

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034603**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

- | | |
|--|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.25</p> <p>(21) Номер заявки
201791871</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2015.12.18</p> | <p>(51) Int. Cl. <i>C07C 45/38</i> (2006.01)
<i>C07C 47/04</i> (2006.01)
<i>C07C 273/04</i> (2006.01)
<i>C01B 3/02</i> (2006.01)
<i>C01C 1/04</i> (2006.01)
<i>C07C 29/151</i> (2006.01)
<i>C07C 273/14</i> (2006.01)</p> |
|--|--|

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 1502894.7</p> <p>(32) 2015.02.20</p> <p>(33) GB</p> <p>(43) 2017.12.29</p> <p>(86) PCT/GB2015/054082</p> <p>(87) WO 2016/132091 2016.08.25</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)</p> <p>(72) Изобретатель:
Эрландссон Ола, Магнуссон Андреас
(SE), Пэч Джон Дэвид, Шелдон Дэниел
(GB)</p> <p>(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)</p> | <p>(56) FR-A1-2903688
GB-A-1339926
GB-A-1245593
WO-A1-2004096758
WO-A1-2013102589
"Boosting profitability for urea producers
6 th GPCA Fertilizer Convention Integration
of urea-formaldehyde production", 16 September
2015 (2015-09-16), pages 1-18, XP55252601,
Dubai Retrieved from the Internet: URL:http://gpcafertilizers.com/2015/wp-content/uploads/2015/10/Haldor-Topsoe-David-James-Bray.pdf [retrieved on 2016-02-23] page 5 - page 6</p> |
|--|--|

(57) Описан способ получения формальдегида, включающий: (a) окисление метанола воздухом на установке получения формальдегида, получая в результате формальдегидсодержащий поток; (b) разделение указанного формальдегидсодержащего потока на продуктовый поток формальдегида и поток формальдегидного сбросного газа; причем поток сбросного газа, необязательно после обработки на установке очистки сбросного газа, проводится на одну или более следующих стадий: (i) получение синтез-газа, (ii) удаление диоксида углерода, (iii) синтез метанола или (iv) синтез мочевины.

B1

034603

**034603
B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения формальдегида. Более конкретно, оно относится к способу получения формальдегида, который может быть интегрирован в технологическую схему получения формальдегидсодержащих продуктов, таких, например, как мочевины, стабилизированная формальдегидом, в процессе, включающем совместное производство метанола и аммиака.

Мочевина широко применяется в качестве удобрения и в промышленном химическом производстве. Ее обычно получают по реакции аммиака с диоксидом углерода с образованием твердого продукта, который часто формируют путем зернения или гранулирования. Формальдегид или мочевиноформальдегидный концентрат (UFC) часто применяют для стабилизации мочевины перед или во время процесса формования. UFC используют также в качестве сырья для производства мочевиноформальдегидных смол.

Формальдегид получают окислением или дегидрированием метанола. Существуют возможности обеспечить комплексный процесс, в котором получение формальдегида интегрировано в технологическую схему, включающую получение одного или более формальдегидсодержащих предшественников или продуктов, что ведет к более эффективному использованию энергии и/или сырья.

Однако потребность в формальдегиде для стабилизации мочевины с единственного производственного объекта невелика, и с точки зрения экономики специализированные мощности по производству формальдегида для этих целей не целесообразны. Из-за малого масштаба потребностей формальдегид обычно производят на отдельном специализированном оборудовании для производства формальдегида и переводят на оборудование по производству аммиака/мочевины, где и хранят. Поэтому интегрированный мочевиноформальдегидный процесс со специализированной установкой получения формальдегида, основанный на способе совместного получения метанола и аммиака, который повышает производительность по аммиаку и не снижает производство мочевины, потенциально может обеспечить эффективную экономию по сравнению с обычным процессом.

Таким образом, изобретение предлагает способ получения формальдегида, включающий: (a) окисление метанола воздухом на установке получения формальдегида, производя тем самым поток, содержащий формальдегид; (b) разделение указанного формальдегидсодержащего потока на продуктовый поток формальдегида и поток формальдегидного сбросного газа; причем поток сбросного газа, необязательно после обработки на установке очистки сбросного газа, проводят на одну или несколько следующих стадий: (i) получение синтез-газа, (ii) удаление диоксида углерода, (iii) синтез метанола или (iv) синтез мочевины.

В одном варианте осуществления изобретение предлагает способ получения мочевины, стабилизированной формальдегидом, включающий: (a) окисление метанола воздухом на установке получения формальдегида, получая формальдегидсодержащий поток; (b) разделение указанного формальдегидсодержащего потока на продуктовый поток формальдегида и поток формальдегидного сбросного газа; (c) синтез мочевины на установке получения мочевины и (d) стабилизация мочевины путем смешения мочевины и стабилизатора, приготовленного с использованием формальдегида, отобранного из указанного продуктового потока формальдегида, причем поток формальдегидного сбросного газа, необязательно после обработки на установке очистки сбросного газа, проводят на одну или более стадий: (i) получение синтез-газа, (ii) удаление диоксида углерода, (iii) синтез метанола или (iv) синтез мочевины, применяемых в производстве мочевины или формальдегида.

В последние примерно 50 лет было разработано много технологических способов совместного получения аммиака и метанола, но они обычно были сфокусированы на получении больших количеств обоих материалов как товарных продуктов. Примеры таких способов описаны, например, в документах US 6106793, US 6333014, US 7521483, US 8247463, US 8303923 и WO 2013/102589. Однако ни один из этих способов не включает специализированную установку получения формальдегида с рециркуляцией сбросного газа, как заявлено в настоящем изобретении. Поскольку в настоящем изобретении предусматривается повторное использование сбросного газа с установки получения формальдегида, возможен значительный выигрыш от снижения капитальных и эксплуатационных расходов, в частности, когда поток сбросного газа напрямую возвращают в процесс.

В традиционном способе получения формальдегида установка получения формальдегида содержит формальдегидный реактор, в котором окисляют метанол, чтобы получить формальдегид, и установку разделения, в которой полученный формальдегид отделяют от формальдегидного сбросного газа. Формальдегидный сбросный газ, отделенный от продуктового потока формальдегида, может содержать азот, кислород, монооксид углерода, воду и органические вещества, включая метанол, формальдегид и диметиловый эфир. В типичном процессе получения формальдегида поток формальдегидного сбросного газа можно вернуть в формальдегидный реактор, а часть выпустить в атмосферу, обычно после обработки на установке очистки сбросного газа, такой как система контроля выбросов (ECS). ECS может включать неселективное окисление органических соединений в потоке формальдегидного сбросного газа, чтобы удалить их из газа до выпуска в атмосферу. Этим способом обычно необходимо обрабатывать по меньшей мере часть формальдегидного сбросного газа, так как возвращаемый газ содержит метанол, и необходимо предотвратить риск взрыва при смешении с воздухом; поэтому невозможно вернуть весь сбросный газ в формальдегидный реактор. При строительстве завода по производству формальдегида основ-

ные капитальные затраты идут на систему ECS, она требует эксплуатационно-технического сопровождения, что повышает затраты на установку получения формальдегида. Преимуществом способа по настоящему изобретению является то, что формальдегидный сбросный поток не нужно обрабатывать в ECS.

