

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038075**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.01</p> <p>(21) Номер заявки
201990150</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2017.07.13</p> | <p>(51) Int. Cl. B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01)
C01C 1/08 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)
C07C 273/02 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ МОЧЕВИНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПОВ ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ (AUS 32)

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(31) 10 2016 213 012.9</p> <p>(32) 2016.07.15</p> <p>(33) DE</p> <p>(43) 2019.05.31</p> <p>(86) PCT/EP2017/067657</p> <p>(87) WO 2018/011327 2018.01.18</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТИССЕНКРУПП ФЕРТИЛАЙЗЕР
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ;
ТИССЕНКРУПП АГ (DE)</p> <p>(72) Изобретатель:
Кравчик Томас, Потхофф Маттиас
(DE)</p> <p>(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)</p> | <p>(56) US-A1-2003072698
WO-A1-2006091077
WO-A1-2006004412
DE-A1-10342551
KR-B1-101544503</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(57) Предложен способ получения восстановителя NO_x раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), включающий, по меньшей мере, смешивание воды и сыпучей композиции, содержащей мочевины; и добавку, содержащую компонент (ii): комбинацию по меньшей мере одного полимера или олигомера, содержащего аминогруппы, и по меньшей мере одного функционального поливинилового соединения, предпочтительно полиэтиленimina и поливиниламина; причем массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >60 мас.%, а массовая доля компонента (ii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%, и при этом получают раствор мочевины, и массовая доля компонента (i) в полученном растворе мочевины составляет от 31,8 до 33,2 мас.%.

038075 B1

038075 B1

038075 B1

Настоящее изобретение относится к способам получения восстановителя NO_x раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя) из сыпучей композиции, содержащей мочевины, для применения его в дизельных транспортных средствах и к восстановителю NO_x раствору AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), получаемому способом данного изобретения.

В предшествующем уровне техники известны различные способы получения сыпучих композиций, содержащих мочевины. Ранее частицы мочевины обычно получали способами распылительной кристаллизации путем распыления практически безводного расплава мочевины (содержание воды от 0,1 до 0,3 мас.%) из верхней части башни распылительной кристаллизации в восходящий поток воздуха при температуре окружающей среды и отверждения капель для образования кристаллов (сферических частиц). Полученные таким образом сферические частицы имеют относительно малые диаметры и низкую механическую прочность.

В настоящее время частицы мочевины, имеющие большие диаметры частиц и лучшие механические свойства, обычно получают гранулированием практически безводного расплава мочевины или водного раствора мочевины в псевдооживленном слое, как описано, например, в патенте США 4219589. В указанных способах гранулирования водный раствор мочевины с концентрацией мочевины 70-99,9 мас.%, в форме очень мелкодисперсных капель, имеющих средний диаметр 20-120 мкм, вводят в псевдооживленный слой частиц мочевины, при этом температура выбрана таким образом, что вода в растворе, распыляемом на частицы мочевины, испаряется и мочевина осаждается на частицы, образуя гранулированный материал, имеющий желаемый размер частиц, составляющий 2,5 мм или больше.

Поскольку в условиях указанного способа получают относительно большие количества мелкой пыли, особенно когда используемый раствор мочевины имеет содержание воды более 5 мас.%, часто применяют добавки для гранулирования, которые снижают упомянутое образование пыли. Эффект введения указанных добавок заключается в том, что частицы гранул и особенно их поверхность остаются пластичными, так что образуются круглые частицы, имеющие гладкую поверхность и хорошую механическую стабильность в результате их вращательных движений и столкновений. С учетом вышесказанного, гранулированный материал, полученный таким образом, характеризуется высокой прочностью на сжатие и стойкостью к удару, низкой тенденцией к образованию пыли в результате истирания и, в дополнение к этому, лишь малой склонностью к комкованию, даже в течение длительного хранения. Однако соответствующие добавки для гранулирования находят применение не только в гранулировании с псевдооживленным слоем, но и в других процессах, например, распылительной кристаллизации или гранулировании в барабане.

Используемые добавки для гранулирования обычно представляют собой формальдегид или водорастворимые продукты присоединения и/или конденсации формальдегида и мочевины, но упомянутые продукты необходимо добавлять в относительно больших количествах, и они не беспроблемны в аспекте обращения с ними в силу их токсичных свойств. Утечки формальдегида создают высокий риск для здоровья и окружающей среды, даже несмотря на то, что введение форполимеров мочевины-формальдегида, таких как UF80 или UF85, снизило такие риски. Кроме того, в соответствии с его классификацией как "канцерогенного вещества" согласно IARC (Международное агентство по изучению рака как часть ВОЗ), вопрос рисков для здоровья возникает также в связи с хроническим воздействием паров формальдегида, что невозможно полностью предотвратить даже посредством использования таких форполимеров.

Дополнительной проблемой при гранулировании мочевины является образование пыли, которая, как подразумевается, обозначает частицы, имеющие диаметр меньше 0,5 мм. Образование пыли, по существу, можно приписать трем причинам. Во-первых, следует упомянуть истирание гранулированного материала вследствие перемещений и столкновений между частицами, например в псевдооживленном слое, где количество полученной пыли, по существу, зависит от механических свойств гранулированного материала. В дополнение к этому, каждое сопло образует капли с определенным распределением диаметров, в рамках которого наиболее мелкие капли отверждаются до того, как они встречаются с частицами мочевины, и поэтому пыль, сформировавшаяся таким образом, снова покидает гранулятор с отходящим воздухом. И, наконец, третья причина, которую следует упомянуть, заключается в пыли, образующейся в результате измельчения чрезмерно крупных частиц гранул, которая в процессах и на установках предшествующего уровня техники обычно переносится непосредственно обратно в гранулятор. От 10 до 20 мас.%, измельченных частиц имеют диаметр менее 1 мм, и большая их доля представляет собой пыль. Таким образом, от 1 до 1,5% пыли на тонну конечного продукта возвращается обратно в гранулятор в виде указанной доли измельченных частиц, и 3-5% общего количества пыли на тонну конечного продукта, выходящего из промышленной установки, можно приписать гранулятору.

