходящий газ от жидкого метанола, который может быть рециркулирован в реактор окисления непосредственно или после одной или нескольких стадий очистки. Богатый азотом газ, разделенный в сепараторе, может быть сжат и передан на стадию синтеза аммиака.

В альтернативном варианте формальдегидный отходящий газ может быть рециркулирован непосредственно в процесс, то есть



блок обработки отходящего газа может быть опущен. В одном варианте способа осуществления отходящий газ формальдегида рециркулируют непосредственно в блок генерации синтез-газа в качестве топливного газа, так что органические загрязняющие вещества, присутствующие в отходящем газе, могут сжигаться для выработки энергии. Отходящий газ формальдегида может, например, рециркулироваться непосредственно в поток топливного газа первичной установки риформинга или может подаваться в печь для выработки пара. Таким образом, не требуется ECS или установка для очистки отходящего газа, что обеспечивает значительную экономию. Альтернативно, отходящий газ может быть объединен с углеводородным сырьем, подаваемым в блок генерации синтез-газа.

Альтернативно, формальдегидный отходящий газ может быть рециркулирован непосредственно на стадию удаления диоксида углерода, так что углекислый газ и водяной пар, присутствующие в отходящем газе, могут быть захвачены. Органические загрязнители, такие как метанол, формальдегид и диметиловый эфир могут также быть захвачены, например, с помощью блока PSA.

Кроме того формальдегидный отходящий газ может быть рециркулирован непосредственно на этап 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 этом цикле рециркуляции. Азот также восстанавливается без необходимости использования каталитического сжигания или интенсивной подачи давления.

Формальдегидный отходящий газ может быть переработан непосредственно благодаря одной, двух или более из этих альтернатив.

Блок получения формальдегида может также производить водный поток отходов, например, конденсат, извлеченный 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 способа осуществления настоящего изобретения

технологический конденсат рециркулируют на стадию генерации синтез-газа, где он используется для получения пара для использования в паровом риформинге. Пар может быть сформирован в обычном котле и добавлен к углеводородному сырьевому материалу или может предпочтительно генерироваться в сатураторе, к которому подают водный выходящий поток и углеводород.

На стадии метанирования (e) остаточный монооксид углерода и диоксид углерода в потоке отходящего газа синтеза метанола превращаются в метан в конвертере для превращения оксидов углерода в метан. Может использоваться любой подходящий механизм для конвертера для превращения оксидов углерода в метан. Таким образом, конвертер для превращения оксидов углерода в метан может работать адиабатически или изотермически. Может использоваться один или несколько конвертеров для превращения оксидов углерода в метан. Может использоваться катализатор метанирования на основе никеля. Например, при одной стадии метанирования газ со стадии синтеза метанола может подаваться при температуре на входе в диапазоне 200–400°C в неподвижный слой гранулированного никель-содержащего катализатора метанирования. Такие катализаторы обычно представляют собой гранулированные составы, содержащие 20–40 вес.% никеля. Такой аппарат метанирования и катализаторы являются доступными в продаже. Давление для метанирования может быть в диапазоне 10–80 бар абс. или выше до 250 бар абс. Пар образуется как побочный продукт метанирования. Пар желательно удалять обычными способами, такими как охлаждение и отделение конденсата. Поток газа для синтеза аммиака может быть извлечен на стадии метанирования и сушки. Такой аппарат метанирования и катализаторы являются доступными в продаже.

Поток метанированного газа может подаваться в блок получения аммиака в качестве синтез-газа аммиака. Однако молярное отношение водород/азот потока метанированного газа может быть необходимо отрегулировать, например, путем добавления азота из подходящего источника, для получения синтез-газа аммиака. Корректировка молярного соотношения водород/азот

заключается в обеспечении эффективной реакции синтеза аммиака. Азот может поставляться из любого источника, например из блока разделения воздуха (ASU). Регулирование может быть выполнено путем прямого добавления азота в поток метанизованного газа. Затем скорректированную газовую смесь можно передать в блок синтеза аммиака в качестве синтез-газа аммиака.

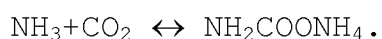
Аммиак синтезируют на стадии (f). Синтез-газ для производства аммиака может быть сжат до давления синтеза аммиака и передан в блок получения аммиака. Блок получения аммиака содержит аммиачный конвертер, содержащий катализатор синтеза аммиака. Азот и водород реагируют вместе над катализатором для образования продукта аммиака. Катализаторы синтеза аммиака, как правило, основаны на железе, но могут использоваться другие катализаторы синтеза аммиака. Реактор может работать адиабатически или может работать изотермически. Каталитические слои могут быть осевыми и/или радиальными, и один или несколько слоев могут быть предусмотрены в одном конвертерном сосуде. Конверсия над катализатором, как правило, неполна и поэтому синтез-газ обычно пропускают в контур, содержащий частично прореагировавшую газовую смесь, извлеченную из аммиачного конвертера, и полученную смесь подают на катализатор. Смесь синтез-газа, подаваемая в контур, может иметь соотношение водород/азот 2,2-3,2. В блоке получения аммиака смесь водорода/азота может проходить 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, желателно 350-520°C.

