

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201990748 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.08.30

(22) Дата подачи заявки
2016.03.29

(51) Int. Cl. C01C 1/18 (2006.01)
C05C 9/00 (2006.01)
C07C 273/04 (2006.01)
C07C 273/02 (2006.01)
C07C 275/02 (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОБЪЕДИНЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА ДЛЯ ЖИДКОСТИ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И КАРБАМИДО-
АММИАЧНОЙ СМЕСИ

(31) 15160826.2

(32) 2015.03.25

(33) EP

(62) 201792117; 2016.03.29

(71) Заявитель:
СТАМИКАРБОН Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Добре Юй, Меннен Йоханнес
Хенрикус (NL)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Описан способ совместного производства двух разных карбамидных продуктов. Один продукт представляет собой водный раствор карбамида, подходящий для использования при снижении содержания NO_x (по существу, указан как жидкость для очистки выхлопных газов дизельных двигателей (DEF)). Другой продукт представляет собой раствор, используемый в качестве удобрения, а именно карбамидо-аммиачную смесь (КАС). Производство DEF и КАС объединены следующим образом: аммиак, извлекаемый при производстве карбамида, используют в качестве сырья для производства нитрата аммония. По меньшей мере часть водного потока карбамида, получаемого при производстве карбамида, смешивают с нитратом аммония, чтобы получить КАС.

A1

201990748

201990748

A1

СПОСОБ ОБЪЕДИНЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА ДЛЯ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И КАРБАМИДО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ

Область применения изобретения

Изобретение относится к области производства карбамида, а в частности относится к способу совместного производства карбамидного раствора, подходящего для снижения содержания NO_x в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, например в выхлопных газах, образуемых дизельными двигателями (жидкость для очистки выхлопных газов дизельных двигателей (DEF)), и производства раствора карбамидо-аммиачной смеси (КАС). Изобретение также относится к установке для осуществления способа.

Предпосылки создания изобретения

Карбамид в основном производят из аммиака и диоксида углерода. Он может быть получен путем введения избытка аммиака вместе с диоксидом углерода при давлении от 12 до 40 МПа и при температуре от 150°C до 250°C в секцию синтеза карбамида. Типовые установки по производству карбамида дополнительно содержат секцию регенерации и доводочную секцию. В секции регенерации непрореагировавший аммиак и диоксид углерода регенерируют и рециркулируют в секцию синтеза. За секцией регенерации в основном следует секция испарения. В ней концентрация карбамида дополнительно повышается путем выпаривания воды, что приводит к образованию высококонцентрированного раствора, который по существу называют плавом карбамида. В доводочной секции, как правило, плавы карбамида доводят до требуемого состояния твердых частиц по существу с использованием таких методик, как приллирование, гранулирование или таблетирование.

В секции испарения удаляют все еще значительные количества CO_2 и в особенности NH_3 . Аммиак удаляют посредством обработки в скруббере. Затем отходы направляют в установку по обработке сточных вод, что является очень дорогостоящей и энергоемкой операцией.

Целевой карбамидный продукт представляет собой раствор для снижения содержания NO_x , такой как используемый при селективном восстановлении, которое может представлять собой некаталитический термический процесс или процесс селективного каталитического восстановления (SCR). Примером раствора для SCR является жидкость для очистки выхлопных газов дизельных двигателей (DEF). Этот термин используется в описании по существу для обозначения карбамидных растворов

для снижения содержания NO_x .

DEF представляет собой 32,5 мас.% карбамидный раствор в деминерализованной воде с композицией, имеющей максимальное содержание биурета 0,3 мас.% и максимальную щелочность в пересчете на аммиак 0,2 мас.%. DEF представлена на рынке под (коммерческими) торговыми названиями Ad-Blue[®], Air1[®], Arla 32 и AUS-32. Ее впрыскивают в отходящий газ двигателей внутреннего сгорания для улавливания NO_x , чтобы предотвратить его выброс в атмосферу. DEF предназначена для преобразования NO_x посредством реакции: карбамид + $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в безвредный азот и воду. Восстановление NO_x , образуемого двигателями внутреннего сгорания, имеет широкое применение, поскольку NO_x является одним из основных источников загрязнения окружающей среды по степени воздействия на глобальное потепление, например, по оценке потенциала глобального потепления (GWP), потенциала формирования тропосферного озона (TOFP) и озоноразрушающего потенциала (ODP).

Жидкость для очистки выхлопных газов дизельных двигателей (DEF) по существу получают путем растворения твердого карбамидного продукта в деминерализованной воде. Твердый карбамидный продукт, например, получаемый посредством одной из вышеупомянутых технологий доводки, и деминерализованную воду объединяют и раствор перемешивают до полного растворения карбамида. Недостатком этого способа является необходимость значительных инвестиций в технологию доводки карбамида, а также необходимость удаления побочных продуктов, таких как добавки, используемые или образующиеся во время доводки, например, формальдегид или биурет (который является побочным продуктом производства карбамида), для получения продукта с требуемыми техническими характеристиками. Типичные концентрации биурета в готовых продуктах составляют от 0,9 до 1,1 мас.%. Следовательно, это приводит к тому, что содержание биурета в готовом продукте DEF превышает 0,3 мас.%, что приводит к получению некондиционного материала. Действующие технические характеристики в соответствии с ISO 22241 допускают максимальную концентрацию 0,3%. Более высокая концентрация биурета приводит к меньшей эффективности раствора DEF в отношении улавливания NO_x , поскольку для улавливания NO_x доступно меньше карбамида. Более того, во время производства гранулята и гранул удаляются большие количества воды, которые позднее добавляются на этапе растворения. Это требует значительных затрат энергии, что приводит к дополнительным расходам.

Усовершенствованный способ, описанный в документе EP1856038A1, заключается в использовании водного раствора карбамида, полученного непосредственно в секции регенерации установки по производству плава карбамида или после нее, и разбавлении

указанного водного раствора карбамида водой с получением требуемого раствора. В ином случае водный раствор карбамида направлялся бы в секцию испарения для удаления воды из плава карбамида с получением твердого карбамида посредством гранулирования в кипящем слое, таблетирования или приллирования. Таким образом устраняется необходимость в выпаривании воды, но водный раствор карбамида может содержать относительно высокие уровни аммиака, превышающие значения, указанные в технических характеристиках на готовый продукт DEF. В документе EP1856038A1 описано, что уровень аммиака (в пересчете на свободный аммиак или в форме карбамата аммония) в растворе можно снизить, выполняя разложение водного раствора карбамида, например, путем приложения тепла или снижения давления, необязательно с добавлением очищающей среды или с комбинацией вышеуказанных способов. Этот этап по сути такой же, как этап выпаривания в традиционной доводочной секции установки по производству карбамида, и может проводиться в оборудовании этого же типа. По этой причине этот этап иногда называют «этапом выпаривания» или «этапом предварительного выпаривания». Этап предварительного выпаривания предназначен для производства водного раствора карбамида, который после разбавления водой соответствует требованиям к жидкости для очистки выхлопных газов дизельных двигателей.

Основным недостатком является то, что на этапе предварительного выпаривания из водного раствора карбамида высвобождается аммиак с инертными веществами, которые, возможно, потребуется удалить, чтобы обеспечить соответствие нормативам по выбросам аммиака. Для этого в установку по производству плава карбамида необходимо интегрировать специальную секцию конденсации/очистки и расположенную после нее секцию обработки сточных вод, чтобы извлекать высвобожденный аммиак.

Карбамидо-аммиачная смесь (КАС) представляет собой удобрение, которое по существу используется в виде водного раствора карбамида и нитрата аммония. Нитрат аммония производят путем реакции аммиака с концентрированным раствором азотной кислоты, при этом рН раствора поддерживают в узком диапазоне. Затем полученный раствор смешивают с водным раствором карбамида для получения КАС. Типичные продукты КАС содержат от 28 мас.% до 32 мас.% общего азота и, как правило, от 29 мас.% до 38 мас.% карбамида и от 36 мас.% до 48 мас.% нитрата аммония, при этом остальную часть составляет вода.