Для исключения или уменьшения вышеупомянутых недостатков рассмотрены различные альтернативы формальдегиду и водорастворимым продуктам его присоединения и/или конденсации, но каждая из них также страдает от ограничений или недостатков.

Сошлемся в качестве примера на использование лигносульфонатов щелочных металлов, как описано в патенте США 5766302, либо использование глиоксаля или углеводородов. Однако в отношении полученного продукта мочевины, в зависимости от способа получения, указанные варианты приводят к наличию желтоватого или коричневатого цвета, нежелательного во многих случаях, например при производ-

стве меламина. С другой стороны, применение поверхностно-активных веществ, например смесей поливинилацетата и поливинилового спирта, в качестве добавок для гранулирования аналогичным образом приводит к проблемам, так как они проявляют тенденцию к пенообразованию, например, при смешивании добавки с расплавом или в промывных устройствах, где растворяют пыль обработанной мочевины, и эффективность промывных устройств снижается. Склонность указанных веществ к образованию пены также оказывает влияние и на конечный продукт, который имеет более низкую плотность и не принимается рынком. В целом с учетом вышесказанного тенденция к пенообразованию неприемлема при промышленном использовании гранул мочевины.

В аспекте еще более строгих экологических норм, относящихся к выбросу оксидов азота (NO_x) из дизельных транспортных средств, применение растворов мочевины технической степени чистоты становится еще более значительным. Здесь раствор мочевины вводится в выхлопной газ и приводит в результате селективного каталитического восстановления (SCR) к превращению оксидов азота, присутствующих в выхлопном газе, в азот (N_2) и воду (H_2O). Мочевина, впрыскиваемая в выхлопной газ, термически разлагается с образованием аммиака (NH_3). Аммиак, высвобожденный таким образом, восстанавливает оксиды азота, присутствующие в выхлопном газе. Состав указанного раствора мочевины технической чистоты, также известного как жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя, AUS 32 (водный раствор мочевины) или AdBlue®, очень точно зафиксирован стандартом ISO 22241. Раствор мочевины уровня технической чистоты содержит 32,5 мас.%, мочевины. Перечень характеристик качества и примесей также можно найти в стандарте DIN 7007:2005-08. Данный стандарт, в частности, фиксирует предельное значение 5 мг/кг для альдегидов.

Ввиду строгих норм в отношении чистоты мочевины невозможно использовать любые желаемые источники мочевины. С учетом вышесказанного, в общем случае мочевины, полученную непосредственно в условиях приготовления, смешивают с деминерализованной водой (дистиллированной водой) в определенной концентрации и транспортируют к месту применения. В указанном способе наряду с мочевиной также перемещается до 2/3 воды. Кроме того, упомянутые водные растворы невозможно транспортировать и хранить в течение периода времени желаемой длительности; вместо этого возможно биологическое разложение. Альтернативный вариант, т.е. транспортирование гранулированной мочевины к месту применения, часто не удается осуществлять вследствие присутствия альдегидов в гранулированном материале, что препятствует использованию раствора AUS 32 в качестве восстановителя NO_x .

С учетом вышесказанного цель настоящего изобретения заключается в разработке способа получения восстановителя NO_x раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя) из сыпучих композиций, содержащих мочевины, и воды, который если и имеет недостатки предшествующего уровня техники, то в уменьшенной форме.

Указанная цель достигается при помощи объекта данного описания и формулы изобретения.

Неожиданно было обнаружено, что способом настоящего изобретения, путем смешения воды с сыпучей мочевиносодержащей композицией, имеющей удовлетворительные свойства без применения формальдегида и продуктов конденсации мочевины-формальдегид, можно получать восстановитель NO_x раствора AUS 32 и использовать вместе с деминерализованной водой для его производства (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), предпочтительно согласно стандарту ISO 22241. Более конкретно, указанным способом можно получать содержащие мочевины частицы, которые удовлетворяют техническим условиям чистоты для производства раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя). Кроме того, производство раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя) можно отделить от синтеза мочевины и, следовательно, количество, подлежащее транспортировке, можно сократить на величину до 2/3. Это снижает не только необходимый расход топлива, но и выбросы, высвобождаемые в ходе транспортировки. Кроме того, имеется явное уменьшение стоимости и неудобства, сопряженного с упаковыванием восстановителя NO_x раствора AUS 32. Стоимость и неудобство, сопряженные с транспортировкой и упаковыванием восстановителя NO_x раствора AUS 32, которые больше на величину до 2/3 на месте синтеза мочевины в сравнении с местом потребления, намного больше, чем в случае упаковывания и транспортировки меньшего количества гранулированной мочевины.

Можно избегать рисков для здоровья и окружающей среды, которые связаны с использованием формальдегида и продуктов конденсации мочевины-формальдегид; и/или

можно обеспечивать осуществление менее дорогостоящего альтернативного варианта производства композиций по сравнению с композициями, производимыми при использовании формальдегида и продуктов конденсации мочевины-формальдегид.