Способ может включать стадию получения синтез-газа на установке получения синтез-газа и конверсию синтез-газа в метанол для применения на стадии (а) способа. Синтез-газ может применяться также для получения аммиака, в частности для получения мочевины с использованием диоксида углерода, извлеченного из синтез-газа.

Синтез-газ предпочтительно содержит водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и пар. Синтез-газ можно получать любыми подходящими способами. Получение синтез-газа может быть основано на паровом риформинге углеводородов, таких как природный газ, нефтяной газ или отходящий газ нефтеперерабатывающих заводов, или на газификации углеродосодержащего сырья, такого как уголь или биомасса. Предпочтительно стадия получения синтез-газа включает паровой риформинг углеводорода. Этого можно достичь путем первичного риформинга углеводорода паром в обогреваемых снаружи трубах, заполненных катализатором, или в реакторе парового риформинга с огневым или газовым обогревом и, если содержание метана в газе первичного риформинга высоко, путем вторичного риформинга газовой смеси с первичного риформинга в реакторе вторичного риформинга, частично сжигая эту смесь кислородсодержащим газом и затем проводя газовую смесь продуктов неполного сгорания через слой катализатора парового риформинга. Кислородсодержащий газ может представлять собой воздух, кислород или воздух, обогащенный кислородом. Поток формальдегидного сбросного газа с установки получения формальдегида можно использовать на установке получения синтез-газа в качестве сырья или, альтернативно, как топливо для нагрева реактора риформинга.

Хотя вторичный риформинг воздухом или обогащенным кислородом воздухом обеспечивает наличие полезного азота в реакционном потоке, синтез-газ можно получать первичным паровым риформингом или автотермическим риформингом углеводородного сырья при использовании только кислорода, а азот предоставлять из другого источника, такого как установка разделения воздуха (ASU).

Катализатор первичного риформинга типично содержит никель на уровне порядка 5-30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, такие как оксид α -алюминия, алюминат магния или алюминат кальция. При желании в разных частях труб можно использовать катализаторы с разным содержанием никеля, например катализаторы с содержанием никеля в диапазоне 5-15 вес.% или 30-85 вес.% можно с успехом использовать на впускных или выпускных участках труб. Альтернативно можно использовать структурированные катализаторы, причем никелевый катализатор или катализатор на основе драгоценных металлов может быть выполнен как слой покрытия на формованной металлической или керамической структуре, или катализаторы могут быть размещены в множестве емкостей, расположенных внутри труб. Реакции парового риформинга протекают в трубах на катализаторе парового риформинга при температурах выше 350°C, причем технологические жидкости и газы типично выходят с процесса при температурах в диапазоне 650-950°C. Теплообменная среда, текущая снаружи вокруг труб, может иметь температуру в диапазоне 900-1300°C. Абсолютное давление может находиться в диапазоне 10-80 бар. В реакторе вторичного риформинга газ первичного риформинга частично сжигают в горелочном устройстве, обычно установленном вблизи верха реактора риформинга. Частично сгоревший риформинг-газ проводят затем в адиабатических условиях через слой катализатора парового риформинга, находящийся ниже горелочного устройства, чтобы привести состав газа к равновесному. Тепло для эндотермической реакции парового риформинга подается через горячий, частично сгоревший риформинг-газ. Так как частично сгоревший риформинг-газ контактирует с катализатором парового риформинга, он охлаждается в результате эндотермической реакции парового риформинга до температур в диапазоне 900-1100°C. Слой катализатора парового риформинга в реакторе вторичного риформинга типично содержит никель на уровне 5-30 вес.%, нанесенный на формованные огнеупорные оксиды, но можно использовать и последовательность слоев, при этом верхний слой катализатора содержит благородный металл, такой как платина или родий, на подложке из диоксида циркония. Такие устройства парового риформинга и катализаторы имеются в продаже.

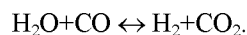
Альтернативно, паровой риформинг можно осуществить, проводя смесь углеводорода и пара через адиабатический реактор предриформинга, содержащий слой катализатора парового риформинга, а затем проводя газовую смесь предриформинга на реактор автотермического риформинга, который действует так же, как реактор вторичного риформинга, производя газовый поток, содержащий водород, оксиды углерода и пар. При адиабатическом предриформинге смесь углеводорода и пара, типично при отношении пара к углероду в диапазоне 1-4, подают при впускной температуре в диапазоне 300-620°C на неподвижный слой гранулированного катализатора предриформинга, содержащего никель. Такие катализаторы типично содержат ≥ 40 вес.% никеля (выраженного на NiO) и могут быть получены совместным осаждением никельсодержащего материала с оксидом алюминия и соединениями-промоторами, такими как оксид кремния и оксид магния. Опять же, давление может составлять 10-80 бар абс.

Альтернативно, реакционный поток может быть образован путем газификации угля, биомассы или другого углеродсодержащего материала посредством воздуха, применяя устройство газификации. При

таким способом уголь, биомассу или другой углеродсодержащий материал нагревают до высоких температур в отсутствие катализатора, получая неочищенный синтез-газ, часто содержащий сернистые примеси, такие как сероводород, которые необходимо удалить. Газификацию углеродсодержащего сырья для получения синтез-газа можно осуществить, применяя известные газификаторы с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или с газификацией в потоке при температурах в диапазоне 900-1700°C и давлениях до 90 бар абс. Потоки неочищенного синтез-газа требуют дополнительных обработок, известных в данной области техники, чтобы удалить нежелательную серу и другие загрязняющие примеси.

В одном предпочтительном способе стадия получения синтез-газа включает первичный риформинг углеводорода, в частности природного газа, в реакторе парового риформинга с огневым обогревом, чтобы получить газовый поток, содержащий водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, и стадию вторичного риформинга, на которой газ первичного риформинга подвергают дальнейшей конверсии в реакторе вторичного риформинга, используя воздух или обогащенный кислородом воздух, чтобы получить поток синтез-газа, содержащий водород, оксиды углерода и азот.