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

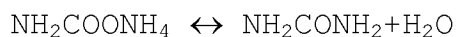
Сжатие синтез-газа предпочтительно осуществляют в несколько стадий, причем первая и вторая стадии выполняются перед синтезом метанола для достижения давления, например, 50-100 бар, предпочтительно 80-100 бар, и третья стадия после метанирования для достижения более высокого давления, например, 150-250 бар,

перед синтезом аммиака. Таким образом, метанольный синтез может быть полезен между второй и третьей стадиями сжатия, с конвертером для превращения оксидов углерода в метан, расположенным после синтеза метанола и перед третьей стадией сжатия. Альтернативно, синтез метанола может быть полезно осуществлен выше по потоку, до начала первой стадии сжатия.

Мочевину получают на стадии (g) путем взаимодействия аммиака со стадии (f) с диоксидом углерода, извлеченным из стадии (d). Обычно для получения мочевины будет использоваться только часть аммиака, полученного на стадии (f), которая ограничена количеством диоксида углерода, извлеченного на стадии (b). Избыток аммиака может быть извлечен и использован для производства азотной кислоты, аммиачной селитры или продуктов аммиака для продажи. Можно использовать любую технологию производства мочевины. К примеру, аммиак и диоксид углерода могут быть объединены в первом реакторе при 140–200°C и 120–220 бар абс., чтобы сформировать карбамат аммония следующим образом:



Карбамат аммония затем дегидратируют в другом реакторе с образованием мочевины;



Высокое давление способствует образованию карбамата аммония, а высокая температура способствует обезвоживанию, поэтому полученная смесь содержит все вышеуказанные 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 из дегидратации, что при рециркуляции подавляет равновесие, и поэтому система может работать с избытком аммиака для минимизации этой рециркуляции. Разложение и последующая рециркуляция могут проводиться на одной или нескольких последовательных стадиях при уменьшении давления для минимизации предельной концентрации карбамата аммония, растворенного в растворе мочевины. В альтернативном технологическом устройстве используется свежий газ диоксида углерода для отбора

непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода от карбамата аммония и раствора мочевины при том же давлении, что и в реакторе. Далее непрореагировавший материал рециркулируют из стадий более низкого давления в виде раствора карбамата аммония. Такой аппарат для производства мочевины является доступным в продаже.

Стабилизированную формальдегидом мочевины получают на стадии (h) путем смешивания мочевины, полученной на стадии (g), и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида на стадии (d). Стабилизатором может быть любой стабилизатор на основе формальдегида; включая водный формальдегид и водный концентрат мочевины-формальдегида. Водный формальдегид и концентрат мочевины-формальдегида 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 мочевины до ее преобразования в виде частиц или гранул. Это уменьшает тенденцию мочевины к поглощению влаги и увеличивает твердость поверхности твердых частиц, предотвращая как спекание (склеивание соседних частиц), так и пыление (истирание соседних частиц). Это поддерживает свободную текучесть продукта; предотвращает потерю материала при пылении и повышает стабильность при длительном хранении. Если мочевины доступна, то предпочтительнее использовать раствор мочевины-формальдегида, в качестве стабильного раствора с более высокой концентрацией формальдегида, который может быть произведен, что минимизирует количество воды, добавляемый к расплавленной мочевины. Такой аппарат для производства стабилизированной мочевины является доступным в продаже.

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

Фигура 1 - это схематическое представление процесса согласно первому аспекту настоящего изобретения;

Фигура 2 - это схематическое представление процесса согласно второму аспекту настоящего изобретения;

Фигура 3 - это схематическое представление процесса согласно третьему аспекту настоящего изобретения;

Фигура 4 - это схематическое представление процесса согласно четвертому аспекту настоящего изобретения.

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, предохранительные клапаны, регулирующие клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, накопительные емкости, баки для хранения и тому подобное могут потребоваться на коммерческой установке. Обеспечение таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует обычной практике химического машиностроения.