Мочевинная композиция данного изобретения позволяет применять гранулированную мочевины, оптимизированную для сектора удобрений. Предлагаемая в изобретении композиция мочевины в водном растворе неожиданно полностью удовлетворяет предельным значениям, указанным в стандарте DIN 70070:2005-08, приведенным в табл. 1 для раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя). В отличие от этой композиции мочевины, традиционные для сектора удобрений, как правило, могут не соответствовать указанному стандарту, в частности, вследствие высокого содержания формальдегида; и/или

можно уменьшать или даже полностью исключать образование пыли в ходе получения композиции, и/или

можно получать сыпучую композицию, частицы которой демонстрируют, по меньшей мере, сравнимые или даже лучшие свойства в сопоставлении с композициями, полученными при использовании формальдегида и продуктов конденсации мочевины-формальдегид, особенно в отношении механических свойств, например прочности на сжатие, стойкости к удару, низкой склонности к истиранию или комкованию, особенно в течение длительного хранения.

Настоящее изобретение относится к способу получения восстановителя NO_x раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), включающему, по меньшей мере, смешивание воды и сыпучей композиции, содержащей

мочевину;

добавку, содержащую компонент (ii):

сочетание (комбинацию) по меньшей мере одного полимера или олигомера, содержащего аминогруппы, и по меньшей мере одного функционального поливинилового соединения, предпочтительно сочетание полиэтиленimina и поливиниламина;

причем массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >60 мас.%, а массовая доля компонента (ii) в сыпучей композиции составляет < 1 мас.%, и

при этом получают раствор мочевины, и массовая доля компонента (i) в полученном растворе мочевины составляет от 30 до 35 мас.%, (включительно), в частности от 31 до 34 мас.%, главным образом от 31,8 до 33,2 мас.%. Полученный раствор мочевины, в пределах диапазона концентраций, указанного в стандарте ISO 22241, соответствует восстановителю NO_x , раствор AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя).

Сыпучая композиция изобретения предпочтительно содержит лишь малые количества, если вообще их содержит, альдегидов и/или серы, при их наличии, составляющие менее 20 ч./млн. В контексте данного изобретения это означает, что упомянутые компоненты в получаемом восстановителе NO_x , растворе AUS 32 присутствуют в более низкой концентрации, чем указано в стандарте ISO 22241 и/или DIN 70070:2005-08.

Полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, которые используют в соответствии с данным изобретением, главным образом включают полимеры и олигомеры, имеющие молекулярную массу (ММ) от 250 до 2000000, от 300 до 2000000, от 350 до 2000000, от 400 до 2000000, от 450 до 2000000, от 500 до 2000000, от 550 до 2000000, от 600 до 2000000, от 650 до 2000000, от 700 до 2000000, от 750 до 2000000, от 800 до 2000000, от 850 до 2000000, от 900 до 2000000, от 950 до 2000000, от 1000 до 2000000, от 1050 до 2000000, от 1100 до 2000000, от 1150 до 2000000 и от 1200 до 2000000 Да.

Например, полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, которые используют в соответствии с данным изобретением, могут иметь молекулярную массу (ММ) от 500 до 1000000, от 550 до 1000000, от 600 до 1000000, от 650 до 1000000, от 700 до 1000000, от 750 до 1000000, от 800 до 1000000, от 850 до 1000000, от 900 до 1000000, от 950 до 1000000, от 1000 до 1000000, от 1050 до 1000000, от 1100 до 1000000, от 1150 до 1000000 и от 1200 до 1000000 Да или в диапазоне от 500 до 10000, от 550 до 10000, от 600 до 10000, от 650 до 10000, от 700 до 10000, от 750 до 10000, от 800 до 10000, от 850 до 10000, от 900 до 10000, от 950 до 10000, от 1000 до 10000, от 1050 до 10000, от 1100 до 10000, от 1150 до 10000 и от 1200 до 10000 Да.

Предпочтительно полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, могут иметь содержание азота от 10 до 50 мас.% в расчете на массу полимера или олигомера и содержат первичные, вторичные или третичные аминогруппы, которые независимо содержат алкильные или арилалкильные группы, например C_{1-6} -алкильные или арил- C_{1-3} -алкильные группы, где арил, в частности, может представлять собой фенил или пиридил, который может быть незамещенным или необязательно замещенным 1, 2, 3, 4 или 5 заместителями, независимо выбранными из группы, состоящей из F, Cl, Br, CF_3 , C_{1-6} -алкила, C_{1-6} -алкоксигруппы, NH_2 , C_{1-6} -алкиламиногруппы и ди- C_{1-6} -алкиламиногруппы.

Например, применимые полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, включают полиамины, полимерные полиамины, азотзамещенные виниловые полимеры, полиоксазолины, полипропиленимин и его дендримеры, полиэтиленимин и его дендримеры, полиамидоамин и его дендримеры и сополимеры, а также производные и комбинации двух или больше упомянутых веществ.

Предпочтительные полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, включают полиамины и полимерные полиамины, полиалкиленимины, например, полиэтиленимины и полипропиленимины, поливиниламины, полиалкоксилированные полиамины, этоксилированные полиамины, пропоксилированные полиамины, алкилированные и бензилированные полиамины, а также комбинации двух или больше вышеупомянутых компонентов.

Полимеры и олигомеры, содержащие аминогруппы, которые используют с особым предпочтением, представляют собой полиэтиленимины, дендримеры полиэтиленimina, а также их сополимеры, производные и смеси по меньшей мере двух указанных компонентов.

Подходящие полиэтиленимины могут включать линейные или разветвленные полиэтилениминовые полимеры или олигомеры, содержащие, например, 10 или больше мономерных звеньев, а также их про-

изводные, аналоги, сополимеры и смеси по меньшей мере двух указанных компонентов.