Способ может включать стадию удаления диоксида углерода из синтез-газа. Перед выделением диоксида углерода неочищенный синтез-газ предпочтительно подвергают одной или более стадиям реакции сдвига (конверсии) водяного газа, чтобы получить конвертированный синтез-газ с желаемым составом. На стадии конверсии водяного газа часть монооксида углерода в потоке превращают в диоксид углерода. Можно использовать любой подходящий каталитический реактор и любой подходящий катализатор для конверсии водяного газа. Если присутствующего пара недостаточно, пар можно добавить в газовый поток перед тем, как подвергнуть его реакции сдвига водяного газа. Реакцию можно изобразить следующим образом



Сбросный газ с установки получения формальдегида типично содержит пар и CO, которые можно использовать в подаче на реакцию сдвига водяного газа. Эту реакцию можно провести в одну или несколько ступеней. Все ступени могут быть одинаковыми или разными и могут выбираться из высокотемпературного процесса конверсии, низкотемпературного процесса конверсии, среднетемпературного процесса конверсии и изотермического процесса конверсии.

Катализаторы для высокотемпературной конверсии могут представлять собой промотированные железные катализаторы, такие как магнетитовые катализаторы, промотированные оксидом хрома или оксидом алюминия. Можно использовать и другие катализаторы высокотемпературной конверсии, например катализаторы с составом железо/медь/оксид цинка/оксид алюминия, катализаторы с составом марганец/оксид цинка или оксид цинка/оксид алюминия. Катализаторы средне-, низкотемпературной и изотермической конверсии типично содержат медь, подходящие катализаторы могут содержать различные количества меди, оксида цинка и оксида алюминия. Альтернативно, если в газовой смеси, например в потоках синтез-газа, полученных газификацией, присутствуют сернистые соединения, предпочтительны так называемые кислые катализаторы конверсии, какие содержат сульфиды молибдена и кобальта. Такие устройства и катализаторы конверсии водяного газа имеются в продаже.

Для катализаторов высокотемпературной конверсии температура в реакторе конверсии водяного газа может лежать в диапазоне 300-360°C, для катализаторов среднетемпературной конверсии в диапазоне 190-300°C и для катализаторов низкотемпературной конверсии в диапазоне 185-270°C. Для кислых катализаторов конверсии температуры могут составлять 200-370°C. Расход синтез-газа, содержащего пар, может быть таким, чтобы объемная часовая скорость газа (GHSV) через слой катализатора конверсии водяного газа в реакторе могла превышать 6000 ч⁻¹. Давление может составлять 10-80 бар абс.

В одном предпочтительном варианте осуществления стадия конверсии водяного газа включает ступень высокотемпературной конверсии, или ступень среднетемпературной конверсии, или ступень изотермической конверсии с или без ступени низкотемпературной конверсии.

Пар, присутствующий в смеси конвертированного синтез-газа, можно сконденсировать охлаждением указанного газа ниже точки росы, используя один или более теплообменников, снабжаемых, например, охлаждающей водой. Конденсат можно собрать в газожидкостном сепараторе и можно подавать в парогенераторы, которые производят пар для стадии получения синтез-газа или стадии конверсии водяного газа.

Для выделения диоксида углерода из синтез-газа можно применять установку удаления диоксида углерода. Если таковая используется, ее устанавливают после получения синтез-газа, предпочтительно после стадии конверсии водяного газа и до установки синтеза метанола. Можно использовать любую подходящую установку удаления диоксида углерода. Подходящие установки удаления могут функционировать по принципу реакционной абсорбции, как известные установки aMDEA™ или Benfield™, базирующиеся на использовании регенерируемых моющих агентов на основе амина или карбоната калия, или по принципу физической абсорбции, базирующейся на использовании метанола, гликоля или другой жидкости при низкой температуре, такие как установки Rectisol™, Selexol™. Удаление диоксида углерода можно осуществить также путем адсорбции при переменном давлении (PSA), используя подходящие твердые адсорбенты. Установка удаления диоксида углерода, если она действует по принципу физиче-

ской абсорбции при низкой температуре, способна одновременно удалять остаточный пар из конвертированного синтез-газа путем конденсации. Такие устройства и материалы для удаления диоксида углерода имеются в продаже. Часть или весь образованный диоксид углерода в синтез-газе можно удалить, получая газовый поток, содержащий в основном водород и азот при низком уровне монооксида углерода. Диоксид углерода, удаленный на установке удаления диоксида углерода, можно уловить, обработать, чтобы удалить загрязняющие примеси, такие как водород, и отправить на хранение или использовать для последующей реакции с полученным аммиаком, чтобы образовать мочевины.

Желательно удалить воду из синтез-газа, обедненного диоксидом углерода. Удаление воды, или сушка, желательна для защиты находящегося ниже по потоку катализатора синтеза метанола, для улучшения кинетики реакции синтеза метанола и для сведения к минимуму количества воды в неочищенном полученном метаноле. Удаление воды может также улучшить эффективность и надежность первой ступени сжатия. Удаление воды можно осуществить путем охлаждения водосодержащего газа ниже точки росы, используя одну или более ступеней теплообмена и проводя полученный поток через газожидкостной сепаратор. При желании можно провести дополнительные стадии сушки, например, с влагопоглотителем.

Метанол можно синтезировать из синтез-газа, обедненного диоксидом углерода. Можно применять любую технологию получения метанола. Метанол синтезируют на установке синтеза метанола, которая может включать в себя конвертер метанола, содержащий катализатор синтеза метанола. Способ может базироваться на однократной циркуляции или рециркуляции, когда непрореагировавший продуктовый газ после необязательного удаления конденсата смешивают со свежим газом, содержащим водород и оксиды углерода, в желаемом отношении и возвращают в метанольный реактор. Поскольку синтез метанола является экзотермическим, он может включать охлаждение через поверхности непрямого теплообмена в контакте с реакционным газом, или охлаждение путем разделения слоя катализатора и охлаждения газа между слоями, нагнетая охлаждающий газ, или охлаждение путем непрямого теплообмена. Метанол можно выделить конденсацией. При синтезе метанола образуется также вода, которую также можно подавать в установку получения формальдегида. Состав синтез-газа предпочтительно таков, что $R_{H_2} > 2R_{CO} + 3R_{CO_2}$, т.е. имеется избыток водорода для реакции с оксидами углерода. Стехиометрическое число R синтез-газа, подаваемого на катализатор синтеза метанола, определенное как $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$, предпочтительно ≥ 3 , более предпочтительно ≥ 4 , наиболее предпочтительно ≥ 5 .

Непрореагировавший газовый поток можно извлечь из установки синтеза метанола как отходящий газ синтеза метанола. Таким образом, отходящий газ синтеза метанола может содержать азот, водород и остаточный монооксид углерода.