Спрос на КАС, как правило, подвержен сильным сезонным колебаниям, поэтому желательно найти такой способ эксплуатации установки по производству КАС, при котором ее использование в периоды низкого спроса на КАС также может быть экономически целесообразным. Таким образом, следует отметить, что водный раствор

карбамида, производимый в типичной установке по производству КАС, используемый для производства готового продукта КАС, по существу нельзя использовать для производства DEF. Концентрация аммиака в водном растворе карбамида существенно выше (> 2000 ч/млн мас.), чем допустимое значение для производства DEF ($< 0,2$ мас.%). Кроме того, поскольку продукт КАС представляет собой жидкость, его неудобно и дорого транспортировать на большие расстояния.

Было бы желательно совместить производство карбамида и КАС таким образом, чтобы была возможность компенсировать низкий спрос на КАС. Было бы особенно желательно создать такую схему совмещенного производства карбамида и КАС, которая позволит получать водный раствор карбамида, соответствующий требованиям к использованию в качестве DEF. Дополнительно было бы желательно обеспечить более экономичный способ обработки аммиачных отходов, образующихся в секции испарения карбамида.

В качестве весьма далекой технической предпосылки приведена ссылка на US 4,174,379. В настоящем документе описан способ производства карбамида и КАС. Карбамид производят прямоточным способом производства карбамида. Этот тип производства карбамида устарел и отличается от современных способов, практически исключительно представляющих собой способы стриппинга. Например, прямоточные способы в силу своей специфики дают низкое содержание биурета, тогда как биурет является неизбежным побочным продуктом стриппинга реакционного карбамидного раствора. Считается, что это связано с относительно высокими температурами и концентрациями, преобладающими в стриппере карбамида. Как упомянуто выше, для DEF допустимо наличие только очень низких уровней биурета (в частности, как указано в нормах применимых ISO и DIN). Таким образом, производство карбамидного раствора, подходящего для преобразования в DEF, особенно проблематично в том случае, когда карбамид производят способом стриппинга.

Изложение сущности изобретения

Для того чтобы наилучшим образом решить одну или более из указанных выше задач, в одном аспекте изобретение обеспечивает способ производства карбамидо-аммиачной смеси, включающий в себя стадии:

- подвергают азотную кислоту реакции с аммиаком в установке по производству нитрата аммония в таких условиях, чтобы получить водный раствор нитрата аммония;
- подвергают диоксид углерода реакции с аммиаком в таких условиях образования карбамида, чтобы получить реакционный раствор, содержащий воду, карбамид, карбамат аммония и непрореагировавшие CO_2 и NH_3 ;

- подвергают указанный реакционный раствор стриппингу, чтобы получить непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода, а также очищенный реакционный раствор; рециркулируют указанные извлеченные аммиак и диоксид углерода в качестве исходных материалов для образования карбамида;

- выполняют разделение указанного очищенного реакционного раствора, чтобы получить водный поток карбамида и поток газа, содержащий CO_2 и NH_3 ;

- подают NH_3 из указанного потока газа в качестве реагента в указанную установку по производству нитрата аммония;

- смешивают одну часть указанного водного потока карбамида с указанным водным раствором нитрата аммония, чтобы получить раствор карбамидо-аммиачной смеси;

- разбавляют вторую часть указанного водного потока карбамида деминерализованной водой с образованием раствора, подходящего для использования в установке для восстановления NO_x .

В другом аспекте изобретение обеспечивает способ производства карбамидо-аммиачной смеси, включающий в себя стадии на которых:

- подвергают азотную кислоту реакции с аммиаком в установке по производству нитрата аммония в таких условиях, чтобы получить водный раствор нитрата аммония;

- подвергают диоксид углерода реакции с аммиаком в таких условиях образования карбамида, чтобы получить реакционный раствор, содержащий воду, карбамид, карбамат аммония и непрореагировавшие CO_2 и NH_3 ;

- подвергают указанный реакционный раствор стриппингу, чтобы получить непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода, а также очищенный реакционный раствор; рециркулируют указанные извлеченные аммиак и диоксид углерода в качестве исходных материалов для образования карбамида;

- выполняют разделение указанного очищенного реакционного раствора, чтобы получить водный поток карбамида и поток газа, содержащий CO_2 и NH_3 ;

- подают NH_3 из указанного потока газа в качестве реагента в указанную установку по производству нитрата аммония;

- смешивают одну часть указанного водного потока карбамида с указанным водным раствором нитрата аммония, чтобы получить раствор карбамидо-аммиачной смеси;

- проводят кристаллизацию быстрым испарением второй части водного потока карбамида с образованием указанного порошка твердого карбамида, который пригоден для разбавления деминерализованной водой с образованием раствора, подходящего для

использования в установке для восстановления NO_x .

Краткое описание чертежей

Фиг. 1–5 представляют собой схематические чертежи деталей оборудования и технологических потоков, относящихся к вариантам осуществления изобретения.

Подробное описание изобретения

Изобретение основано на рациональной идее об объединении производства DEF с производством жидкого удобрения КАС. Оно обеспечивает способ, который является экономически целесообразным и адаптируемым к потребностям рынка, а также экологически безопасным и энергоэффективным благодаря небольшому числу единиц оборудования, отсутствию выбросов в атмосферу и возможности исключить секцию обработки сточных вод. В соответствии с изобретением образующийся при производстве карбамида отходящий аммиачный газ направляют в секцию синтеза нитрата аммония (НА) установки по производству КАС, где отходящие аммиачные газы (аммиак может быть как жидким, так и газообразным (возможно, разведенным)) нейтрализуют азотной кислотой с образованием НА и, соответственно, смешивают с КАС. Таким образом, отходящие газы не выводятся во внешнюю среду, а остаются в процессе.

В частности, неожиданно было обнаружено, что при объединении производства DEF с производством жидкого удобрения КАС можно получить низкую концентрацию биурета в диапазоне от 0,01 мас.% до 0,3 мас.%, несмотря на то что способ включает в себя производство карбамида с помощью способа стриппинга. Считается, что такое низкое содержание биурета достигается в том числе благодаря возможности иметь секцию рециркуляции с относительно низким давлением (НД). Как правило, секция рециркуляции (регенерации) НД установки для стриппинга карбамида содержит множество единиц оборудования, в некоторых из которых применяются высокие температуры (например, около 135°C). Содержание биурета имеет тенденцию к росту вследствие большей продолжительности нахождения в этой секции НД. Возможность исключения оборудования может иметь преимущество с точки зрения сокращения продолжительности нахождения в секции НД (например, ограничение одной ректификационной колонной). Это, в свою очередь, обеспечивает преимущество в виде возможного снижения образования биурета.

Кроме того, в способе по изобретению пар из секции регенерации направляют в секцию синтеза нитрата аммония. В традиционном способе эти пары конденсируют с образованием карбаматного раствора и впоследствии возвращают в секцию синтеза высокого давления (ВД). Это приводит фактически к рециркуляции воды в секции синтеза. В интересующем варианте осуществления карбамид производят в оборудовании,

специально настроенном на производство DEF вместе с КАС. В частности, карбамид производится таким образом с использованием затопленного конденсатора/реактора (который представляет собой карбамидный реактор, объединенный с затопленным карбаматным конденсатором), например бассейнового реактора, который представляет собой горизонтальный затопленный конденсатор/реактор. При такой конфигурации нет необходимости в рециркуляции воды/карбамата в секцию синтеза карбамида. Это является преимуществом, поскольку повышает эффективность синтеза карбамида.

Кроме того, поскольку изобретение позволяет производить карбамидный раствор, предназначенный для DEF, можно адаптировать различные параметры способа так, чтобы свести образование биурета к минимуму. Например, путем снижения температуры в стриппере. Это может иметь значительный эффект, так как биурет преимущественно образуется на выходе из него. Также допустимо снизить температуру и повысить давление в секции НД, чтобы снизить содержание аммиака и уменьшить образование биурета.