Полиэтиленимины могут быть получены полимеризацией этиленимины и доступны для приобретения на рынке, например, в форме семейств продуктов Lupasol® и Epomin® и среди них, в частности, продукты Lupasol® G20, Lupasol® FG, Lupasol® G35, Lupasol® P и Lupasol® 1595 (продукты Lupasol® доступны для приобретения у фирмы BASF (Флорам-Парк, Нью-Джерси, США)), а также продукты Epomin® SP-003, Epomin® SP-006, Epomin® SP-012, Epomin® SP-018, Epomin® SP-200, Epomin® SP-1000 и Epomin® SP-1050 (продукты Epomin® доступны от фирмы Nippon Shokubai (Осака, Япония)).

Согласно изобретению применимые функциональные поливиниловые соединения главным образом включают соединения на основе повторяющегося звена $(\text{CHXCHY})_n$, в котором X выбран из группы, состоящей из H, NH₂, OH, COOH, COR, CONH₂, CH₂NH₂, CH₂NHR, CH₂OH и CH₂OR, а Y выбран из группы, состоящей из NH₂, OH, COOH, COR, CONH₂, CH₂NH₂, CH₂NHR, CH₂OH и CH₂OR, и где R в каждом случае независимо представляет собой алкил, главным образом C₁₋₆-алкил, или арил, главным образом фенил или пиридил, который может быть незамещенным или необязательно замещенным 1, 2, 3, 4 или 5 заместителями, независимо выбранными из группы, состоящей из F, Cl, Br, CF₃, C₁₋₆-алкила, C₁₋₆-алкоксигруппы, NH₂, C₁₋₆-алкиламиногруппы и ди-C₁₋₆-алкиламиногруппы.

Например, функциональные поливиниловые соединения, используемые в соответствии с данным изобретением, могут иметь молекулярную массу (ММ) от 250 до 2000000, от 300 до 2000000, от 350 до 2000000, от 400 до 2000000, от 450 до 2000000, от 500 до 2000000, от 550 до 2000000, от 600 до 2000000, от 650 до 2000000, от 700 до 2000000, от 750 до 2000000, от 800 до 2000000, от 850 до 2000000, от 900 до 2000000, от 950 до 2000000, от 1000 до 2000000, от 1050 до 2000000, от 1100 до 2000000, от 1150 до 2000000 и от 1200 до 2000000 Да.

Применимые функциональные поливиниловые соединения предпочтительно включают поливиниловый спирт, или поливиниламин, либо их смесь. Функциональное поливиниловое соединение более предпочтительно представляет собой поливиниламин.

Каждое из веществ, поливиниламин и поливиниловый спирт, предпочтительно может иметь молекулярную массу (ММ) от 500 до 1000000, от 550 до 1000000, от 600 до 1000000, от 650 до 1000000, от 700 до 1000000, от 750 до 1000000, от 800 до 1000000, от 850 до 1000000, от 900 до 1000000, от 950 до 1000000, от 1000 до 1000000, от 1050 до 1000000, от 1100 до 1000000, от 1150 до 1000000 и от 1200 до 1000000 Да или в диапазоне от 500 до 10000, от 550 до 10000, от 600 до 10000, от 650 до 10000, от 700 до 10000, от 750 до 10000, от 800 до 10000, от 850 до 10000, от 900 до 10000, от 950 до 10000, от 1000 до 10000, от 1050 до 10000, от 1100 до 10000, от 1150 до 10000 и от 1200 до 10000 Да.

Подходящие поливиниламины охватывают главным образом линейные полимеры и сополимеры, полученные из винилформамидных мономеров, и могут включать в себя катионные и анионные сополимеры поливиниламинов, а также заряженные и протонированные поливиниламины.

Подходящие поливиниламины доступны для приобретения на рынке, например, указанные полимеры из семейства продуктов Lupamin® и среди них, в частности, продукты Lupamin® 1595, Lupamin® 4500, Lupamin® 5095, Lupamin® 9030, Lupamin® 9050 и Lupamin® 9095. Примерами катионных и анионных сополимеров поливиниламинов являются сополимеры из семейства продуктов Luredur® и среди них, в частности, продукты Luredur® Am na, Luredur® AV, Luredur® VH, Luredur® VI, Luredur® VM, Luredur® PR8094, Luredur® PR8261 и Luredur® PR8349. Примерами заряженных или протонированных поливиниламинов являются продукты из серии Catiofast® и среди них, в частности, продукты Catiofast® GM, Catiofast® PL, Catiofast® PR8236, Catiofast® VCB, Catiofast® VFH, Catiofast® VLW, Catiofast® VMP и Catiofast® VSH. Продукты Lupamin®, Luredur® и Catiofast® доступны от фирмы BASF (Флорам-Парк, Нью-Джерси, США).

Если не указано иного, массовые численные значения (мас.%), приводимые в связи с сыпучей композицией, в каждом случае всегда относятся к общей массе сыпучей композиции. Специалисту в данной области техники будет понятно, что данные компоненты и массовые численные значения не обязательно должны соответствовать требованиям для любой произвольно малой доли частиц, а скорее должны удовлетворяться в среднем в пределах репрезентативного количества полученных частиц.

Если не указано иного, массовые численные значения (мас.%), приводимые в связи с восстановителем NO_x раствором AUS 32 или раствором мочевины, в каждом случае всегда относятся к общей массе восстановителя NO_x раствора AUS 32 или раствора мочевины.