Можно удалить поток продувочного газа, чтобы предотвратить нежелательное образование инертных/нерагирующих газов. При желании из этого продувочного газа можно также синтезировать метанол или извлечь из него водород, например, чтобы скорректировать стехиометрию получаемого газа или для генерации энергии.

Можно использовать любой катализатор синтеза метанола, но предпочтителен промотированный или непромотированный катализатор с составом на основе медь/оксид цинка/оксид алюминия, например катализатор с содержанием меди в диапазоне 50-70 вес.%. Промоторы включают оксиды Mg, Cr, Mn, V, Ti, Zr, Ta, Mo, W, Si и редкоземельных металлов. Содержание оксида цинка в катализаторе может составлять 20-90 вес.%, а одно или более оксидных промотирующих соединений, если таковые используются, могут присутствовать в количестве 0,01-10 вес.%. Предпочтительными промоторами являются соединения магния, и катализатор предпочтительно содержит магний в количестве 1-5 вес.% (выраженных на MgO). Синтез-газ можно провести через катализатор при температуре в диапазоне 200-320°C и давлении в диапазоне 20-250 бар абс., предпочтительно 20-120 бар абс., более предпочтительно 30-120 бар абс. и с объемной скоростью в диапазоне 500-20000 ч⁻¹. Когда целью процесса не является максимально повысить получение метанола, впускная температура на стадии синтеза метанола может быть ниже, например 200-270°C, что увеличивает срок службы катализатора благодаря уменьшению спекания активных медных центров.

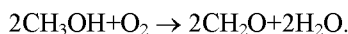
Может быть достаточно единственной стадии синтеза метанола. Тем не менее, при желании синтез метанола может быть частью процесса множественного синтеза, когда продуктовый газ, с или без удаления конденсата, подают в один или более дополнительных реакторов синтеза метанола, которые могут содержать одинаковые или разные катализаторы синтеза метанола. Такие устройства и катализаторы для получения метанола имеются в продаже.

Неочищенный метанол, полученный на установке синтеза метанола, обычно очищают в несколько ступеней дистилляции. Когда выделенный метанол окисляют, чтобы получить формальдегид, способ очистки метанола можно упростить. Таким образом, неочищенный метанол, полученный на стадии синтеза метанола, можно напрямую использовать на установке получения формальдегида без дополнительной очистки. Однако при желании неочищенный метанол, прежде чем подавать его в реактор окисления, можно подвергнуть одной или более ступеней очистки, включая единственную ступень дегазации на установке очистки метанола. Ступень дегазации или любую ступень дистилляции можно осуществить в дистилляционных колоннах, нагреваемых с использованием тепла, взятого из реактора окисления или

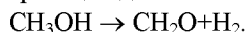
где-то в другом месте процесса. В частности, ступень дегазации может обогреваться паром, образованным на стадии окисления. Это упрощение очистки обеспечивает значительную экономию капитальных и эксплуатационных затрат на процесс.

Метанол окисляется с образованием формальдегида на стадии (а). Можно применять любую технологию получения формальдегида. Формальдегид синтезируют на установке получения формальдегида, которая может включать в себя реактор окисления, содержащий катализатор окисления. Катализатор окисления может быть оформлен в виде неподвижного слоя или предпочтительно может располагаться внутри охлаждаемых снаружи труб, находящихся в реакторе. Воздух или воздух, обогащенный кислородом, и метанол можно провести в реактор, содержащий катализатор окисления, где метанол окисляется.

Получение формальдегида из метанола и кислорода можно осуществить в процессе с серебряным или металлоксидным катализатором, функционирующим в условиях высокого и низкого содержания метанола соответственно. Таким образом, катализатор окисления можно выбрать из серебряного катализатора или металлоксидного катализатора окисления, предпочтительно катализатор окисления содержит смесь оксидов железа и молибдена. Можно также использовать катализаторы на основе оксида ванадия. В способе с металлоксидным катализатором основной реакцией является окисление метанола в формальдегид



На серебряных катализаторах наряду с вышеуказанной реакцией окисления происходит также дегидрирование метанола согласно основной реакции для этого типа катализаторов



В способе с металлоксидным катализатором формальдегид получают в многотрубных реакторах. Типично реактор содержит 10-30000, предпочтительно 10-20000 труб, заполненных катализаторами в форме колец или в другой форме и охлаждаемых маслом или расплавами солей в качестве теплоносителя. Так как реакция является сильно экзотермической ($\Delta H = -156$ кДж/моль), сложно достичь изотермических условий, и, следовательно, в реакционной зоне могут образоваться горячие точки. Чтобы уменьшить температуру в горячих точках, в первой части реактора катализатор можно разбавить инертными кольцами. Катализатор, используемый в оксидном способе, предпочтительно является смесью молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и триоксида молибдена MoO_3 с атомным отношением молибдена к железу от 2 до 3. В большинстве аспектов каталитическая эффективность является удовлетворительной; выход установки высокий (от 88 до 93 или 94%), к тому же ни молибден, ни железо не являются токсичными, что благоприятно как с точки зрения экологии, так и здоровья человека.

Воздух предпочтительно используют на таком уровне, чтобы сохранять содержание кислорода на впуске реактора ниже предела взрываемости. Таким образом, подаваемый газ может содержать $\leq 6,5$ об.% метанола для реактора с однократной циркуляцией или примерно 8-11 об.%, предпочтительно 8-9 об.% метанола при наличии рециркуляции. Реактор окисления может эксплуатироваться в адиабатическом или изотермическом режиме, когда теплоту реакции можно использовать для генерации пара. Температура на впуске реактора окисления типично составляет 80-270°C, предпочтительно 150-270°C, причем процессы с катализатором на основе железа проводят при температурах до 400°C, а процессы на основе серебряного катализатора при температурах до 650°C. Рабочие давления обычно составляют 1,1-5 бар абс, предпочтительно 1,3-5 бар абс.

Единственный проход через реактор окисления может привести к высокому выходу формальдегида, но при желании можно возвращать непрореагировавшие газы, которые содержат главным образом азот, из сепаратора сбросного газа на впуск реактора, чтобы поддерживать низкую концентрацию кислорода. Так, обедненный кислородом газ можно отобрать, например, из абсорбционной колонны и вернуть в поток, подаваемый в реактор, например, в линию подачи, где рециркулирующий газ смешивается со свежим воздухом. Низкая концентрация кислорода позволяет иметь более высокую концентрацию метанола на впуске реактора. Например, если содержание кислорода составляет примерно 11 об.%, то концентрация метанола может быть на уровне примерно 6,5 об.%, но если содержание кислорода составляет 13 об.% или больше, такие концентрации не годятся, так как подаваемая газовая смесь находится в пределах взрываемости.