На фигуре 1 поток природного газа 10, пара 16 и первый участок 14 воздушного потока 12 подают в блок генерации синтез-газа 18, содержащий первичную установку риформинга, вторичную установку риформинга и блок конверсии водяного газа, содержащий конвертеры высокотемпературного и низкотемпературного сдвига. Природный газ первично реформируют с помощью пара в нагретых снаружи заполненных катализатором трубах, и первично реформированный газ, подвергается вторичному риформингу во вторичной установке риформинга с воздухом, для получения исходного синтез-газа, содержащего азот, водород, диоксид углерода, монооксид углерода и водяной пар. Соотношение пара к монооксиду углерода в исходном синтез-газе может быть скорректировано путем добавления пара, если необходимо, и газа, подвергнутого высокотемпературному сдвигу и низкотемпературному сдвигу в конвертерах сдвига, содержащих катализаторы с высоким и низким температурным сдвигом, для получения конвертированной смеси синтез-газа 22, в которой содержание водорода и диоксида углерода увеличено, а содержание пара и монооксида углерода уменьшено. Пар 20, образующийся при охлаждении вторичных и конвертированных газовых потоков, может быть экспортирован из блока генерации синтез-газа 18. Конвертированный синтез-газ 22 подается в блок 24 удаления диоксида углерода, работающий с

помощью реактивной абсорбции. Поток воды и диоксида углерода извлекается из блока разделения 24 по линии 26 для дальнейшего использования. Обедненный диоксидом углерода синтез-газ 28, содержащий водород, монооксид углерода и азот, выходит из блока удаления диоксида углерода 24 в блок синтеза метанола 30, содержащий метанольный конвертер, включающий в себя слой катализатора синтеза метанола. Если необходимо, выше по потоку перед блоком 30 синтеза метанола, пар в конвертированном газе может быть удален путем охлаждения и отделения конденсата. Метанол синтезируют в конвертере на прямоточной основе и отделяют от газовой смеси продукта и извлекают из блока 30 синтеза метанола по линии 32 и подают в блок получения формальдегида 34, содержащий реактор окисления, включающий в себя катализатор окисления. Вторая часть 36 источника воздуха 12 подается вместе с метанолом в реактор окисления, где они реагируют с образованием 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 отходящий газ формальдегида 42. Другие подаваемые потоки в блок получения формальдегида могут включать в себя воду для питания котла, технологическую воду и каустик (не показаны). Формальдегид извлекают в абсорбционной колонне, которая может быть снабжена мочевиной по линии 67, так что либо поток водного формальдегида, либо концентрат мочевины-формальдегида (UFC) 44 может быть извлечен из блока получения формальдегида 34 для дальнейшего использования. Поток отходящего газа синтеза метанола 46, содержащий водород, азот и непрореагировавший монооксид углерода, извлеченный из блока синтеза метанола 30, подают в блок метанирования 48, содержащий реактор метанирования, включающий в себя слой катализатора метанирования. Оксиды углерода, остающиеся в отходящем газе 46, превращаются в метан и воду в реакторе метанирования. Вода извлекается из блока метанирования 48 по линии 50. Метанированный отходящий газ представляет собой синтез-газ аммиака, содержащий, по существу, азот, и водород, и метан. Синтез-газ аммиака проходит из блока

метанирования 48 по линии 52 в блок синтеза аммиака 54, содержащий аммиачный конвертер, включающий в себя один или несколько слоев катализатора синтеза аммиака. Аммиачный конвертер работает в контуре, причем 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 виде топлива и/или подают на первичные и/или вторичные установки риформинга. Поток отходящего газа 62 также извлекается из блока синтеза аммиака 54. Часть 58 аммиака отделяется от потока продукта 56. Оставшийся аммиак проходит в блок 64 синтеза мочевины, где его подвергают взаимодействию с очищенным потоком диоксида углерода, обеспечиваемым потоком 26, для получения потока мочевины и воды. Вода извлекается из блока синтеза мочевины 64 по линии 66. Поток мочевины проходит по линии 68 в блок стабилизации 70, содержащий стабилизирующий сосуд, где поток обрабатывают водным формальдегидом или концентратом мочевины-формальдегида, обеспечиваемым линией 44, с образованием стабилизированного формальдегидом продукта мочевины. Стабилизированный формальдегидом продукт мочевины извлекают из блока стабилизации 70 по линии 72.