В результате этого в растворе DEF больше карбамида будет доступно для улавливания NO_x , что повышает эффективность готового продукта DEF при его применении для денитрификации NO_x при высокой температуре. В результате этого эффективность технологий селективной некаталитической реакции (SNCR) может быть увеличена максимум на 20%. При таком подходе в биурет будет преобразовываться меньше карбамида. Это означает, что, взяв за основу изобретение, можно производить больше готового продукта DEF, чем при использовании существующего решения. При этом для получения одной тонны DEF потребуется приблизительно на 1% меньше сырья. Кроме того, можно избежать значительных капиталовложений, поскольку предварительное выпаривание, конденсация и обработка сточных вод больше не требуются. Этого можно достичь за счет использования находящегося под давлением карбамидного раствора из секции регенерации.

Способ производства карбамида, применяемый в изобретении, приводит к получению водного потока. Вместо выпаривания указанного потока с возникающей при этом необходимостью в обработке сточных вод, способ изобретения обеспечивает его гибкое использование в производстве. По меньшей мере часть потока используется в производстве КАС путем его объединения с нитратом аммония. В то же время на стадии разделения параллельно с указанным водным потоком карбамида образуется аммиак, который используется в производстве нитрата аммония.

Предпочтительно количество водного потока карбамида, используемого в производстве КАС, составляет по меньшей мере количество, соответствующее количеству нитрата аммония, которое образуется из количества аммиака, отделяемого при

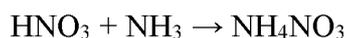
производстве карбамида.

Это можно истолковать в контексте того факта, что раствор карбамидо-аммиачной смеси содержит от 29 мас.% до 38 мас.% карбамида и от 36 мас.% до 46 мас.% нитрата аммония. Таким образом, часть водного потока карбамида, смешиваемая с раствором нитрата аммония, предпочтительно составляет количество, по меньшей мере достаточное для обеспечения желаемого количества нитрата аммония, которое можно получить из количества NH_3 , подаваемого в установку по производству аммиака.

В соответствии с изобретением предоставляется выбор в отношении дальнейшего использования водного потока карбамида. Можно либо использовать его для получения DEF, либо в дальнейшем часть потока (или весь поток) можно использовать в производстве КАС. Будет понятно, что при применении большего количества карбамида в производстве КАС необходимо также соответствующим образом увеличивать количество нитрата аммония. Это может быть нитрат аммония из внешнего источника, нитрат аммония, произведенный непосредственно на месте из аммиака и азотной кислоты, или оба.

В способе изобретения КАС производят путем смешивания водного раствора карбамида с указанным водным раствором нитрата аммония, чтобы получить раствор карбамидо-аммиачной смеси. Нитрат аммония производят путем реакции между аммиаком и азотной кислотой.

При промышленном производстве нитрата аммония применяется кислотно-основная реакция между аммиаком и азотной кислотой:



Обычно используется аммиак в безводной газообразной форме и концентрированная азотная кислота (типичный диапазон концентраций: от 40 до 80 мас.%, например приблизительно 60 мас.%). Раствор нитрата аммония легко образуется посредством экзотермической реакции и, как правило, имеет концентрацию от приблизительно 70% до 95%, например от 83% до 88%. При получении твердых продуктов нитрата аммония, таких как приллы или гранулы, избыток воды выпаривают до достижения концентрации нитрата аммония (НА) от 95% до 99,9%. При получении раствора карбамидо-аммиачной смеси эту стадию можно пропустить. Этот раствор КАС можно получать путем смешивания водного раствора карбамида с раствором нитрата аммония.

Азотную кислоту, используемую в производстве нитрата аммония, можно получать в качестве сырья из внешнего источника. Предпочтительно азотную кислоту получают на месте, поскольку это по существу более целесообразно в экономическом отношении, чем

транспортировка азотной кислоты.

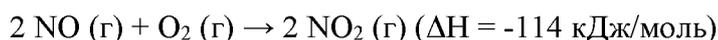
Предпочтительно способ изобретения осуществляется в объединенной системе для производства карбамида и карбамидо-аммиачной смеси. Эта система содержит (i) установку по производству карбамида и (ii) установку по производству нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты. Установка по производству карбамида содержит секцию синтеза карбамида типа стриппинга и расположенную после секции синтеза и связанную с ней по текучей среде секцию очистки карбамида, подходящую для отделения CO_2 и NH_3 от водного раствора карбамида, содержащего указанные CO_2 и NH_3 . В соответствии с изобретением выход для NH_3 из секции очистки установки по производству карбамида соединен со входом для NH_3 установки по производству нитрата аммония, т.е. так, чтобы обеспечить использование NH_3 , отделяемого при производстве карбамида, в качестве сырья для производства нитрата аммония. Дополнительно предусмотрено смешивание водного потока карбамида, получаемого в установке по производству карбамида, с жидким нитратом аммония, получаемым в установке по производству нитрата аммония. С этой целью выход для водного раствора карбамида из секции очистки установки по производству карбамида и выход для водного раствора нитрата аммония из установки по производству нитрата аммония соединены с установкой для смешивания указанного водного раствора карбамида и указанного водного раствора нитрата аммония.

Производство карбамида и карбамидо-аммиачной смеси осуществляют в интегрированной системе. Система изобретения может также включать или не включать в себя установку по производству азотной кислоты. Основным промышленным способом производства азотной кислоты заключается в ее получении из аммиака.

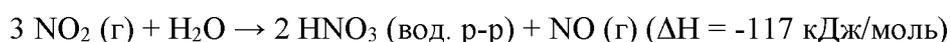
Соответственно, безводный аммиак окисляется до оксида азота в присутствии сетчатого платинового или родиевого катализатора при высокой температуре, составляющей приблизительно 500 К, и давлении 0,9 МПа (9 бар).



После этого оксид азота взаимодействует с кислородом в воздухе с образованием диоксида азота.



Впоследствии он абсорбируется водой с образованием азотной кислоты и оксида азота.



Оксид азота возвращают обратно в систему для повторного окисления. Альтернативно последний этап можно выполнять в воздушной среде:



Полученный водный раствор HNO_3 можно концентрировать путем дистилляции, по существу до приблизительно 68% по массе.

Преимущество способа настоящего изобретения заключается в том, что азотную кислоту можно получать непосредственно на месте, где имеется инфраструктура для производства аммиака, поскольку он также используется в качестве сырья для производства карбамида.

В том случае, когда система изобретения содержит установку по производству азотной кислоты, в эту установку будет по существу подаваться сырье из внешних источников и она будет иметь выход для азотной кислоты, который связан по текучей среде со входом для азотной кислоты установки по производству нитрата аммония.

Установка по производству карбамида может представлять собой полностью оснащенную традиционную установку для стриппинга карбамида, в которой после секций синтеза и регенерации также расположены секция испарения, секция обработки сточных вод и доводочная секция. Тем не менее важным преимуществом изобретения является возможность производства карбамида для DEF и для КАС в установке по производству карбамида способом стриппинга без секции испарения и секции обработки сточных вод. Также можно обойтись без обычной доводочной секции (которая служит для получения твердых форм карбамида, таких как гранулы, пеллеты или приллы). В способе изобретения DEF можно производить путем разбавления части водного потока карбамида, получаемого после разделения реакционного карбамидного раствора, деминерализованной водой. В результате этого получают раствор, подходящий для использования в установке для восстановления NO_x .

Способ изобретения также можно осуществлять таким образом, чтобы производить DEF в твердой форме. С этой целью часть водного потока карбамида, полученного после разделения реакционного карбамидного раствора, можно подвергать кристаллизации быстрым испарением. Этот процесс используется для образования порошка твердого карбамида, который подходит для преобразования путем разбавления деминерализованной водой в раствор, подходящий для использования в установке для восстановления NO_x . Это большое преимущество, поскольку с экономической точки зрения намного выгоднее транспортировать порошок твердого карбамида, чем DEF в виде раствора, что потребовало бы транспортировки большого количества воды с места производства DEF.