Сыпучая композиция изобретения необязательно может содержать дополнительные составляющие части, а также упомянутые составляющие части. Природа составляющих частей и их количество зависят, например, от используемого компонента (i). Например, сыпучая композиция изобретения может содержать воду, например, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%, в частности от 0,1 до 0,3 мас.%, и побочные продукты синтеза мочевины, например, биурет или NH₃. Как правило, доля побочных продуктов составляет не более 1,5 мас.%, главным образом, не более 1,25 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления способа сыпучая композиция содержит, в качестве компонента (iii) добавки, по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алифатических двухосновных кислот, их солей и ангидридов, алифатических трехосновных кислот, их ангид-

ридов, ароматических двухосновных кислот, их солей и ангидридов, а также ангидридов, при этом предпочтительно массовая доля компонента (i) составляет >60 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в композиции составляет <1 мас.%.

Специалисту в данной области техники будет очевидно, что компоненты (ii) и (iii), используемые в производстве сыпучей композиции, вероятно, могут взаимодействовать частично или полностью один с другим, а также, возможно, с мочевиным компонентом (i). Например, для альдегидов или ангидридов карбоновых кислот известно сшивание с мочевиной с образованием ковалентных связей или формирование комплексов мочевины и карбоновых кислот. Такие компоненты как поливиниловый спирт и поливиниламин, например, склонны к образованию водородных связей. Следовательно, может иметь место случай, что компоненты, используемые для производства сыпучей композиции, находятся в составе конечного полученного продукта в частично или полностью модифицированной форме. Настоящее изобретение также охватывает такие модифицированные компоненты.

В особенно предпочтительном варианте осуществления способа сыпучая композиция изобретения содержит

(i) мочевины;

и добавку, содержащую компонент (ii) и компонент (iii):

комбинацию полиэтиленimina и поливинилового спирта или комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алифатических двухосновных кислот, их солей и ангидридов, алифатических трехосновных кислот, их солей и ангидридов, ароматических двухосновных кислот и ангидридов;

при этом предпочтительно массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >97 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

Если композиция данного изобретения включает в себя алифатическую двухосновную кислоту в качестве компонента (iii), она предпочтительно может быть выбрана из группы, состоящей из щавелевой кислоты, малоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, субериновой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой кислоты, ундекандиовой кислоты, додекандиовой кислоты, тридекандиовой кислоты, тетрадекандиовой кислоты, гексадекандиовой кислоты и ангидридов каждой из них. Более предпочтительно двухосновная кислота присутствующего компонента (iii) представляет собой щавелевую кислоту, янтарную кислоту или смесь указанных двух кислот.

Если композиция данного изобретения включает в себя алифатическую трехосновную кислоту в качестве компонента (iii), она предпочтительно может быть выбрана из группы, состоящей из лимонной кислоты, изолимонной кислоты и ангидридов каждой из них. Трехосновная кислота присутствующего компонента (iii) более предпочтительно представляет собой лимонную кислоту.

Если композиция настоящего изобретения включает в себя в качестве компонента (iii) ароматическую двухосновную кислоту или ее ангидрид, указанное вещество предпочтительно может быть выбрано из группы, состоящей из фталевой кислоты, фталевого ангидрида, изофталевой кислоты и терефталевой кислоты. Ароматическая двухосновная кислота компонента (iii) или ее ангидрид, которые присутствуют, более предпочтительно представляют собой фталевую кислоту, фталевый ангидрид или их смесь.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления данного способа сыпучая композиция содержит:

мочевину;

добавку, содержащую компонент (ii) и компонент (iii):

комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты, янтарной кислоты, лимонной кислоты, фталевой кислоты и фталевого ангидрида,

при этом массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >97 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

Особенно предпочтительные варианты воплощения сыпучей композиции в данном способе содержат мочевины;

добавку, выбранную из группы (a)-(g):

(a) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

(c) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина, а также (iii) щавелевую кислоту;

(d) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина, а также (iii) лимонную кислоту;

(e) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина, а также (iii) янтарную кислоту;

(f) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина, а также (iii) фталевую кислоту;

(g) добавка, содержащая (ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина, а также (iii) фталевую кислоту;

вый ангидрид;

при этом массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >97 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

Массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции предпочтительно составляет >97 мас.%, более предпочтительно >98 мас.%, наиболее предпочтительно >98,5 мас.%.

Массовая доля компонента добавки может варьироваться, например, в зависимости от используемых компонентов (ii) и (iii). Предпочтительно массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <0,5 мас.%, более предпочтительно <0,4 мас.%, еще предпочтительнее <0,3 мас.% и даже еще предпочтительнее <0,25 мас.%.

Если компонент добавки включает два или больше компонентов, их относительные доли также могут изменяться. Например, массовое соотношение компонентов (ii) и (iii) может находиться в диапазоне от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1, и охватывать возрастающие значения в интервале между ними.

Особенно предпочтительные варианты воплощения сыпучей композиции настоящего способа включают комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина. Массовое соотношение полиэтиленimina и поливиниламина в пределах комбинации двух указанных компонентов может изменяться, например, в диапазоне от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1, и охватывать возрастающие значения в интервале между ними.

В дополнение к этому массовое отношение сочетания двух компонентов, полиэтиленimina и поливиниламина, к компоненту (iii) также может варьироваться и в каждом случае может находиться, например, в пределах диапазона от 1:20 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 15:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1, и охватывать возрастающие значения в интервале между ними.

В предпочтительном варианте осуществления данного способа сыпучая композиция изобретения по существу не содержит формальдегида. Выражение "по существу не содержит формальдегида" в связи с настоящим изобретением означает, что композиция содержит <0,1 мас.%, предпочтительно <0,05 мас.%, более предпочтительно <0,005 мас.% и даже еще предпочтительнее <0,0005 мас.% формальдегида.