На фиг. 2 представлены те же блоки генерации синтез-газа, удаления диоксида углерода, синтеза метанола, метанизации, синтеза аммиака, синтеза и стабилизации мочевины 18, 24, 30, 48, 54, 64 и 70, как показано на фиг. 1. В этом варианте способа осуществления настоящего изобретения поток метанола 32 пропускают через блок очистки метанола 80, где его подвергают стадии перегонки нагретым потоком пара 40, извлеченным из блока получения формальдегида 34. Очищенный метанол подают из блока очистки 80 по линии 82 в блок получения формальдегида 34, где он окисляется для получения формальдегида. Поток побочных продуктов извлекают из установки очистки метанола 80 по линии 88. Кроме того, поток отходящего газа 42 из блока получения формальдегида 34 подается в блок газо-жидкостного сепаратора 84, где



непрореагировавший метанол извлекается из потока газа, богатого азотом. Непрореагировавший метанол подают из блока сепаратора 84 в блок очистки метанола 80 по линии 86. Если необходимо, поток газа, богатого азотом, может быть сжат и передан в блок синтеза аммиака 54 (как показано пунктирной линией 90).

На фиг. 3 представлены те же блоки генерации синтез-газа, удаления диоксида углерода, синтеза метанола, метанизации, синтеза аммиака, синтеза и стабилизации мочевины 18, 24, 30, 48, 54, 64 и 70, как показано на фиг. 1. В этом варианте способа осуществления настоящего изобретения поток отходящего газа 42 из блока получения формальдегида 34 подается в систему управления выбросами (ECS) 100, содержащую каталитическую камеру сгорания, в которой органические компоненты отходящего газа преобразуются в диоксид углерода и пар. Смесь сожженного газа (выходящий поток из ECS), который содержит азот, диоксид углерода и пар, может быть соответствующим образом сжата и рециркулирована из системы управления выбросами 100 в процесс. В одном варианте способа осуществления настоящего изобретения смесь сожженного газа из блока ECS 100 поступает по линии 102 в блок синтеза метанола 30, где диоксид углерода может реагировать с водородом в синтез-газе для создания дополнительного метанола. Альтернативно или дополнительно, смесь сожженного газа может быть подана по линии 106 в блок удаления диоксида углерода 24, где пар и диоксид углерода удаляются для обеспечения дополнительного азота в синтез-газе. Альтернативно или дополнительно смесь сожженного газа может быть подана по линии 104 в блок получения мочевины 64, где диоксид углерода подвергают взаимодействию с получением дополнительной мочевины.

На фиг. 4 представлены те же блоки генерации синтез-газа, удаления диоксида углерода, синтеза метанола, метанизации, синтеза аммиака, синтеза и стабилизации мочевины 18, 24, 30, 48, 54, 64 и 70, как показано на фиг. 1. В этом варианте способа осуществления настоящего изобретения поток отходящего газа 42 из блока получения формальдегида 34 возвращается в процесс непосредственно, без обработки в ECS или в других очистных блоках для удаления отходящих газов. В одном варианте способа





CH <sub>3</sub> OH	0,04						0,24	0,51	<0,01
CH <sub>2</sub> O					0,04	0,04	82,56	0,02	1,10
CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>					99,78	99,78	17,20		98,89
Сухой поток кмоль/ час	1034 5,0	10274 ,6	4921, 9	2003, 0	2086, 1	4,9	28,1	66,4	2104, 6
H <sub>2</sub> O кмоль/ час	1,5	31,5		209,9	293,2	15,9	9,5	1,9	14,0
Общий поток кмоль/ час	1034 6,5	10306 ,1	4921, 9	2212, 9	2379, 3	20,8	37,6	68,3	2118, 7
Темпер атура °C	6	330	22		133	45	30	30	95
Давлен ие бар абс.	90,0	182,0	17,3	1,3	0,9	5,0	4,0	2,5	1,0

**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 генерации синтез-газа; (b) извлечения диоксида углерода из синтез-газа с образованием обедненного диоксидом углерода синтез-газа; (с) синтеза метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа в блоке синтеза метанола и извлечение метанола и отходящего газа для синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид углерода; (d) подвергая, по меньшей мере, часть извлеченного метанола окислению воздухом в блоке получения формальдегида; (e) подачи отходящего синтез-газа метанола на метанирование в метанационном реакторе, содержащем катализатор метанирования, с образованием синтез-газа аммиака; (f) синтеза аммиака из синтез-газа аммиака в блоке получения аммиака и извлечение аммиака; (g) взаимодействия части аммиака и, по меньшей мере, части извлеченного потока диоксида углерода в блоке получения мочевины с образованием потока мочевины; и (h) стабилизации мочевины путем смешивания потока мочевины и стабилизатора, полученного с использованием формальдегида, извлеченного из блока получения формальдегида, где источник воздуха сжимают и разделяют на первую и вторую части, причем первая часть подается в блок получения формальдегида для окисления метанола, а вторая часть дополнительно сжимается и подается в блок генерации синтез-газа.

2. Способ по п.1, где синтез-газ образуется в блоке получения синтез-газа, содержащем стадию генерации синтез-газа и стадию конверсии водяного газа.