В отношении производства твердого карбамидного продукта путем кристаллизации быстрым испарением настоящим приведена ссылка на документ WO 2013/055219. Описанный в этом документе продукт получают путем приложения

механического усилия к кристаллам карбамида. При производстве порошка, который можно растворять для производства DEF, эту стадию можно пропустить. В частности, легкосыпучий порошок карбамида можно получать путем получения водного потока карбамида, как упомянуто выше, выполнения кристаллизации указанного потока быстрым испарением при давлении ниже атмосферного, так чтобы получить твердый продукт, содержащий кристаллизованный карбамид, и пар, содержащий воду и аммиак, причем твердый кристаллизованный карбамидный продукт содержит менее 0,2 мас.% воды; и, предпочтительно, упаковывания твердого кристаллизованного карбамидного продукта в условиях, позволяющих поддерживать содержание воды в упакованном продукте на уровне ниже 0,2 мас.%. Для этого кристаллизацию быстрым испарением предпочтительно осуществляют при давлении ниже 15 кПа, более предпочтительно от 1 до 10 кПа. Кроме того, быстрое испарение предпочтительно осуществляют в виде сушки быстрым испарением.

Быстрое испарение могут выполнять в устройстве для быстрого испарения, например, в высушивающем испарителе мгновенного действия. Высушивающий испаритель мгновенного действия характеризуется тем, что поток жидкости за счет кристаллизации и испарения преобразуется в по существу твердое вещество и пар. В высушивающем испарителе мгновенного действия условия процесса выбирают таким образом, что количество остающейся жидкости равно по существу нулю. Это позволяет обеспечить полное разделение газа и твердых частиц без существенного слипания и обрастания. Еще одно преимущество кристаллизации быстрым испарением состоит в том, что из-за отсутствия суспензии отсутствует необходимость в разделении на твердые частицы и жидкость, например, в центрифуге и в устройстве для переплавки. Это позволяет существенно упростить схему процесса. Такой высушивающий испаритель мгновенного действия представляет собой сосуд, который функционирует, предпочтительно, при давлении в диапазоне от 1 до 15 кПа, а более предпочтительно при давлении от 2 до 10 кПа. В указанном высушивающем испарителе мгновенного действия карбамидный раствор распределяют с помощью распределителя жидкости. При расширении карбамид и биурет спонтанно кристаллизуются в твердые частицы, а оставшиеся компоненты, содержащие воду, аммиак и небольшое количество диоксида углерода, испаряются.

Размер частиц твердого карбамидного продукта, полученного путем адиабатического быстрого испарения, находится в диапазоне от 0,1 мкм до 1000 мкм, предпочтительно от 1 мкм до 800 мкм.

В этом варианте осуществления способ по изобретению позволяет производить

легкосыпучий порошок, который может быть упакован в мешки (20 кг) или большие мешки (т. е. мешки на 500 кг или 1000 кг), которые могут быть легко опорожнены на месте для производства раствора DEF.

Карбамидный порошок, произведенный с применением данного способа, содержит очень малое количество биурета, как правило, менее 0,5%, предпочтительно менее 0,4%, что обуславливает его содержание менее 0,20% или менее 0,15 мас.% в конечном растворе DEF. Это означает, что количество активного карбамида в растворе, соответственно, будет выше при том же содержании твердых веществ. По техническим требованиям содержание биурета в конечном растворе DEF составляет не более 0,3 мас.%. Если для приготовления раствора используют приллы, содержание биурета в растворе составляет, как правило, от 0,27 до 0,36 мас.%.

В этом варианте осуществления способа изобретения полученный твердый кристаллизованный карбамидный продукт упаковывают в условиях, позволяющих поддерживать содержание воды в упакованном продукте на уровне ниже 0,2 мас.%. Такое низкое содержание влаги необходимо для того, чтобы твердый карбамид, который является гигроскопичным по своей природе, оставался порошком, легко высвобождаемым из упаковки и растворимым в растворе. В соответствии с настоящим изобретением содержание воды в упакованном продукте поддерживают ниже вышеупомянутого уровня до тех пор, пока продукт не будет использован для приготовления раствора.

На практике это означает, что полученный порошок, который имеет требуемое низкое содержание влаги, упаковывают в водонепроницаемую упаковку (например, контейнер или мешок). Подходящие упаковочные материалы включают в себя полиэтилен высокой плотности. Другие пластики, пригодные для изготовления гигроскопичных упаковочных материалов, известны в данной области техники. Упаковочный материал может быть непористым и герметичным. Кроме того, упаковка может состоять из многослойного материала.

Вышеупомянутый порошок предназначен для использования при получении DEF путем его растворения в деминерализованной воде. Будет понятно, что его также можно использовать при получении КАС, когда это необходимо, например, в случае высокого спроса на КАС. В последнем случае порошок можно растворять также в обычной водопроводной воде.

В способе по изобретению карбамид можно синтезировать любым подходящим способом стриппинга карбамида. Такие процессы по существу осуществляют в установке для стриппинга. Секция синтеза карбамида установки для стриппинга содержит по меньшей мере реактор, стриппер и конденсатор. Как правило, они функционируют при

высоком давлении (ВД), и в данной области техники обычно называются реактором ВД, стриппером ВД и карбаматным конденсатором ВД. Реактор, стриппер и конденсатор связаны между собой по текучей среде с образованием контура синтеза карбамида. Для специалиста в данной области техники это не требует дополнительного разъяснения. Как правило, реактор производит водный раствор карбамида. Указанный раствор подвергают стриппингу, чтобы получить очищенный раствор, газообразный диоксид углерода и аммиак. Газообразные компоненты конденсируют в конденсаторе, в результате чего образуется карбамат аммония, который рециркулируют в реактор. В зависимости от типа конденсатора также в нем может происходить конверсия значительного количества карбамата аммония в карбамид. Кроме того, конденсатор и реактор могут быть объединены в одно устройство.

В процессе по изобретению очищенный раствор подвергают дополнительному разделению, чтобы получить водный поток карбамида и поток газа, содержащий CO_2 и NH_3 . Это разделение по существу происходит при более низком давлении, чем в секции синтеза. Такое более низкое давление может быть средним давлением (СД), низким давлением (НД) или может включать оба варианта. Секции рециркуляции СД и НД (также называемые секциями регенерации) хорошо известны специалисту в данной области. Преобладающие давления по существу составляют порядка 1–10 МПа, более типично 1–5 МПа, для секции СД и от 0,1 до 1 МПа, более типично от 0,2 до 0,6 МПа, для секции НД. Установка по изобретению и способы модификации установки по изобретению выполнены с возможностью приспособления для осуществления способа так, как описано, путем обеспечения соответствующих секций рециркуляции СД и/или НД.

Часто используемым способом стриппинга карбамида является способ стриппинга с диоксидом углерода, например, описанный в *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A27, 1996, pp 333–350. В этом способе за секцией синтеза следуют одна или более секций регенерации. Секция синтеза содержит реактор, стриппер, конденсатор и скруббер, в котором рабочее давление находится в диапазоне от 12 до 18 МПа и, предпочтительно, в диапазоне от 13 до 16 МПа. В секции синтеза раствор карбамида, выходящий из карбамидного реактора, подается в стриппер, в котором большое количество непрореагировавших аммиака и диоксида углерода отделяется от водного карбамидного раствора. Такой стриппер может представлять собой кожухотрубчатый теплообменник, в котором карбамидный раствор подают в верхнюю часть трубок, а диоксид углерода, подаваемый для синтеза, вводят в нижнюю часть стриппера. В межтрубное пространство вводят пар для нагревания раствора. Карбамидный раствор выходит из теплообменника в нижней части, а паровая фаза выходит из стриппера в