Изобретение дополнительно охватывает восстановитель NO_x раствор AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), который можно получать способом данного изобретения. Указанный восстановитель NO_x раствор AUS 32 отличается от чистых растворов мочевины в воде по своим примесям, которые определяются добавками частиц. Конкретно полимерные добавки трудно охарактеризовать любым другим путем, кроме как через способ.

Все предпочтительные варианты воплощения, которые описаны выше в связи с сыпучей композицией данного изобретения, соответствующим образом применимы также к разработанному использованию добавки для получения сыпучей композиции, содержащей мочевины, и, следовательно, не будут повторяться в данной ситуации.

По соображениям полноты изложения раскрытый ниже в настоящем документе способ представляет собой другой возможный способ получения сыпучей композиции, содержащей мочевины, согласно заявке WO 2015/193377 A1, включающий следующие стадии:

(A) получение мочевиносодержащего раствора;

(B) гранулирование мочевиносодержащего раствора с включением добавки, имеющей состав, описанный выше.

Все предпочтительные варианты воплощения, которые описаны выше в связи с сыпучей композицией данного изобретения, соответствующим образом применимы также к раскрытому способу получения сыпучей композиции, содержащей мочевины, и, следовательно, не будут повторяться в данной ситуации.

В предпочтительном варианте осуществления способа получения сыпучей композиции содержание мочевины в растворе, используемом на стадии (A), составляет >60 мас.%, предпочтительно >95 мас.%, более предпочтительно >97 мас.%, еще предпочтительнее >98 мас.%, даже еще предпочтительнее >98,5 мас.%.

Гранулирование мочевиносодержащего раствора с введением добавки на стадии (B) можно осуществлять общепринятыми способами, известными специалистам в данной области техники, например, путем распылительной кристаллизации (прилирования), гранулирования в барабане или гранулирования в псевдооживленном слое.

В раскрытом варианте осуществления способа получения сыпучей композиции гранулирование выполняют на стадии (B) путем гранулирования в псевдооживленном слое, включающего следующие стадии:

(B1) получение мочевиносодержащих затравочных зерен;

(B2) псевдооживление мочевиносодержащих затравочных зерен;

(B3) подача мочевиносодержащего раствора в распыленном виде с использованием добавки, имеющей состав, описанный выше.

Если добавка содержит два или больше компонентов, каждый из них можно использовать в способе настоящего изобретения по отдельности или вместе, либо же в форме предварительных смесей. Узловые точки и добавление компонентов могут варьироваться. Например, можно добавлять один или несколько компонентов к получаемому раствору мочевины или же добавлять один или несколько компонентов к мочевиносодержащему раствору лишь непосредственно перед его подачей в распыленном виде. В зави-

симости от характеристик компонентов, может быть предпочтительным использование компонентов в форме растворов, суспензий, эмульсий или тому подобного. Подходящие жидкости для приготовления растворов или других композиций включают, в частности, воду, а также органические растворители, например, спирты, простые эфиры и т.д.

Температура мочевиносодержащего раствора предпочтительно составляет $>130^{\circ}\text{C}$.

В одном из вариантов осуществления получения сыпучей композиции способ включает стадию (C):

(C) разделение сыпучей композиции мочевины после ее получения на три фракции, при этом одна фракция (F1) содержит частицы, имеющие желаемый целевой размер, одна фракция (F2) содержит частицы, имеющие размер больше желаемого целевого размера, и одна фракция (F3) содержит частицы, имеющие размер меньше желаемого целевого размера, и причем предпочтительно фракцию F2 возвращают обратно в процесс после измельчения частиц, а фракцию F3 возвращают обратно в процесс.

На установках получения мочевины и ее дальнейшей обработки для приготовления сыпучих композиций также обычно образуется аммиак. При помощи операции мокрой очистки подходящими кислотами, например азотной кислотой или серной кислотой, его можно превращать в соответствующие соли аммония, например нитрат аммония или сульфат аммония, а их можно направлять для дальнейшего использования, например, в виде удобрений. Подходящие способы и процедура мокрой кислотной очистки описаны, например, в документе WO 2010/060535.

В дополнительном варианте осуществления получения сыпучей композиции раскрытый способ включает стадию (D):

(D) мокрая кислотная очистка.

Предпочтительно мокрую кислотную очистку также можно осуществлять с использованием вышеописанных кислот компонента (iii).

Дополнительно раскрытый аспект настоящего изобретения относится к устройству для получения сыпучей композиции, содержащей мочевины, включающему:

(a) гранулятор;

(b) по меньшей мере одно устройство для введения добавки, описанной выше;

(c) по меньшей мере одно устройство для разделения сыпучей композиции на фракции частиц различного размера;

(d) необязательно по меньшей мере одно устройство для выполнения мокрой кислотной очистки.

В предпочтительном варианте воплощения устройства данного изобретения гранулятор (a) представляет собой гранулятор с псевдооживленным слоем.

Раскрытое устройство особенно подходит для осуществления раскрытого способа.

Дополнительный аспект данного изобретения относится к применению раствора мочевины в воде AUS 32, который получают в соответствии с изобретением, в дизельных транспортных средствах, печах, мусоросжигательных заводах, газовых турбинах, судовых двигателях или на промышленных установках восстановления оксидов азота. Для этой цели раствор данного изобретения впрыскивают, например, в поток выхлопного газа, выходящий из транспортного средства, и оксиды азота восстанавливаются до N_2 и H_2O на катализаторе SCR, например, состоящем из титана. Маршрут механизма протекает, например, через термолиз мочевины в изоциановую кислоту и последующий гидролиз до аммиака. Аммиак в конечном итоге реагирует на катализаторе с оксидами азота.