3. Способ по п.2, где стадия генерирования синтез-газа основана на паровом риформинге углеводорода, такого как природный газ, лигроин или отходящий газ нефтеперерабатывающего завода; или на газификации углеродсодержащего сырья, такого как уголь или биомасса.

4. Способ по пп.2 или 3, где стадия генерации синтез-газа осуществляется путем адиабатического предварительного риформинга и/или первичного риформинга в обогреваемой огнем или газом

паровой установке риформинга и вторичного или автотермического риформинга с воздухом или с воздухом, обогащенным кислородом.

5. Способ по любому из пп. 2-4, где стадия конверсии водяного газа включает одну или несколько стадий высокотемпературного сдвига, низкотемпературного сдвига, среднетемпературного сдвига, изотермического сдвига и кислотного сдвига.

6. Способ по любому из пп. 1-5, где удаление диоксида углерода осуществляют с использованием абсорбции или адсорбции.

7. Способ по любому из пп. 1-6, где синтез метанола осуществляется на прямоточной или рециркулирующей основе, в которой непрореагировавшие газы после удаления конденсата возвращаются в контур конвертера метанола.

8. Способ по любому из пп. 1-7, где синтез метанола осуществляется в одну стадию при температуре на входе в диапазоне 200-320°C, предпочтительно 200-270°C.

9. Способ по любому из пп. 1-8, где сырой метанол, извлеченный со стадии синтеза метанола, подают без очистки в реактор окисления в блок получения формальдегида.

10. Способ по любому из пп. 1-9, где блок получения формальдегида содержит реактор окисления, включает в себя слой катализатора окисления и работает с или без рециркуляции непрореагировавших газов на вход в реактор окисления.

11. Способ по любому из пп. 1-10, где блок получения формальдегида образует отходящий газ формальдегида, который рециркулируется в процесс, либо непосредственно, либо после одной или нескольких стадий обработки отходящего газа в блоке для очистки отходящего газа.

12. Способ по п. 11, в котором блок обработки отходящего газа содержит газожидкостной сепаратор, который отделяет богатый азотом отходящий газ от жидкого метанола.

13. Способ по п. 11, где отходящий газ формальдегида рециркулируют непосредственно без обработки на стадию синтеза метанола или опосредованно после того как он сперва прошел через систему управления выбросами, содержащую каталитическую камеру

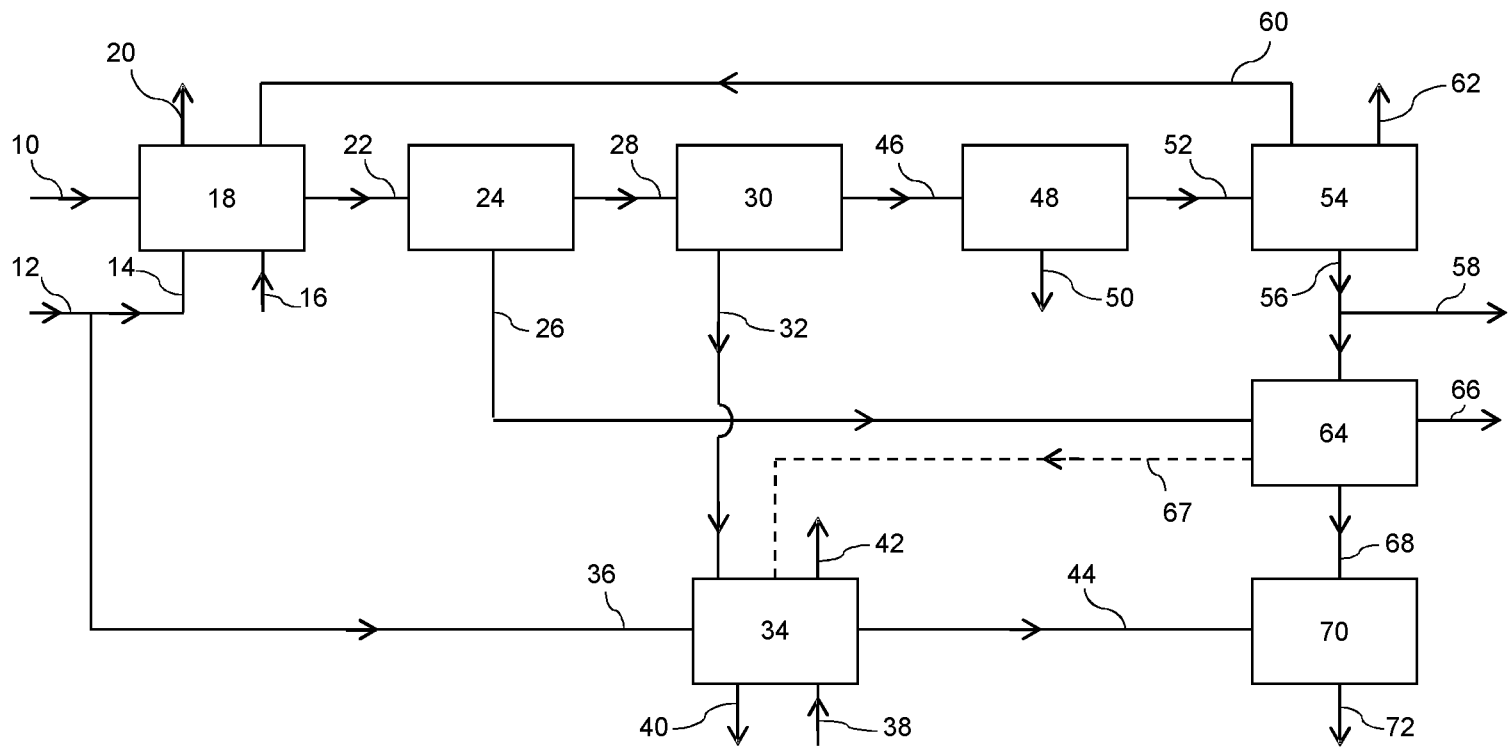
сгорания для преобразования потока отходящего газа в углекислый газ, азот и пар.