верхней части. Пар, выходящий из указанного стриппера, содержит аммиак, диоксид углерода и небольшое количество воды. Указанный пар конденсируется в теплообменнике с падающей пленкой или в затопленном конденсаторе, который может быть горизонтального типа или вертикального типа. Затопленный теплообменник горизонтального типа описан в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A27, 1996, pp 333–350. Тепло, высвобождаемое при экзотермической реакции конденсации карбамата в указанном конденсаторе, обычно используют для получения пара, применяемого в расположенной после него секции обработки карбамида для нагревания и концентрирования карбамидного раствора. Поскольку в затопленном конденсаторе жидкость находится некоторое время, часть реакции образования карбамида проходит уже в указанном конденсаторе. Образованный раствор, содержащий конденсированные аммиак, диоксид углерода, воду и карбамид вместе с несконденсированными аммиаком, диоксидом углерода и инертным паром, направляют в реактор. В реакторе вышеуказанная реакция преобразования карбамата в карбамид приближается к равновесному состоянию. Молярное соотношение аммиака и диоксида углерода в карбамидном растворе, выходящем из реактора, по существу находится в диапазоне от 2,5 до 4 моль/моль. Также возможно комбинирование конденсатора и реактора в одном узле оборудования. Пример такого узла оборудования описан в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A27, 1996, pp 333–350. Образованный карбамидный раствор, выходящий из карбамидного реактора, подают на стриппер, а инертный пар, содержащий несконденсированный аммиак и диоксид углерода, направляют в секцию очистки, работающую при таком же давлении, что и реактор, или указанный пар направляют непосредственно в секцию синтеза нитрата аммония для нейтрализации (т.е. реакции с азотной кислотой для получения нитрата аммония). В этой секции очистки инертный пар очищают от аммиака и диоксида углерода. В качестве абсорбента в этой секции очистки применяют карбаматный раствор из расположенной после нее системы регенерации. Карбамидный раствор, покидающий стриппер в этой секции синтеза, требует, чтобы концентрация карбамида составляла по меньшей мере 45% по массе и предпочтительно по меньшей мере 50% по массе, чтобы обработка проходила в единственной системе регенерации, расположенной после стриппера. Секция регенерации содержит нагреватель, сепаратор жидкости/газа и конденсатор. Давление в этой секции регенерации находится в диапазоне от 200 до 600 кПа. В нагревателе секции регенерации основную массу аммиака и диоксида углерода отделяют от карбамида и водной фазы путем нагревания карбамидного раствора. Как правило, в качестве нагревающего агента применяют водяной пар. Карбамид и водная фаза содержат небольшое количество растворенного аммиака и диоксида углерода,

который выходит из секции регенерации и направляется в расположенную после нее секцию обработки карбамида, в которой карбамидный раствор концентрируют путем выпаривания воды из указанного раствора.

Настоящее изобретение не ограничено каким-либо конкретным способом производства карбамида. Другие способы и установки включают те, которые основаны на такой технологии, как установки с общей рециркуляцией, способ НЕС, разработанный компанией Urea Casale, способ ACES, разработанный компанией Toyo Engineering Corporation, и способ, разработанный компанией Snamprogetti. Все эти способы, а также другие способы можно использовать в способе изобретения.

В одном варианте осуществления секция очистки карбамида содержит ректификационную колонну, содержащую кожухотрубчатый теплообменник и сепаратор газа/жидкости, причем водный раствор карбамида течет по трубам, а в межтрубном пространстве используется пар. В другом варианте осуществления также можно использовать очищающий газ.

Секция очистки предназначена для удаления CO_2 и аммиака из водного раствора карбамида, производимого в секции синтеза. Водный раствор карбамида по существу содержит карбамид, карбамат аммония и непрореагировавшие CO_2 и NH_3 . Специалисту в данной области техники хорошо известно, что CO_2 и NH_3 в водном растворе карбамида находятся в равновесии с карбаматом аммония. Образование карбамата аммония из CO_2 и аммиака является экзотермической реакцией. Удаление CO_2 и аммиака из водного раствора можно осуществлять путем приложения тепла и/или снижения давления, необязательно с использованием очищающего агента. Перевод CO_2 и аммиака в газовую фазу (испарение) приведет к смещению равновесия в сторону карбамата аммония, таким образом способствуя разложению карбамата аммония, что, в свою очередь, способствует испарению CO_2 и аммиака.

В установке по производству карбамида оборудование, используемое на стадии очистки, по существу называют по основной выполняемой им функции. Термины «система регенерации карбамата», «диссоциатор», «стриппер», «(предварительный) испаритель» являются общепотребимыми. Стадию очистки можно выполнять в оборудовании того же типа, который используется в секции регенерации стандартной установки по производству карбамида. Например, можно использовать ректификационную колонну. Альтернативно можно использовать кожухотрубчатый теплообменник, необязательно с сепаратором газа/жидкости в верхней части сосуда или отдельным сепаратором газа/жидкости. Стадию очистки можно выполнять в один или более этапов. Специалисту в данной области известны также другие конфигурации и виды

оборудования. В качестве необязательного очищающего агента можно использовать CO_2 , аммиак или пар. В стандартной секции регенерации сырьевые материалы аммиак и CO_2 рециркулируют обратно в секцию синтеза карбамида, поэтому нежелательно использовать пар в качестве очищающего агента, поскольку это может привести к усилению рециркуляции воды в секцию синтеза карбамида. Изобретение позволяет избежать этого ограничения. В случае отсутствия рециркуляции аммиака в секцию синтеза, что является предпочтительным, наличие воды после секции очистки не является проблемой.

Часть водного потока карбамида, полученного из секции очистки установки по производству карбамида, используется при получении DEF. В установке по производству DEF применяется, например, (термический) стриппинг с паром под давлением, основанный на прямом впрыскивании (фиг. 3), или испарение в теплообменнике с использованием находящегося под давлением пара посредством кожухотрубчатого или пластинчатого теплообменника (фиг. 4) для контроля качества продукта на содержание аммиака на выходе из секции синтеза карбамида. Такой стриппинг применяют для удаления избытка аммиака, чтобы обеспечить соответствие техническим характеристикам на готовый продукт DEF по содержанию аммиака (0,2 мас.%).

При необходимости, отходящие газы после термического стриппера конденсируют, повышают давление с помощью парового эжектора на по меньшей мере одной стадии и направляют в нейтрализатор в секции синтеза нитрата аммония для объединения с обычными отходящими газами после синтеза. Альтернативно эти отходящие газы направляют непосредственно в секцию нейтрализатора (или в расположенную после нейтрализатора) в установке по производству нитрата аммония (фиг. 3 и 5). Высвобожденный таким образом аммиак используется для нейтрализации азотной кислоты, чтобы получить нитрат аммония. При таком способе можно сократить расход обычного аммиака, используемого для нейтрализации, используя аммиак из термического стриппера. При этом сокращается расход чистого аммиака в установке по производству нитрата аммония. Такую схему можно применять в отношении любой схемы синтеза карбамида. Этот способ повышает эффективность небольшого специализированного производства DEF. Его также можно приспособить для крупномасштабного производства DEF, по мощности аналогичного синтезу карбамида.

Альтернативой вышеупомянутому стриппингу является оптимизация концентрации плава карбамида на стадии синтеза карбамида. В случае стриппинга аммиака или диоксида углерода для получения раствора плава карбамида, подходящего для производства DEF, применяют следующие изменяемые параметры:

- более высокая эффективность стриппинга в стриппере ВД (0,70–0,95);

- более высокое давление в секции с низким давлением (0,4–0,8 МПа (4–8 бар));
- более высокое давление в секции регенерации со средним давлением (1,5–4 МПа (15–40 бар));
- более высокая температура ректификационного нагревателя (90–145°C);
- повышение эффективности конденсации или производительности реактора.

Для осуществления способа можно модернизировать существующую установку для производства карбамида. Обычно установка для производства карбамида содержит секцию синтеза карбамида и расположенную после нее и связанную с ней по текучей среде секцию очистки карбамида, подходящую для отделения CO_2 и NH_3 от водного раствора карбамида, содержащего указанные CO_2 и NH_3 . К установке по производству карбамида добавляют установку по производству нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты. Для этого выход для NH_3 из секции очистки установки по производству карбамида должен быть соединен со входом для NH_3 установки по производству нитрата аммония. Кроме того, выход для водного раствора карбамида из секции очистки и выход для водного раствора нитрата аммония из установки по производству нитрата аммония соединяют с установкой для смешивания указанного водного раствора карбамида и указанного водного раствора нитрата аммония.