В зависимости от масштаба, требующегося в способе по настоящему изобретению, стадия может осуществляться с возвратом или без возврата окисленного газа на впуск реактора окисления. Работа без рециркуляции может быть выгодной для процессов меньшего масштаба, так как это устраняет потребность в рециркуляционном компрессоре и, тем самым, обеспечивает дополнительную экономию.

Формальдегидсодержащий поток, полученный в формальдегидном реакторе, разделяют на продуктовый поток формальдегида и сбросный газ. Установка разделения может включать в себя абсорбцию, чтобы извлечь полученный формальдегид из окисленной газовой смеси либо в воду, получая водный раствор формальдегида, либо в раствор мочевины, получая мочевиноформальдегидный концентрат (UFC). Абсорбцию можно осуществить в абсорбционной колонне, которая может содержать подбор насадок, тарелок и других элементов, чтобы облегчить абсорбцию, можно использовать охлаждающую воду, чтобы довести продукт до температуры в диапазоне 20-100°C. Стадия абсорбции типично протека-

ет при давлении чуть меньшем, чем в реакторе.

Получаемый мочевиноформальдегидный концентрат типично содержит смесь примерно 60 вес.% формальдегида, примерно 25 вес.% мочевины и баланс примерно 15 вес.% воды. Такой продукт можно назвать "UFC85". Можно также получать и другие UFC-продукты. Можно также получать другие формальдегидные продукты. Лишние формальдегидные продукты можно отправить на продажу. Продукты из формальдегида можно использовать для стабилизации мочевины.

Установка получения формальдегида производит сбросный газ. Сбросный газ необязательно можно обработать на установке очистки сбросного газа, такой как система контроля выбросов (ECS). ECS может содержать камеру каталитического горения, в которой монооксид углерода, метанол, формальдегид и диметиловый эфир в сбросном газе приводятся в реакцию с кислородом. Газ, выделяющийся из ECS, т.е. эффлюент ECS, типично содержит диоксид углерода, пар и азот и, таким образом, может быть возвращен в процесс предпочтительно после подходящего сжатия. Так, эффлюент ECS можно провести на стадию удаления диоксида углерода установки получения синтез-газа, где можно извлечь пар и диоксид углерода, чтобы обеспечить дополнительный азот в синтез-газе. Альтернативно, эффлюент ECS можно подавать на установку синтеза метанола, где диоксид углерода может реагировать с водородом в синтез-газе с получением дополнительного метанола. Альтернативно, эффлюент ECS можно подавать на установку получения мочевины, чтобы получить диоксид углерода для дополнительного получения мочевины. Эффлюент ECS можно направить на одну или более этих альтернативных возможностей.

В другом варианте осуществления установка очистки сбросного газа содержит газожидкостной сепаратор, который отделяет богатый азотом отходящий газ от метанола, который можно вернуть в реактор окисления, сразу или после одной или более ступеней очистки. Богатый азотом газ, отделенный в сепараторе, можно сжать и провести на другую технологическую установку, такую как установка синтеза аммиака.

Альтернативно, формальдегидный сбросный газ можно напрямую вернуть в процесс без очистки. В одном варианте осуществления формальдегидный сбросный газ напрямую возвращают в установку получения синтез-газа в качестве топливного газа, чтобы органические примеси, присутствующие в сбросном газе, можно было сжечь, генерируя энергию. Например, формальдегидный сбросный газ можно вернуть напрямую в поток топливного газа реактора первичного риформинга или можно подавать в печь для генерации пара. При этом ECS или установка очистки сбросного газа не требуется, что обеспечивает значительную экономию.

Альтернативно, формальдегидный сбросный газ можно вернуть напрямую на стадию удаления диоксида углерода, чтобы можно было уловить диоксид углерода и водяной пар, присутствующие в сбросном газе. Можно также уловить органические примеси, такие как метанол, формальдегид и диметиловый эфир, например, используя установку PSA.

Альтернативно, формальдегидный сбросный газ можно вернуть напрямую на стадию синтеза метанола. Прямая рециркуляция является более простой и поэтому предпочтительной. В результате прямой рециркуляции образование побочных продуктов будет ограничено равновесием через катализатор синтеза метанола, и они не будут накапливаться в этом контуре рециркуляции. Азот также извлекают без необходимости каталитического горения или интенсивного наддува.

Формальдегидный сбросный газ можно возвращать напрямую на одну или более из этих альтернативных возможностей.

Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что можно значительно упростить абсорбционную колонну, применяемую при извлечении формальдегидного продукта. Такие колонны типично содержат несколько ступеней, содержащих тарелки и насадки. Верхняя, или вторая, ступень абсорбера полезна для того, чтобы придать гибкость процессу получения формальдегида, но делает абсорбер более сложным и более дорогим. Так как сбросный газ возвращают в процесс, настоящее изобретение может позволить обойтись как без установки очистки сбросного газа, так и без верхней ступени абсорбера, которую можно заменить более простым конденсатором.

Установка получения формальдегида может производить также поток сточных вод, например конденсат, полученный как побочный продукт окисления метанола. Этот конденсат может содержать органические соединения, такие как метанол, формальдегид и диметиловый эфир и, следовательно, может быть потенциальным источником углеводорода. В одном варианте осуществления технологический конденсат возвращают на стадию получения синтез-газа, где он используется для генерации пара, используемого в паровом риформинге. Пар можно образовывать в обычном бойлере и добавлять в углеводородную подачу или предпочтительно можно получать в сатурационной колонне, в которую подают водные стоки и углеводород.

Один частный вариант осуществления способа по изобретению включает процесс получения стабилизированной мочевины, содержащий стадии: (а) образование синтез-газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, на установке получения синтез-газа; (б) выделение диоксида углерода из синтез-газа, получая синтез-газ, обедненный диоксидом углерода; (с) синтез метанола из обедненного диоксидом углерода синтез-газа на установке синтеза метанола и выделение метанола и отходящего газа синтеза метанола, содержащего азот, водород и остаточный монооксид

углерода; (d) окисление воздухом по меньшей мере части выделенного метанола на установке получения формальдегида согласно изобретению; (e) метанизация отходящего газа синтеза метанола в реакторе метанизации, содержащем катализатор метанизации, с получением газа для синтеза аммиака; (f) необязательно, синтез аммиака из газа для синтеза аммиака на установке получения аммиака и выделение аммиака; (g) реакция аммиака и по меньшей мере части образованного потока диоксида углерода на установке получения мочевины, получая поток мочевины; и (h) стабилизация мочевины путем смешения потока мочевины и стабилизатора, приготовленного с использованием формальдегида, полученного на установке получения формальдегида.