14. Способ по п. 11, где отходящий газ формальдегида рециркулируют непосредственно без обработки на стадию удаления диоксида углерода или опосредованно, после того как он сперва прошел через систему управления выбросами, содержащую каталитическую камеру сгорания для преобразования потока отходящего газа в диоксид углерода, азот и пар.

15. Способ по п. 11, где отходящий газ формальдегида рециркулируют после того, как он сперва прошел через систему управления выбросами, содержащую каталитическую камеру сгорания, для преобразования потока отходящего газа в углекислый газ, азот и пар, на стадию синтеза мочевины.

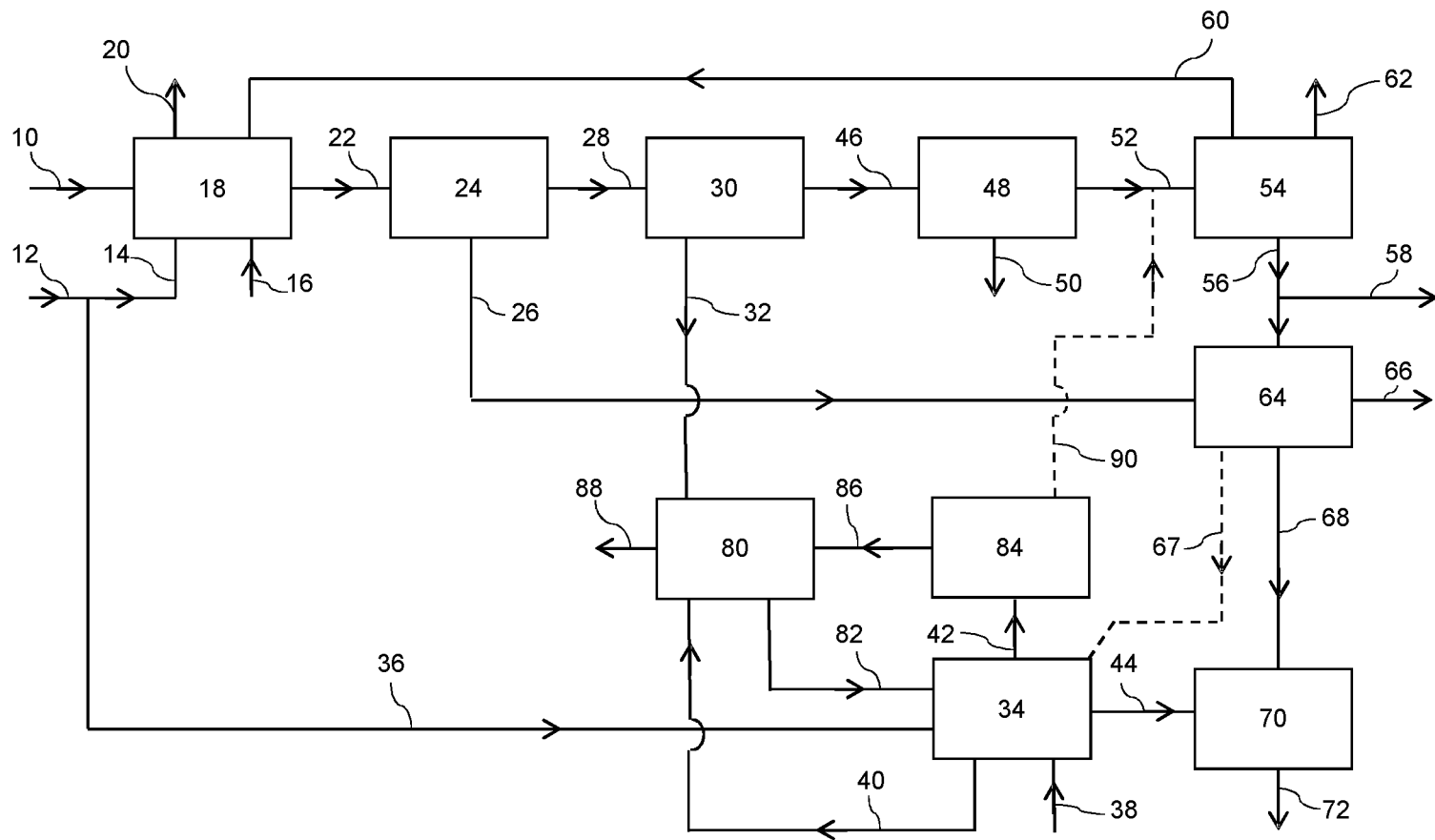
16. Способ по п.11, где отходящий газ формальдегида рециркулируют непосредственно в блок генерации синтез-газа в качестве компонента топливного газа.