Преимущество модернизированной установки заключается в том, что она обеспечивает дополнительную возможность использования аммиака, извлекаемого из установки по производству карбамида, что позволяет обходиться без секции обработки сточных вод.

Способ также можно осуществлять в новой установке, которую можно строить без секции испарения и без секции обработки сточных вод. Следует отметить, что можно также строить новую установку с этими секциями, если наряду с производством DEF и КАС требуется расширить ассортимент разных карбамидных продуктов (включая твердые формы карбамида, такие как приллы или гранулы). Кроме того, с целью производства порошка, который можно растворять для получения DEF, как описано выше, новую установку по производству карбамида в объединенной системе по изобретению следует строить с секцией кристаллизации (быстрым испарением), но, при необходимости, без секции формования, которая традиционно применяется для производства твердых форм карбамида, таких как приллы или гранулы.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано со ссылкой на фигуры. Следует понимать, что фигуры не ограничивают изобретение. Например, изобретение не ограничено конкретными типами оборудования и конкретными системами установок, как показано. На всех фигурах показаны схематические чертежи деталей оборудования и

технологических потоков, относящихся к вариантам осуществления изобретения. Компоненты и потоки указаны на чертежах короткими ключевыми словами.

На фиг. 1 NH_3 и CO_2 подаются в зону синтеза карбамида. Показан вариант осуществления, в котором NH_3 подается в реактор для синтеза карбамида, а CO_2 подается в стриппер с высоким давлением. Образовавшийся раствор карбамида направляется в секцию очистки. Там происходит удаление непрореагировавших NH_3 и CO_2 из раствора. Часть полученного водного потока карбамида используют для получения DEF, а часть — для смешивания с нитратом аммония (не показано), так чтобы получить КАС. Удаленный NH_3 вместо рециркуляции в контур синтеза карбамида направляют в установку (не показана) по производству нитрата аммония.

Следует отметить, что также допустимо использовать часть NH_3 для производства нитрата аммония, а другую часть — рециркулировать для синтеза карбамида. Однако, предпочтительно, в полной мере использовать преимущества изобретения без рециркуляции какой-либо части аммиака.

Фиг. 2 аналогична фиг. 1. В данном случае водный раствор карбамида направляют в резервуар. На этой стадии можно сделать технологический выбор: использовать водный раствор карбамида в производстве КАС, в производстве DEF или в обоих. Преимуществом такой системы является обеспечение буферного количества водного раствора карбамида, что делает процесс более гибким.

На фиг. 3 показано производство DEF с помощью парового стриппинга с прямым впрыскиванием пара и направлением отходящих газов в установку по производству нитрата аммония (посредством впрыскивания пара при НД).

На фиг. 4 показано производство DEF с термическим стриппером. В соответствии с объединенным производством DEF и КАС по изобретению отходящий газ из термического стриппера направляют в нейтрализатор НА, а не в секцию обработки газа и сточных вод для очистки.

На фиг. 5 показана конфигурация, аналогичная представленной на фиг. 4, но с использованием конденсатора и парового эжектора в качестве альтернативного пути направления отходящих газов в секцию НА для нейтрализации. Хотя изобретение было подробно проиллюстрировано и описано на фигурах и в вышеприведенном описании, такие иллюстрации и описание следует рассматривать лишь как иллюстративные или приведенные в качестве примера и не предполагающие ограничения; т.е. изобретение не ограничено описанными вариантами осуществления.

Например, можно применять настоящее изобретение в варианте осуществления, в котором более чем один водный поток отделяют в разных местах в секции регенерации

или после нее для получения водного раствора карбамида.

Другие варианты раскрытых вариантов осуществления могут быть предложены и воплощены специалистами в данной области техники при осуществлении заявленного изобретения на практике после изучения фигур, описания и прилагаемой формулы изобретения. В формуле изобретения слово «содержащий» не исключает других элементов или стадий, а использование единственного числа не исключает множественного. Сам по себе тот факт, что определенные признаки изобретения перечислены в различных зависимых пунктах формулы изобретения, не указывает на то, что сочетание этих признаков не может быть использовано с выгодой.

Таким образом, изобретение включает в себя способ объединенного производства двух разных карбамидных продуктов. Один продукт представляет собой водный раствор карбамида, подходящий для использования при снижении содержания NO_x (по существу указанный как жидкость для очистки выхлопных газов дизельных двигателей (DEF)). Другой продукт представляет собой раствор, используемый в качестве удобрения, а именно карбамидо-аммиачную смесь (КАС). Производства DEF и КАС объединены следующим образом: аммиак, извлекаемый при производстве карбамида, используют в качестве сырья для производства нитрата аммония. По меньшей мере часть водного потока карбамида, получаемого при производстве карбамида, смешивают с нитратом аммония, чтобы получить КАС.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ объединенного производства карбамидо-аммиачной смеси и водного раствора карбамида, включающий в себя стадии, на которых:

- подвергают азотную кислоту реакции с аммиаком в установке по производству нитрата аммония в таких условиях, чтобы получить водный раствор нитрата аммония;

- подвергают диоксид углерода реакции с аммиаком в таких условиях образования карбамида, чтобы получить реакционный раствор, содержащий воду, карбамид, карбамат аммония и непрореагировавшие CO_2 и NH_3 ;

- подвергают указанный реакционный раствор стриппингу, чтобы получить непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода, а также очищенный реакционный раствор; рециркулируют указанные извлеченные аммиак и диоксид углерода в качестве исходных материалов для образования карбамида;

- выполняют разделение указанного очищенного реакционного раствора, чтобы получить водный поток карбамида и поток газа, содержащий CO_2 и NH_3 ;

- подают NH_3 из указанного потока газа в качестве реагента в указанную установку по производству нитрата аммония;

- смешивают одну часть указанного водного потока карбамида с указанным водным раствором нитрата аммония, чтобы получить раствор карбамидо-аммиачной смеси;

- разбавляют вторую часть указанного водного потока карбамида деминерализованной водой с образованием раствора, подходящего для использования в установке для восстановления NO_x .

2. Способ объединенного производства карбамидо-аммиачной смеси и водного раствора карбамида, включающий в себя стадии, на которых:

- подвергают азотную кислоту реакции с аммиаком в установке по производству нитрата аммония в таких условиях, чтобы получить водный раствор нитрата аммония;

- подвергают диоксид углерода реакции с аммиаком в таких условиях образования карбамида, чтобы получить реакционный раствор, содержащий воду, карбамид, карбамат аммония и непрореагировавшие CO_2 и NH_3 ;

- подвергают указанный реакционный раствор стриппингу, чтобы получить непрореагировавшие аммиак и диоксид углерода, а также очищенный реакционный раствор; рециркулируют указанные извлеченные аммиак и диоксид углерода в качестве исходных материалов для образования карбамида;