На стадии метанизации (e) остаточный монооксид углерода и диоксид углерода в потоке отходящего газа синтеза метанола превращают в метан в метанаторе. Для метанатора можно использовать любую подходящую конфигурацию. Так, метанатор может работать в адиабатическом или изотермическом режиме. Можно использовать один или более метанаторов. Можно использовать катализатор метанизации на основе никеля. Например, на единственной ступени метанизации газ со стадии синтеза метанола можно подавать при впускной температуре в диапазоне 200-400°C на стационарный слой гранулированного никельсодержащего катализатора метанизации. Такие катализаторы типично представляют собой гранулированные композиции, содержащие 20-40 вес.% никеля. Такие устройства и катализаторы метанизации имеются в продаже. Давление при метанизации может составлять 10-80 бар абс. или быть выше, до 250 бар абс. Пар образуется как побочный продукт метанизации. Пар желательно удалить, используя обычные средства, такие как охлаждение и отделение конденсата. Поток газа для синтеза аммиака можно отбирать на стадиях метанизации и сушки. Такие устройства и катализаторы метанизации имеются в продаже.

Метанизированный газовый поток можно подавать на установку получения аммиака как газ для синтеза аммиака. Однако может потребоваться скорректировать мольное отношение водород:азот в метанизованном газовом потоке, например, путем добавления азота из подходящего источника, чтобы получить газ для синтеза аммиака. Корректирование мольного отношения водород:азот необходимо, чтобы обеспечить эффективное протекание реакции синтеза аммиака. Азот можно предоставлять из любого источника, например, с установки разделения воздуха (ASU). Корректировку можно осуществлять прямым добавлением азота в метанизированный газовый поток. Затем скорректированную газовую смесь можно подавать на установку синтеза аммиака как газ для синтеза аммиака.

Аммиак можно синтезировать на стадии (f). Если синтез аммиака не является частью интегрированного способа по изобретению, аммиак можно предоставлять отдельно для синтеза мочевины. Если этап синтеза аммиака предусмотрен, газ для синтеза аммиака можно сжать до давления синтеза аммиака и провести на установку получения аммиака. Установка получения аммиака содержит конвертер аммиака, содержащий катализатор синтеза аммиака. Азот и водород реагируют друг с другом на катализаторе, образуя аммиачный продукт. Катализаторы синтеза аммиака обычно имеют в основе железо, но можно использовать и другие катализаторы синтеза аммиака. Реактор может эксплуатироваться в адиабатическом или в изотермическом режиме. Слои катализатора могут быть слоями с осевым и/или радикальным протеканием, и в одном конвертере можно предусмотреть один или более слоев. Как правило, конверсия на катализаторе является неполной, поэтому синтез-газ обычно проводят в контур, содержащий частично прореагировавшую газовую смесь, отобранную из конвертера аммиака, и полученную смесь подают на катализатор.

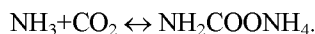
Синтезированная газовая смесь, подаваемая в контур, может иметь отношение водород:азот в диапазоне 2,2-3,2. В установке получения аммиака смесь водорода с азотом можно провести через катализатор синтеза аммиака при высоком давлении, например, в диапазоне 80-350 бар абс, предпочтительно 150-350 бар абс. для крупномасштабных агрегатов, и при температуре порядка 300-540°C, предпочтительно 350-520°C.

Поток продувочного газа, содержащий метан и водород, можно отобрать из контура синтеза аммиака и подать на стадию получения синтез-газа или использовать в качестве топлива.

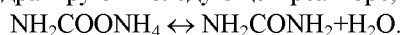
Сжатие синтез-газа предпочтительно проводить в несколько ступеней, причем первую и вторую ступень осуществляют до синтеза метанола, чтобы достичь избыточных давлений, например 50-100 бар, предпочтительно 80-100 бар, а третью ступень осуществляют после метанизации, чтобы достичь более высокого избыточного давления, например 150-250 бар, перед синтезом аммиака. Таким образом, синтез метанола можно с успехом предусмотреть между второй и третьей ступенями сжатия, установив метанатор после синтеза метанола и до третьей ступени сжатия. Альтернативно, синтез метанола можно с успехом предусмотреть до первой ступени сжатия.

Мочевину можно получить на стадии (g) в результате реакции аммиака, полученного на стадии (f) или подаваемого как отдельная подача, с диоксидом углерода, полученным на стадии (d). Как правило, для получения мочевины используют только часть аммиака, полученного на стадии (f), эта часть ограничена количеством диоксида углерода, выделенного на стадии (b). Лишний аммиак можно собрать и использовать для получения азотной кислоты, нитрата аммония или аммиачных продуктов на продажу. Можно применять любую технологию получения мочевины. Например, аммиак и диоксид углерода можно соединить в первом реакторе при 140-200°C и 120-220 бар абс, чтобы образовать карбамат аммо-

ния в результате следующей реакции:



Затем карбамат аммония дегидратируют в следующем реакторе, чтобы получить мочевины



Высокое давление благоприятствует образованию карбамата аммония, а высокая температура благоприятствует дегидратации, так что полученная смесь содержит все вышеуказанные компоненты. Таким образом, непрореагировавший карбамат обычно снова разлагается на аммиак и диоксид углерода, которые можно затем вернуть в реактор. Диоксид углерода легко растворяется в дегидратационной воде, которая при возврате в цикл будет замедлять равновесие, и систему можно эксплуатировать с избытком аммиака, чтобы минимизировать этот возврат. Разложение и последующая рециркуляция могут проводиться в одну или более последовательных ступеней при уменьшающемся давлении, чтобы свести к минимуму конечную концентрацию карбамата аммония, растворенного в растворе мочевины. В альтернативной конфигурации способа используется свежий газообразный диоксид углерода для отгонки непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода из раствора карбамата аммония и мочевины при том же давлении, что и в реакторе. Дальнейший непрореагировавший материал возвращают со ступеней более низкого давления в форме раствора карбамата аммония. Такое устройство получения мочевины имеется в продаже.

Стабилизированную формальдегидом мочевины получают на стадии (h), смешивая мочевины, полученную на стадии (g), и стабилизатор, приготовленный с использованием формальдегида, отобранного с установки получения формальдегида на стадии (d). Стабилизатор может быть любым стабилизатором на основе формальдегида, включая водный раствор формальдегида и водный мочевиноформальдегидный концентрат. Водный раствор формальдегида и мочевиноформальдегидный концентрат можно получать напрямую на установке получения формальдегида. Формальдегид в виде концентрированного раствора или совместного раствора мочевины и формальдегида можно добавить в расплав мочевины до ее зернения или грануляции. Это уменьшает склонность мочевины поглощать влагу и повышает твердость поверхности твердых частицы, предотвращая как слеживание (слипание соседних частиц), так и образование пыли (истирание о соседние частицы). Это сохраняет жидкотекучесть продукта, предотвращает потерю материала из-за пылеобразования и повышает стабильность при длительном хранении. Если мочевина доступна, то предпочтительно использовать мочевиноформальдегидный раствор, так как можно получить стабильный раствор с повышенной концентрацией формальдегида, что сводит к минимуму добавление воды в расплав мочевины. Такое устройство получения стабилизированной мочевины имеется в продаже.