По доверенности

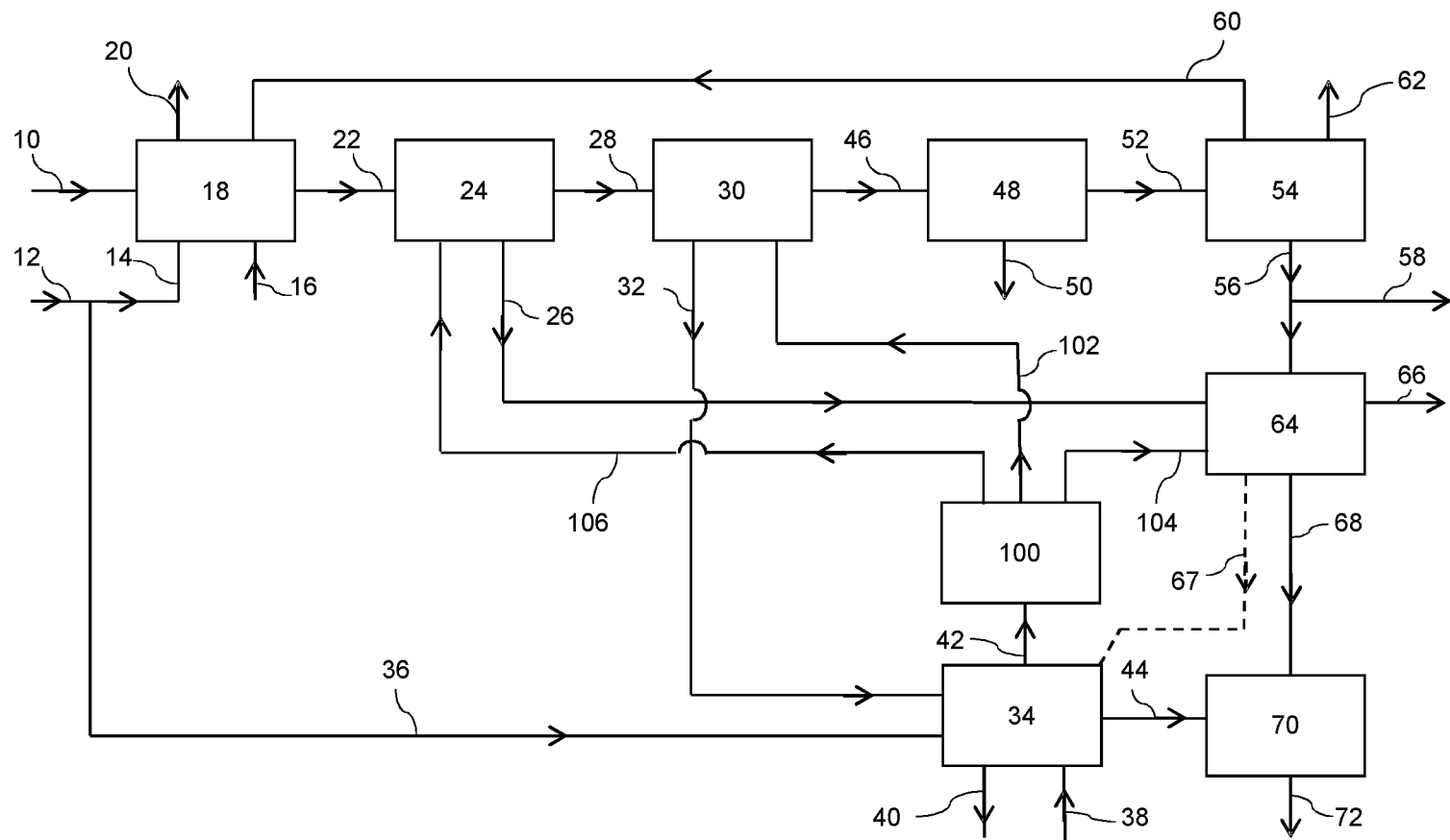


ФИГ. 1