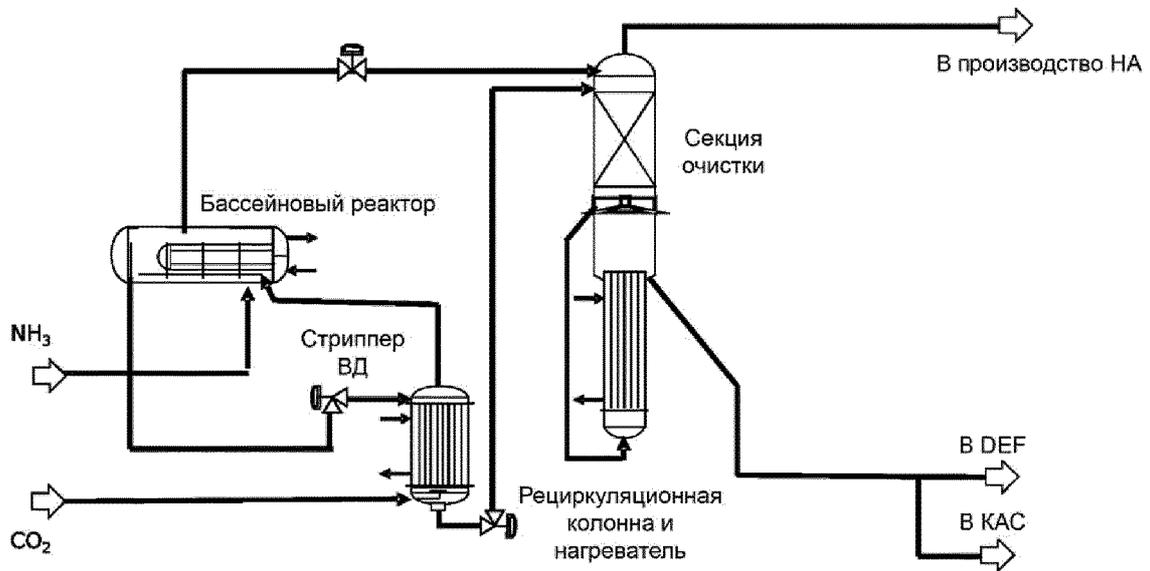
- выполняют разделение указанного очищенного реакционного раствора, чтобы получить водный поток карбамида и поток газа, содержащий CO_2 и NH_3 ;

- подают NH_3 из указанного потока газа в качестве реагента в указанную установку по производству нитрата аммония;

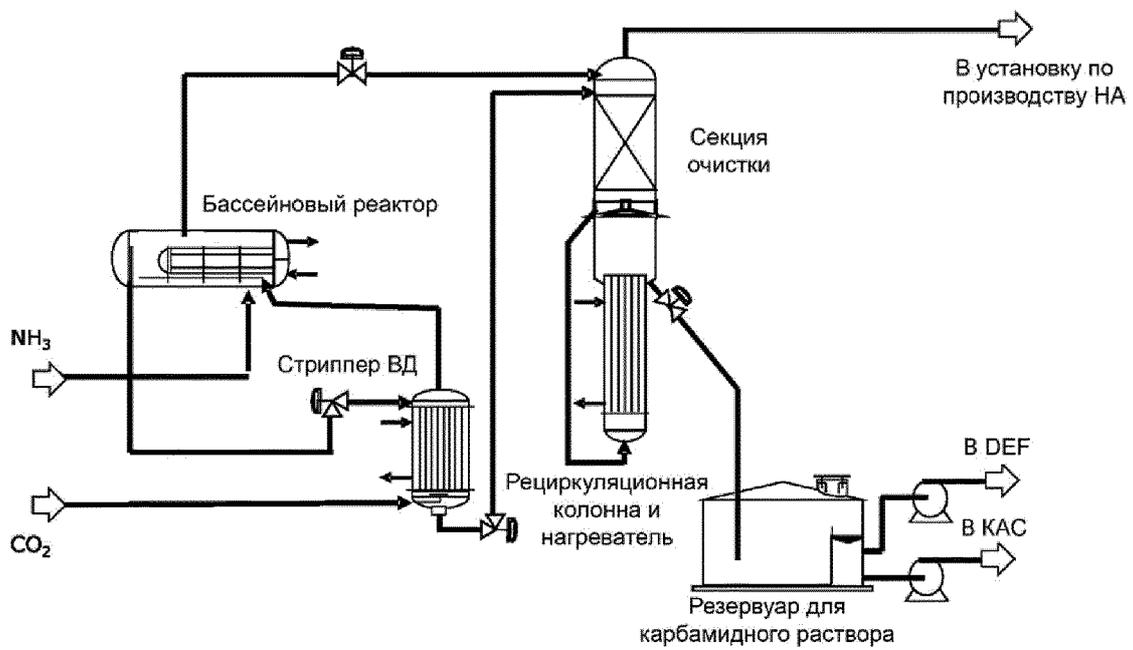
- смешивают одну часть указанного водного потока карбамида с указанным водным раствором нитрата аммония, чтобы получить раствор карбамидо-аммиачной смеси;

- проводят кристаллизацию быстрым испарением второй части водного потока карбамида с образованием указанного порошка твердого карбамида, который пригоден для разбавления деминерализованной водой с образованием раствора, подходящего для использования в установке для восстановления NO_x .