Далее настоящее изобретение будет описано на примере с обращением к приложенным чертежам, на которых

фиг. 1 схематически показывает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, и

фиг. 2 схематически показывает способ согласно второму аспекту настоящего изобретения.

Специалисты в данной области должны понимать, что чертежи являются схематическими, и что на промышленном агрегате могут потребоваться дополнительные единицы оборудования, такие как сборники орошающей фракции, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны сброса давления, клапаны управления, регуляторы расхода, регуляторы уровня, сборные баки, резервуары-хранилища и т.п. Обеспеченность такими вспомогательными единицами оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует обычной практике в химической технологии.

На фиг 1 поток 10 природного газа, пар 16 и поток 12 воздуха подают в установку 18 получения синтез-газа, содержащую реактор первичного риформинга, реактор вторичного риформинга и установку конверсии водяного газа, содержащую конвертеры высоко- и низкотемпературной конверсии. Природный газ подвергают первичному риформингу паром в заполненных катализатором трубах с внешним обогревом, и газ первичного риформинга подвергают вторичному риформингу воздухом в реакторе вторичного риформинга, чтобы получить неочищенный синтез-газ, содержащий азот, водород, диоксид углерода, монооксид углерода и пар. При необходимости отношение пара к монооксиду углерода в неочищенном синтез-газе регулируют путем добавления пара, и газ подвергают высокотемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии в конвертерах конверсии, содержащих катализаторы высокотемпературной и низкотемпературной-конверсии, чтобы получить конвертированную газовую смесь 22, в которой повышены содержания водорода и диоксида углерода, а содержания пара и монооксида углерода снижены. Пар 20, образованный в результате охлаждения газовых потоков вторичного риформинга и конверсии, можно удалить из установки 18 получения синтез-газа. Конвертированный синтез-газ 22 подают на установку 24 удаления диоксида углерода, работающую по принципу реакционной абсорбции. Поток диоксида углерода и воды отбирают с установки 24 разделения по линии 26 для дальнейшего применения. Обедненный диоксидом углерода синтез-газ 28, содержащий водород, монооксид углерода и азот, проводят из установки 24 удаления диоксида углерода на установку 30 синтеза метанола, включающую конвертер метанола, содержащий слой катализатора синтеза метанола. При желании, до установки 30 синтеза метанола можно удалить пар из конвертированного газа путем охлаждения и отделения

конденсата. Метанол синтезируют в конвертере, отделяют от продуктовой газовой смеси и отбирают с установки 30 синтеза метанола по линии 32 и проводят на установку 34 получения формальдегида, включающую в себя реактор окисления, содержащий катализатор окисления. Воздух подают по линии 36 в реактор окисления, где он реагирует с метанолом, поступающим по линии 32, давая формальдегид. Установка получения формальдегида снабжается охлаждающей водой 38 и производит поток пара 40 и формальдегидный сбросный газ 42. Другие потоки, подаваемые в установку получения формальдегида, могут включать питательную воду для котлов, технологическую воду и каустик (не показано). Формальдегид извлекают в абсорбционной колонне, которая может снабжаться мочевиной, например, с установки 64 синтеза мочевины, чтобы из установки 34 получения формальдегида можно было отбирать продуктовый поток 44 водного раствора формальдегида или мочевиноформальдегидного концентрата (UFC) для дальнейшего использования. Отходящий газовый поток 46 синтеза метанола, содержащий водород, азот и непрореагировавший монооксид углерода, отбираемый из установки 30 синтеза метанола, проводят на установку 48 метанизации, включающую реактор метанизации, содержащий слой катализатора метанизации. Оксиды углерода, оставшиеся в отходящем газе 46, превращают в метан и воду в реакторе метанизации. Воду отбирают из установки 48 метанизации по линии 50. Метанированный отходящий газ является газом для синтеза аммиака, содержащим в основном азот и водород, а также метан. Газ для синтеза аммиака проводят из установки 48 метанизации по линии 52 на установку 54 синтеза аммиака, включающую в себя конвертер аммиака, содержащий один или более слоев катализатора синтеза аммиака. Аммиак, полученный в конвертере, отбирают из установки 54 синтеза аммиака по линии 56. Поток продувочного газа 60, содержащий метан и непрореагировавшие водород и азот, отбирают из установки 54 синтеза аммиака и подают на установку 18 получения синтез-газа в качестве топлива и/или в качестве подачи в реакторы первичного и/или вторичного риформинга. Поток сбросного газа 62 также отбирают из установки 54 синтеза аммиака. Часть 58 аммиака отделяют от продуктового потока 56. Остальной аммиак подают на установку 64 синтеза мочевины, где он реагирует с очищенным диоксидом углерода, подаваемым как поток 26, чтобы получить поток мочевины и воду. Воду отбирают из установки 64 синтеза мочевины по линии 66. Поток мочевины проводят по линии 68 на стабилизационную установку 70, содержащую камеру стабилизации, где он обрабатывается водным раствором формальдегида или мочевиноформальдегидным концентратом, подаваемым по линии 44, чтобы получить стабилизированную формальдегидом мочевину. Стабилизированную формальдегидом мочевину отбирают из стабилизационной установки 70 по линии 72.

В этом варианте осуществления поток сбросного газа 42 с установки 34 получения формальдегида проводят на систему контроля выбросов (ECS) 100, содержащую камеру каталитического горения, в которой органические компоненты сбросного газа превращаются в диоксид углерода и пар. Газообразные продукты горения (т.е. эфлюент ECS), которые содержат азот, диоксид углерода и пар, вполне можно сжечь и вернуть в процесс из системы 100 контроля выбросов. В одном варианте осуществления газообразные продукты горения из установки ECS 100 проводят по линии 102 на установку 30 синтеза метанола, где диоксид углерода может реагировать с водородом в синтез-газе, образуя дополнительный метанол. Альтернативно или дополнительно, газообразные продукты горения можно подать по линии 106 на установку 24 удаления диоксида углерода, где удаляют пар и диоксид углерода, чтобы получить дополнительный азот в синтез-газе. Альтернативно или дополнительно, газообразные продукты горения можно подать по линии 104 на установку 64 получения мочевины, где диоксид углерода вступает в реакцию, чтобы получить дополнительную мочевину.

