

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391839** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки  
**2023.08.09**(22) Дата подачи заявки  
**2020.07.03**(51) Int. Cl. *C22C 38/00* (2006.01)  
*C07C 273/04* (2006.01)  
*C22C 38/02* (2006.01)  
*C22C 38/04* (2006.01)  
*C22C 38/20* (2006.01)  
*C22C 38/22* (2006.01)  
*C22C 38/26* (2006.01)  
*C22C 38/40* (2006.01)  
*B01J 19/02* (2006.01)(54) **ОТГОННОЕ УСТРОЙСТВО, ТРУБКА ТЕПЛООБМЕННИКА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КАРБАМИДА**(31) **19184798.7**(32) **2019.07.05**(33) **EP**(62) **202290076; 2020.07.03**(71) Заявитель:  
**СТАМИКАРБОН Б.В. (NL)**(72) Изобретатель:  
**Офей Кирк Ангиоах, Схердер  
Александр Алейда Антониус (NL)**(74) Представитель:  
**Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)**

(57) Изобретение относится к отгонному устройству высокого давления для установки по производству карбамида, способу изготовления компонента, трубке теплообменника и устройству, содержащему трубку из легированной стали. Также описана установка по производству карбамида, состоящая из части оборудования, содержащей определенные стальные сплавы. Отгонное устройство высокого давления для установки по производству карбамида представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, содержащий трубки, оболочку и верхнюю и нижнюю трубные решетки, при этом отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема карбамидного раствора дополнительно содержащего карбамат в верхней части трубок, и впускное отверстие для приема пара в пространстве кожуха между оболочкой и трубками и двумя трубными решетками, причем трубки содержат по меньшей мере одну часть, изготовленную из ферритной стали, которая находится в контакте с указанным карбамидным раствором, содержащим карбамат. Трубка теплообменника представляет собой биметаллическую трубку, содержащую внутренний и наружный слой трубки, причем внутренний слой трубки изготовлен из ферритного стального сплава, а наружный слой трубки изготовлен из материала, выбранного из группы дуплексной нержавеющей стали, титана, титановых сплавов, циркония, циркониевых сплавов и аустенитной нержавеющей стали. Способ изготовления компонента, который содержит первую и вторую части, которые имеют металлическую связь друг с другом, причем первая часть изготовлена из ферритной нержавеющей стали, а вторая часть из стали другого типа, включает заполнение части формы для литья, соответствующей указанной первой части, первым порошком из ферритного сплава из нержавеющей стали; заполнение части формы для литья, соответствующей указанной второй части, вторым порошком сплава, композиция которого отличается от указанного первого порошка сплава из нержавеющей стали; и горячее изостатическое прессование (ГИП), с получением цельного объекта. Устройство содержит по меньшей мере одну стальную трубку; по меньшей мере один элемент держателя, состоящий из стали, имеющей дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру, причем стальная трубка проходит сквозь элемент держателя и прикреплена к элементу держателя посредством сварного шва, образованного на наружной поверхности трубки и на элементе держателя; при этом стальная трубка представляет собой трубку, содержащую внутреннюю часть трубки, которая имеет чисто ферритную микроструктуру, и наружную часть трубки, которая имеет дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру.

**A1****202391839****202391839****A1**

## **ОТГОННОЕ УСТРОЙСТВО, ТРУБКА ТЕПЛООБМЕННИКА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КАРБАМИДА**

Область техники к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к отгонному устройству высокого давления для установки по производству карбамида, способу изготовления составного элемента, трубке теплообменника и устройству, содержащему трубку из легированной стали. Также описана установка по производству карбамида, часть которого состоит из оборудования, содержащего определенные стальные сплавы.

Уровень техники

В промышленности карбамид получают в результате реакции  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  с образованием карбамата аммония и дегидратацией карбамата в карбамид и воду с получением раствора карбамида. Раствор, полученный в результате синтеза карбамида, содержит карбамид, воду, карбамат аммония и аммиак. Промежуточный продукт карбамата аммония является чрезвычайно коррозионным, по меньшей мере при более высоких температурах, обычно применяемых в секции синтеза высокого давления установки по производству карбамида. Из-за коррозионности раствора для синтеза производители карбамида вынуждены устанавливать очень жесткие требования к качеству и композиции строительных материалов, в частности для обеспечения достаточно длительного срока службы оборудования, работающего под высоким давлением.

Известно, что аустенитная нержавеющая сталь, подвергнутая воздействию карбаматсодержащих растворов, участвующих в синтезе карбамида, может храниться в пассивированном (некоррозионном) состоянии под воздействием заданного количества кислорода, например при введении пассивирующего воздуха в секцию синтеза высокого давления (Ullmann's Encyclopaedia, глава Urea, 2010 г.). Пассивация обеспечивается путем образования защитного слоя оксида хрома. Однако слой оксида может медленно растворяться в растворе горячего карбамата.

Как правило, системы коррозии пассивирующих металлов можно анализировать с использованием кривых поляризации. В первом случае кривая катодной поляризации имеет только одну стабильную кривую пересечения с кривой анодной поляризации металла. Например, это типично для нержавеющей стали в кислотных растворах, содержащих окислители. Во втором случае кривая анодной поляризации и кривая

катодной поляризации имеют три точки пересечения в разных потенциалах, один из которых нестабилен, один находится в активной области, а другой — в пассивной. Нержавеющие стали в растворах карбамата кислорода типичны для этого поведения. В третьем случае существует только одна точка пересечения, которая находится в активной области с высокой скоростью коррозии. Этот случай характерен для нержавеющей стали в карбаматных растворах без воздуха (G. Notten, Cell Engineering Guide, KCI Publishing 2008, параграф 2.4.5).