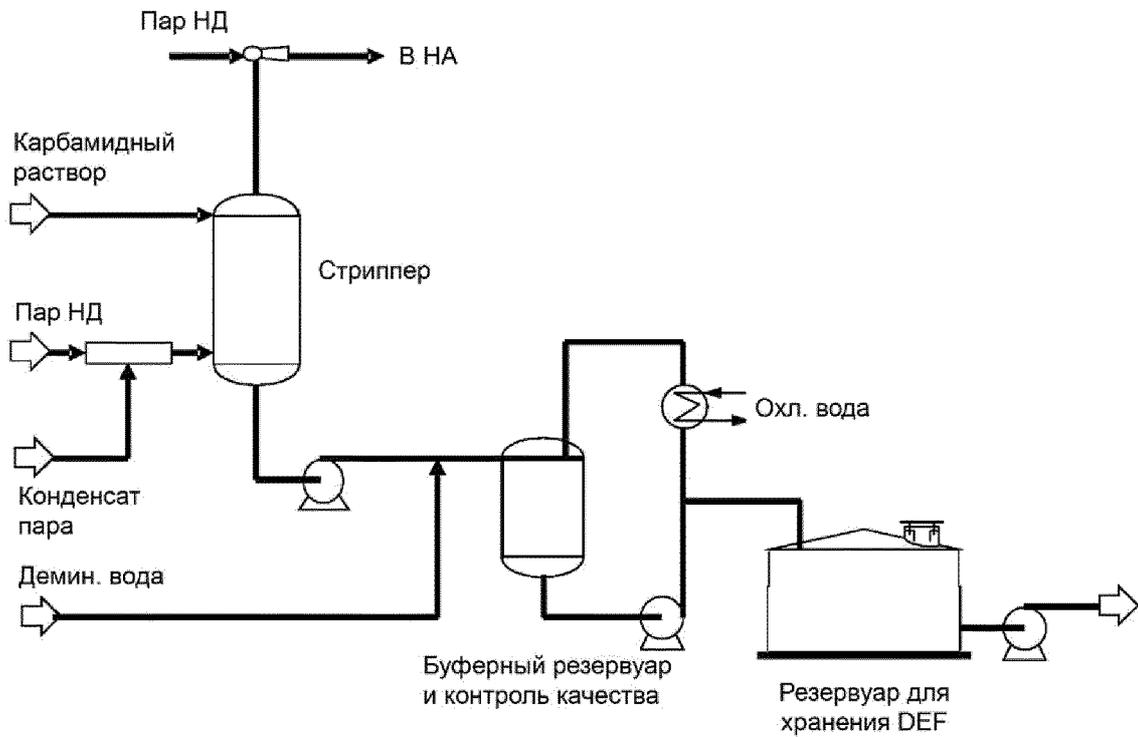
ФИГ. 1



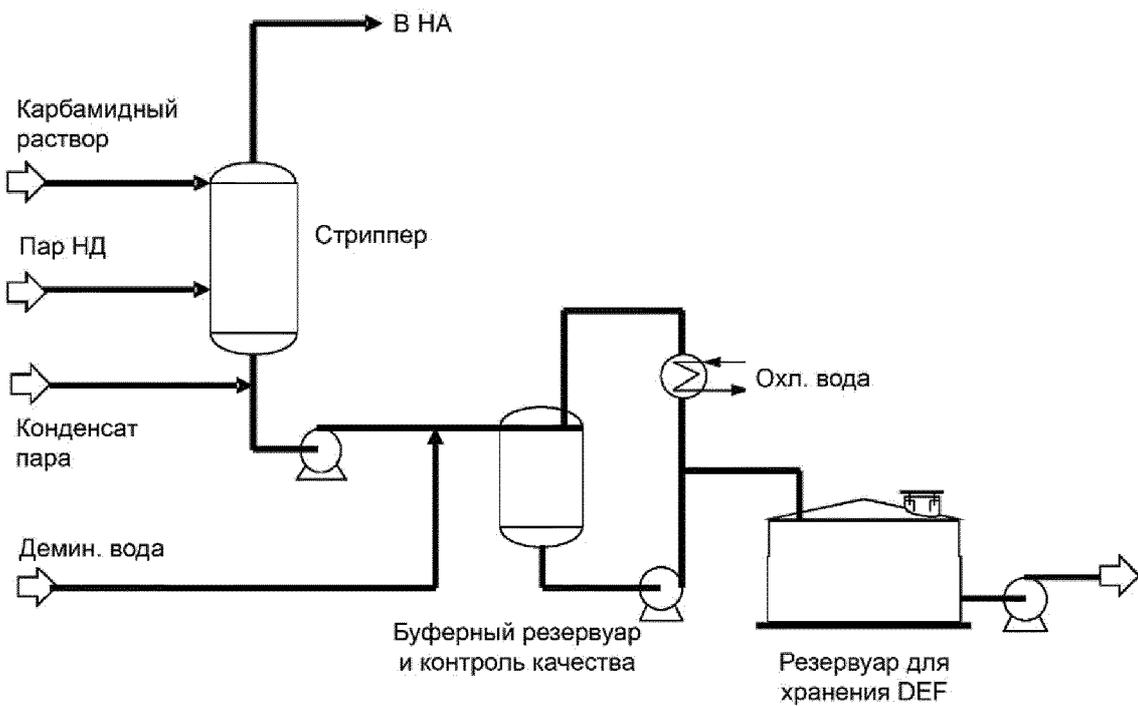
ФИГ. 2



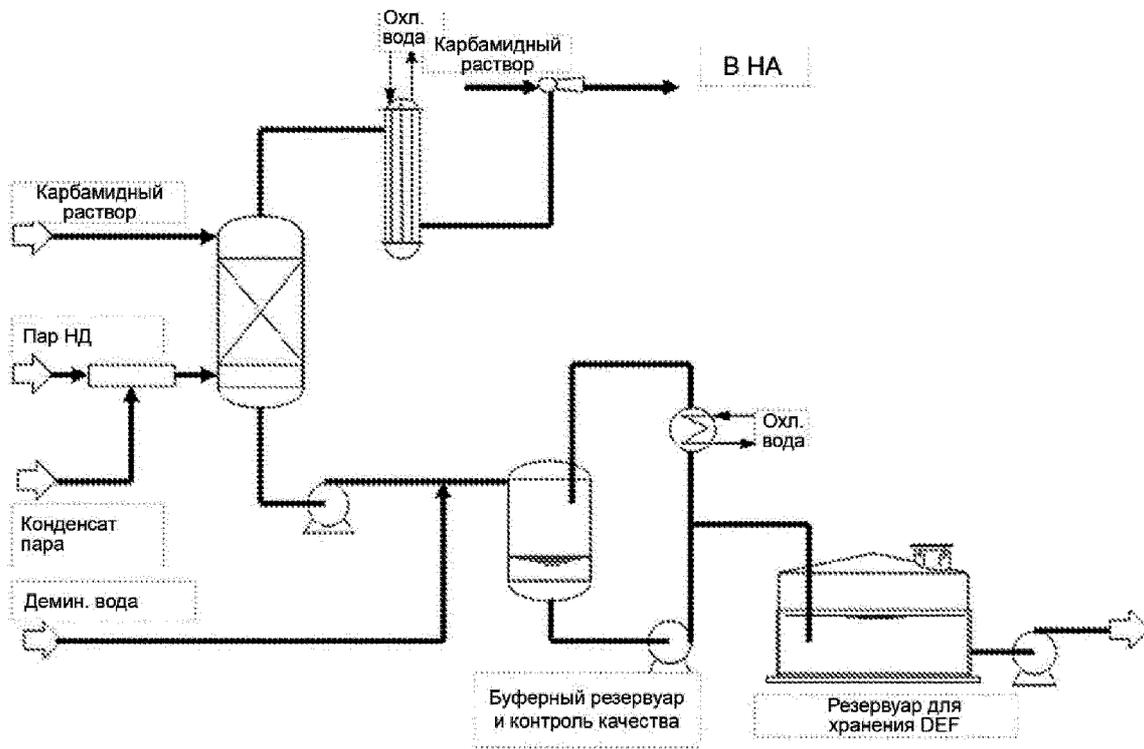
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P107641PC00	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/NL2016/050213	International filing date (<i>day/month/year</i>) 29 March 2016 (29-03-2016)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 25 March 2015 (25-03-2015)
Applicant STAMICARBON B.V.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- the international application in the language in which it was filed
 a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- the text is approved as submitted by the applicant
 the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- the text is approved as submitted by the applicant
 the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
 as suggested by the applicant
 as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
 as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2016/050213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01C1/18 C05C9/00 C07C273/04 C07C273/02 C07C275/02
 B01D3/00 B01J19/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C05C C01C C07C B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 174 379 A (BALDINI REGINALD A [US] ET AL) 13 November 1979 (1979-11-13) cited in the application claim 1 figure 1 column 3, lines 3-54	1-8
A	----- EP 1 856 038 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 21 November 2007 (2007-11-21) cited in the application claim 1	1-8
A	----- WO 2013/055219 A1 (STAMICARBON [NL]) 18 April 2013 (2013-04-18) cited in the application abstract	1-8
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 3 August 2016	Date of mailing of the international search report 10/08/2016
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Guazzelli, Giuditta
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/NL2016/050213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/118414 A1 (PAGANI GIORGIO [IT]) 22 May 2008 (2008-05-22) figure 1 page 4, paragraphs 0072,0073 pages 4-5, paragraph 0080-0081 -----	1-8
Y	EP 2 784 062 A1 (UREA CASALE SA [CH]) 1 October 2014 (2014-10-01) figure 1 column 3, lines 3-6 column 5, paragraphs 0029,0032 -----	1-8
A	US 2 087 325 A (LAWRENCE CHARLES K ET AL) 20 July 1937 (1937-07-20) figure 2 page 3, column 2, lines 3-55 -----	1-8
E	WO 2016/085343 A1 (STAMICARBON [NL]) 2 June 2016 (2016-06-02) figures 2, 3 page 13, lines 27-29 page 7, lines 1-21 page 8, line 4 - page 9, line 10 -----	1,5,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2016/050213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4174379	A	13-11-1979	CA 1107936 A US 4174379 A	01-09-1981 13-11-1979
EP 1856038	A1	21-11-2007	AR 053159 A1 AT 524438 T AU 2006221182 A1 CA 2597761 A1 CN 101137619 A EA 200701926 A1 EP 1856038 A1 JP 5274241 B2 JP 2008538133 A NL 1028497 C2 US 2008286188 A1 US 2013207035 A1 WO 2006096048 A1	25-04-2007 15-09-2011 14-09-2006 14-09-2006 05-03-2008 28-02-2008 21-11-2007 28-08-2013 09-10-2008 12-09-2006 20-11-2008 15-08-2013 14-09-2006
WO 2013055219	A1	18-04-2013	CA 2839657 A1 CN 103748071 A EA 201490094 A1 EP 2766341 A1 JP 5934370 B2 JP 2014530817 A PE 20002014 A1 US 2015026943 A1 WO 2013055219 A1	18-04-2013 23-04-2014 30-07-2014 20-08-2014 15-06-2016 20-11-2014 20-12-2014 29-01-2015 18-04-2013
US 2008118414	A1	22-05-2008	CN 101219971 A EP 1923383 A1 US 2008118414 A1	16-07-2008 21-05-2008 22-05-2008
EP 2784062	A1	01-10-2014	CN 105102423 A EP 2784062 A1 EP 2978741 A1 WO 2014154454 A1	25-11-2015 01-10-2014 03-02-2016 02-10-2014
US 2087325	A	20-07-1937	NONE	
WO 2016085343	A1	02-06-2016	NONE	