На фиг. 2 показаны те же установки 18, 24, 30, 48, 54, 64 и 70 получения синтез-газа, удаления диоксида углерода, синтеза метанола, метанизации, синтеза аммиака, синтеза мочевины и стабилизации, что и на фиг. 1. В этом варианте осуществления поток сбросного газа 42 из установки 34 получения формальдегида возвращают в процесс напрямую, без обработки в ECS или на других установках очистки сбросного газа. В одном варианте осуществления поток сбросного газа проводят по линии 108 на установку 30 синтеза метанола, где диоксид углерода реагирует с водородом, образуя метанол. Альтернативно или дополнительно, поток сбросного газа можно провести по линии 110 на установку 24 удаления диоксида углерода, где удаляют пар и диоксид углерода. Альтернативно или дополнительно, поток сбросного газа можно провести по линии 112 на установку получения синтез-газа 18 в качестве топлива.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения стабилизированной формальдегидом мочевины, включающий стадии, на которых

(а) получают синтез-газ, содержащий водород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, на установке получения синтез-газа;

(б) выделяют диоксид углерода из синтез-газа, чтобы получить синтез-газ, обедненный диоксидом углерода;

(с) синтезируют метанол из обедненного диоксидом углерода синтез-газа на установке синтеза метанола и выделяют метанол и отходящий газ синтеза метанола, содержащий азот, водород и остаточный

монооксид углерода;

(d) окисляют воздухом по меньшей мере часть полученного метанола в способе, который содержит этапы, на которых окисляют метанол воздухом на установке получения формальдегида, получая в результате формальдегидсодержащий поток, разделяют формальдегидсодержащий поток на продуктовый поток формальдегида и поток формальдегидного сбросного газа,

где выделенный метанол образует по меньшей мере часть подачи на установку получения формальдегида;

(e) метанизируют отходящий газ синтеза метанола в реакторе метанизации, содержащем катализатор метанизации, чтобы получить содержащий азот и водород газ для синтеза аммиака;

(f) синтезируют аммиак из газа для синтеза аммиака на установке получения аммиака и выделяют аммиак;

(g) проводят реакцию части аммиака и по меньшей мере части потока выделенного диоксида углерода на установке получения мочевины с получением потока мочевины и

(h) стабилизируют мочевины путем смешения потока мочевины и стабилизатора, приготовленного с использованием формальдегида, полученного на установке получения формальдегида,

где поток формальдегидного сбросного газа, отделенный на стадии d), напрямую направляют на одну или более стадий, на которых: (i) получают синтез-газ, (ii) удаляют диоксид углерода, (iii) синтезируют метанол или (iv) синтезируют мочевины, или поток формальдегидного сбросного газа, отделенный на стадии d), обрабатывают на одной или более стадиях обработки сбросного газа на установке очистки сбросного газа и затем направляют на одну или более стадий, на которых: (i) получают синтез-газ, (ii) удаляют диоксид углерода, (iii) синтезируют метанол или (iv) синтезируют мочевины.

2. Способ по п.1, где стадия получения синтез-газа основана на паровом риформинге углеводорода, предпочтительно природного газа, нефти или отходящего газа нефтеперерабатывающих заводов; или на газификации углеродсодержащего сырья, предпочтительно угля или биомассы.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, где стадию получения синтез-газа осуществляют посредством адиабатического предриформинга и/или первичного риформинга в реакторе парового риформинга с огневым или газовым обогревом и посредством вторичного или автотермического риформинга воздухом, кислородом или воздухом, обогащенным кислородом.

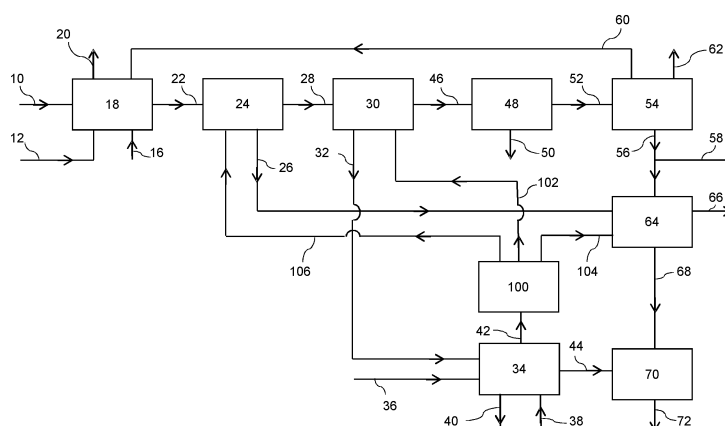
4. Способ по п.1, где перед выделением диоксида углерода неочищенный синтез-газ подвергают одной или более стадиям конверсии водяного газа, которые содержат один или более этапов высокотемпературной конверсии, низкотемпературной конверсии, среднетемпературной конверсии, изотермической конверсии и конверсии в кислых условиях.

5. Способ по любому из пп.1-4, где удаление диоксида углерода осуществляют с применением абсорбции или адсорбции.

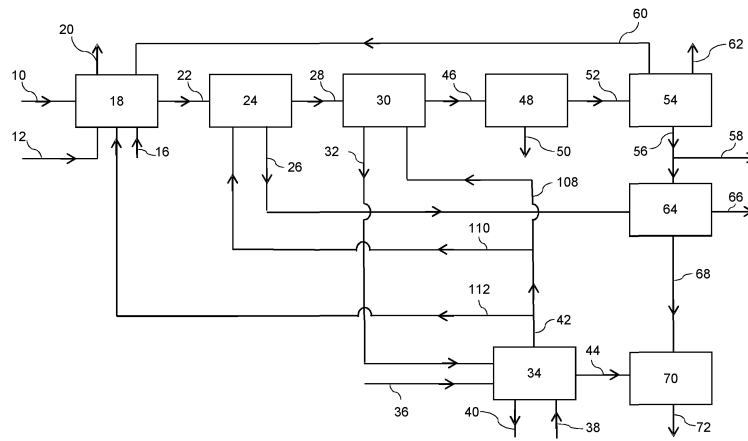
6. Способ по любому из пп.1-5, где синтез метанола протекает на основе однократной циркуляции или на основе рециркуляции, когда непрореагировавшие газы после удаления конденсата возвращают в контур конвертера метанола.

7. Способ по любому из пп.1-6, где синтез метанола осуществляют в одну ступень при впускной температуре в диапазоне 200-320°C, предпочтительно 200-270°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, где неочищенный метанол, полученный на стадии синтеза метанола, подают без очистки в реактор окисления в установке получения формальдегида.



Фиг. 1



Фиг. 2