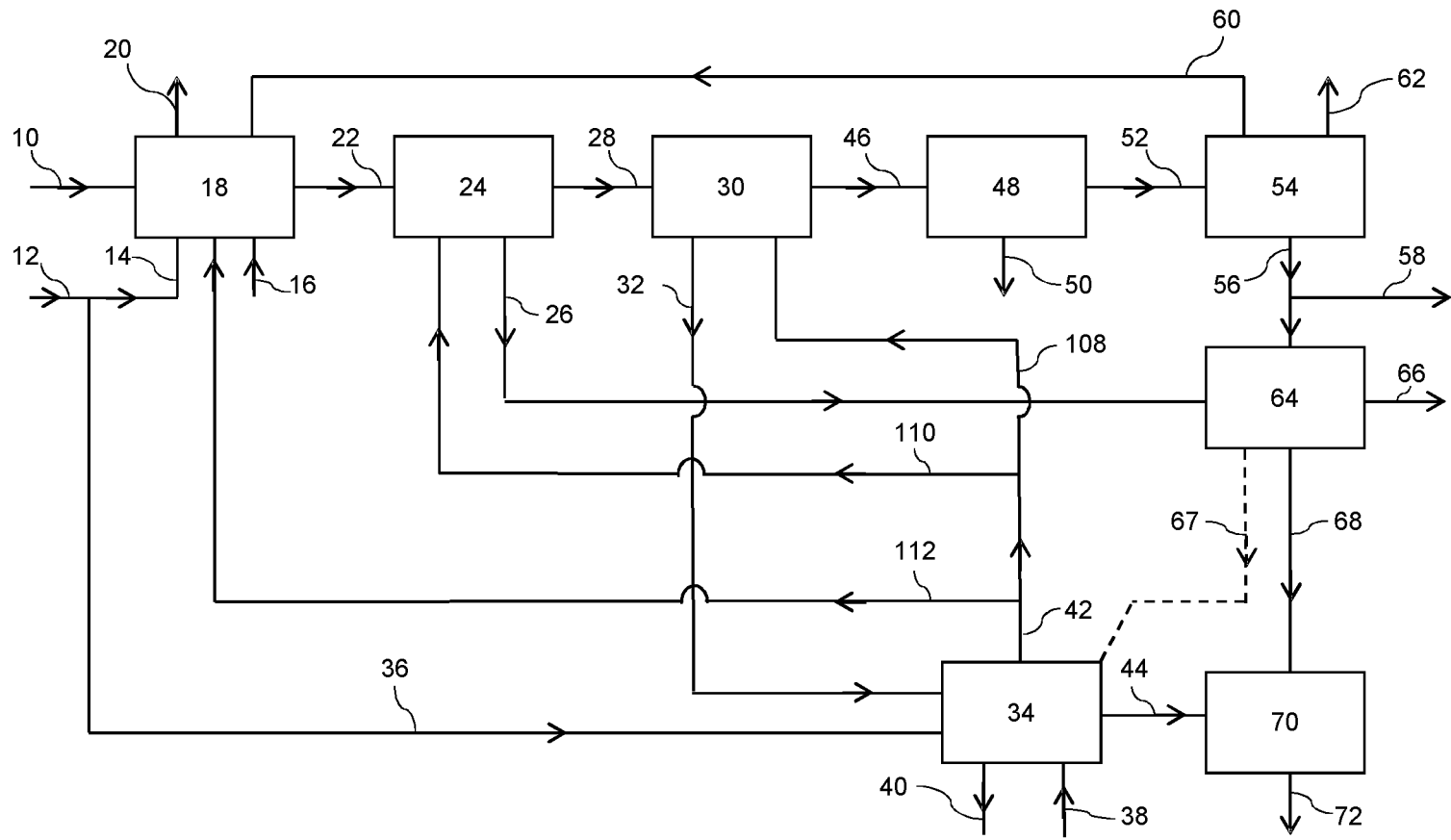




ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4