Ниже следует пояснение данного изобретения в виде примеров. Указанные пояснения являются лишь иллюстративными и не ограничивают общий объем настоящего изобретения.

Примеры

Пример 1.

На испытательной установке гранулирование мочевины осуществляли в грануляторе с псевдооживленным слоем, имеющем цилиндрический псевдооживленный слой диаметром 40 см, при температуре около 108°C . Псевдооживленный слой завершался на своем нижнем конце перфорированной пластиной, отверстия которой имели диаметр 2,0 мм. Воздух для псевдооживления поступал в псевдооживленный слой с линейной скоростью потока около 2 м/с. Переливная труба была установлена на 10 см выше опорной плиты на боковой стенке зоны слоя. Затем в колонну гранулятора вводили определенное количество (около 45 кг) частиц или гранул мочевины, имеющих узкое распределение по размерам, в качестве затравочных зерен для гранулирования. Слой с затравочными зёрнами (около 50 см глубиной) подвергали псевдооживлению с помощью горячего воздуха при температуре около 100°C и начинали добавление раствора мочевины концентрации 96-97 мас.%, при температуре около 135°C , как только слой достигал температуры около 108°C , что было предусмотрено для данной серии испытаний. Затем из емкости резервуара вводили раствор мочевины, имеющий содержание воды 3-4 мас.%, в гранулятор с псевдооживленным слоем со скоростью 350 кг/ч через распылительное сопло, которое работало при температуре около 140°C с помощью воздуха, подаваемого со скоростью 240 кг/ч. Затем добавки для гранулирования, используемые согласно табл. 1, приведенной ниже, смешивали с раствором мочевины при температуре около 135° . Твердые частицы отводили из псевдооживленного слоя по выпускной трубе через рав-

ные промежутки времени, составляющие 5 мин, с целью достижения практически постоянной высоты слоя. Затем каждый из образцов твердых частиц, удаленных таким образом, просеивали на ситах с целью установления их распределения по размерам. Никакие твердые частицы не возвращали в гранулятор с псевдооживленным слоем. Длительность периода составляла в каждом случае около 30 мин. По истечении указанного периода времени подачу прекращали, гранулированный материал охлаждали до температуры около 100°C, извлекали из гранулятора с псевдооживленным слоем и разделяли его путем просеивания на различные фракции. После этого фракцию, имеющую желаемое распределение по размерам, охлаждали до температуры около 60°C для проведения анализа свойств указанного продукта. Все фракции взвешивали с целью определения скорости роста гранулированного материала. В дополнение к этому также собирали и взвешивали пыль из мешочных фильтров устройств для отработанного воздуха.

В соответствии с процедурой, описанной выше, также проводили сравнительные испытания гранулирования без введения добавки и с введением поливиниламина (ПВА), смеси поливиниламин/полиэтиленимин или стандартной добавки (мочевина-формальдегидная добавка UF80), а гранулированный материал, полученный в каждом случае, обрабатывали соответствующим образом и анализировали.

В табл. 1а, приведенной ниже, показана соответствующая оценка гранулированных материалов в отношении образования пыли, прочности на сжатие, плотности и комкования. Чувствительность к образованию пыли, которая также указана, является результатом визуальной оценки пыли, собранной из малой камеры охлаждения с псевдооживленным слоем. Шкала, используемая для оценки полученных гранулированных материалов, представлена в табл. 1б.

Таблица 1а

Добавка	---	UF80	ПВА	ПЭИ/ПВА 95/5% масс. ¹⁾	ПЭИ/ПВА/щавелевая кислота 5/90/5% масс. ²⁾
По изобретению (I) /сравнительная (C)	C	C	C	I	I
Дозировка мг/кг	0	5500	500	800	500
Параметры					
Пыль в фильтре гранулятора	5	2	5	3	2
Образование пыли при охлаждении	5	2	4	2	3
Комкование, %	2	1	3	1	2
Твёрдость комка	3	1	3	1	1
Прочность на сжатие	4	2	3	3	2
Объёмная плотность (насыпная)	3	1	3	1	1
Оценка (не взвешено)	22	9	21	11	11

ПВА: поливиниламин

ПЭИ: полиэтиленимин

1) в каждом случае рассчитано на смесь ПВА и ПЭИ

2) в каждом случае рассчитано на смесь ПВА, ПЭИ и щавелевой кислоты

Таблица 1б

Шкала	Пыль в фильтре (%)	Пыль при охлаждении	Прочность на сжатие, кг	Объёмная плотность (г/л)	Комкование (%)	Твёрдость (кг)
1	0-4	0	>3,5	>675	0	нулевая
2	>4-6	1	>3,0-3,5	675-665	0-10	низкая
3	>6-8	2	>2,5-3,0	<665-655	11-20	умеренная
4	>8-10	2-3	>2,0-2,5	<655-645	21-30	высокая
5	>10	3	<2,0	<645	>30	

Пример 2.

В соответствии с процедурой, описанной в примере 1, определяли влияние предлагаемой в изобретении добавки для гранулирования, состоящей из щавелевой кислоты в различных дозировках и 500 мг/кг смеси полиэтиленимина и поливиниламина (40 мас.%/60 мас.%, в каждом случае рассчитано на смесь полиэтиленимина и поливиниламина). Указанное добавление выполняли путем введения щавелевой кислоты в емкость резервуара для раствора мочевины и подачи смеси полиэтиленимин/поливиниламин в поток мочевины, подаваемый в сопло перед распылением. Полученный таким образом раствор мочевины с содержанием воды 3 мас.% затем подавали при температуре 132°C со скоростью 350 кг/ч и осуществляли обработку, как описано в примере 1. Соответствующее сравнительное испытание с формальдегидом проводили аналогичным образом.

Ниже в табл.2 представлена соответственная доля пыли в грануляторе с псевдоожиженным слоем.

Таблица 2

	По изобретению (I) / сравнительный (C)	Дозировка в мг/кг	Содержание пыли/ гранулятор в %
Щавелевая кислота	I	0	5,19
	I	250	4,44
	I	500	4,05
	I	1000	2,81
Формальдегид	C	4500	3,9

Исследования гранулированных материалов, полученных по примерам 1-2, показали, что и образование пыли, и свойства гранулированного материала (прочность на сжатие, склонность к комкованию), улучшались при введении добавок в соответствии с изобретением. Данный результат был сравним с результатами, полученными при использовании формальдегида, или был даже лучше их, и требовались значительно меньшие количества добавки.

Пример 3.

На основе результатов примера 3 в табл.3 показано сопоставление между сравнительным раствором мочевины с типичным процентом содержания компонента в удобрении, т.е. типичной мочевиной, используемой в качестве удобрения, и раствором мочевины данного изобретения.

Таблица 3

	Технические условия для AUS32 из стандарта DIN 70070:2005-08, таблица 1		Сравнительный раствор мочевины с использованием типичной мочевины сорта для удобрений	Раствор мочевины по изобретению	
	Мин.	Макс.			
Содержание мочевины	31,8	33,2	32,5	32,5	% масс.
Плотность при 20°C	1,087	1,093	н.у.	1,0903	г/см ³
Преломление при 20°C	1,3814	1,3843	н.у.	1,3828	
Щёлочность в виде NH ₃		0,2	н.у.	0,2	%
Биурет		0,3	0,276-0,333	<0,3	%
Альдегиды		5	1138-1788	<5	мг/кг
Нерастворимые компоненты		20	н.у.	<20	мг/кг
Фосфаты (PO ₄)		0,5	н.у.	<0,5	мг/кг
Ca, Fe (каждый)		0,5	н.у.	<0,5	мг/кг
Cu, Zn, Cr, Ni, Al (каждый)		0,2	н.у.	<0,2	мг/кг
Mg, Na, K (каждый)		0,5	н.у.	<0,5	мг/кг

Как можно видеть в табл. 3, раствор мочевины по изобретению с 32,5 мас.%, мочевины удовлетворяет пределам, приведенным в технических условиях (табл.1 стандарта DIN 70070:2005-08). В случае раствора типичной промышленной мочевины (мочевина сорта для удобрений), также с 32,5 мас.% мочевины, значения для альдегидов намного выше пределов. Содержание биурета находится в окрестности предела. Другие количественные отношения в растворе типичной промышленной мочевины (мочевина сорта для удобрений) не указаны (н.у.).

Ввиду известного очень высокого содержания альдегидов в сравнительном растворе типичной промышленной мочевины возможное применение сыпучей композиции мочевины по изобретению, которая также разработана для сектора удобрений, в области раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя) является неожиданным. В то же время, сыпучая композиция по изобретению может быть значительно более сухой, и ее лучше транспортировать по сравнению с мочевиной марки технической чистоты. Сыпучая композиция по изобретению демонстрирует повышенную стабильность частиц, пригодность для хранения (в мочеvine марки технической чистоты повышенная склонность к слеживанию), пониженное образование пыли и более низкую абсорбцию воды, чем обычная мочевина марки технической чистоты. Указанные вышеупомянутые недостатки затрудняют воспроизводимое приготовление раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя) из мочевины марки технической чистоты.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения восстановителя NO_x раствора AUS 32 (жидкость для очистки выхлопов дизельного двигателя), включающий, по меньшей мере, смешивание воды и сыпучей композиции, содержащей:

(i) мочевины;

и добавку, содержащую компонент (ii):

комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

причем массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >60 мас.%, а массовая доля компонента (ii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%, и

при этом получают раствор мочевины, и массовая доля компонента (i) в полученном растворе мочевины составляет не менее 31,8 мас.% и не более 33,2 мас.%.

2. Способ по п.1, в котором добавка содержит компонент (iii):

(iii) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алифатических двухосновных кислот и ангидридов, алифатических трехосновных кислот и ангидридов, ароматических двухосновных кислот и ангидридов,

при этом массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >60 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

3. Способ по п.1 или 2, в котором сыпучая композиция содержит:

(i) мочевины;

добавку, содержащую компонент (ii) и компонент (iii):

(ii) комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

(iii) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алифатических двухосновных кислот и ангидридов, алифатических трехосновных кислот и ангидридов, ароматических двухосновных кислот и ангидридов;

при этом массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >97 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором сыпучая композиция содержит:

(i) мочевины;

добавку, содержащую компонент (ii) и компонент (iii):

комбинацию полиэтиленimina и поливиниламина;

по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты, янтарной кислоты, лимонной кислоты, фталевой кислоты, фталевого ангидрида,

при этом массовая доля компонента (i) в сыпучей композиции составляет >97 мас.%, а массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в сыпучей композиции составляет <1 мас.%.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором полиэтиленimin в компоненте (ii) имеет молекулярную массу в диапазоне 500-2000000 Да.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором поливиниламин в компоненте (ii) имеет молекулярную массу в диапазоне 500-1000000 Да.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором массовая доля компонента (i) в композиции составляет >98 мас.%, предпочтительно $>98,5$ мас.%.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что массовая доля общей суммы компонентов (ii) и (iii) в композиции составляет $<0,5$ мас.%, предпочтительно $<0,4$ мас.%, более предпочтительно $<0,3$ мас.% и наиболее предпочтительно $<0,25$ мас.%.