Использование пассивирующего воздуха имеет недостаток, заключающийся в том, что для заданного абсолютного давления в реакторе (фиксированного по конструкции реактора) парциальное давление  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  становится ниже из-за инертных веществ в реакторе, тем самым уменьшая температуру кипения жидкой реакционной среды, при которой реактор работает, так что преобразование уменьшается. Эффективный объем реактора также снижается за счет инертных веществ. Кроме того, пассивирующий воздух заканчивается в потоке поступающего инертного газа, который должен быть выведен из секции синтеза. Для этого требуется удалить аммиак из инертных веществ. При этом объем пассивирующего воздуха возрастет и увеличится рециркуляция  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в виде карбаматного раствора среднего давления или низкого давления, а это является недостатком.

Выбросы аммиака являются проблемой, так как вредят окружающей среде и приводят к потере исходного сырья. Чтобы избежать образования смесей взрывчатых смесей после очистки инертных веществ, можно удалить водород из подачи  $\text{CO}_2$  выше по потоку в секции синтеза.

Температура — это важный фактор для коррозионных свойств сталей, используемых в синтезе карбамида. Например, слой пассивирующего оксида может быть менее стабильным при более высоких температурах. Кривые поляризации также зависят от температуры.

В процессах производства карбамида с применением отгонного устройства теплообменные трубки в отгонном устройстве высокого давления, как правило, представляют точку первостепенной важности в отношении риска коррозии из-за комбинации высоких температур, высокого содержания карбамата и низкого парциального давления кислорода в этих трубках.

Отгонное устройство представляет собой дорогостоящую деталь оборудования, поэтому очень важно обеспечить длительный срок его эксплуатации. Обычно он ограничен коррозией, особенно в трубках теплообменника. Кроме того, замена, ремонт или устранение закупорки трубок связаны с большими затратами, в том числе в

отношении простоя установки, и создают риски нестабильной работы. Следовательно, техническое обслуживание отгонного устройства следует свести к минимуму. Более низкая интенсивность коррозии позволяет уменьшить частоту обязательных осмотров оборудования установки, тем самым увеличивая время ее безотказной работы. Низкая интенсивность коррозии также важна для достижения очень высокой требуемой надежности оборудования отгонного устройства, обеспечения высокого коэффициента поточной эксплуатации и уменьшения количества нежелательных остановов.

В установках по производству карбамида со стриппингом  $\text{CO}_2$  долгое время применялась аустенитная сталь UNS S31050 (25Cr-22Ni-2Mo), для которой обычно требуется не менее 0,6% об. пассивирующего кислорода, добавляемого в виде воздуха.

В 90-х годах XX века в качестве материалов конструкции установок по производству карбамида начали использовать дуплексные аустенитно-ферритные стальные сплавы.

В данной области дуплексные нержавеющие стали называются «дуплексными», поскольку они имеют двухфазную микроструктуру, состоящую из зерен ферритной и аустенитной нержавеющей стали.

В установках по производству карбамида со стриппингом  $\text{CO}_2$  типа Stamicarbon в секции синтеза высокого давления можно использовать дуплексный стальной сплав, согласно описанию в WO 95/00674. Такая сталь продается под торговой маркой Safurex® и представляет собой супердуплексную сталь, также известную как UNS S32906. Применение этого супердуплексного стального сплава позволило снизить уровень пассивирующего кислорода на 50%, что дало добавленного пассивирующего воздуха в количестве 0,3% об. кислорода относительно подачи  $\text{CO}_2$  и даже более низкие уровни, например 0,1% об. Этот сплав можно использовать для всего оборудования высокого давления в установке по производству карбамида, особенно для деталей, подверженных воздействию горячего карбамата (например, выстилки, трубопроводов), т.е. в секции синтеза высокого давления. Общая интенсивность пассивной коррозии составляет менее 0,01 мм в год на потоке (т.е. в процессе эксплуатации); однако в определенных вертикальных частях трубок отгонного устройства, которые подвержены воздействию самых высоких температур в процессе эксплуатации, пассивная интенсивность коррозии достигает 0,09 мм в год на потоке.

Дополнительные подходящие дуплексные стальные сплавы описаны в патентах WO 2017/013180 и WO 2017/014632, также опубликованных под номером US 2018/195158. В них описан дуплексный сплав из нержавеющей стали с низкой интенсивностью пассивной коррозии в карбаматных средах при более высокой

температуре, например выше 200°C. В частности, этот сплав подходит для трубок отгонного устройства.

В установках по производству карбамида с системой стриппинга аммиака или автоматического стриппинга (процесс *Snamprogetti*) в течение длительного времени применяли трубки из титана. Позднее стали использовать биметаллические трубки. Они состоят из двух коаксиальных трубок, внешней трубки из аустенитной нержавеющей стали и внутренней циркониевой трубки. В последнее время используют циркониевые трубки и трубки, полученные путем экструзии титановых (внешних) и циркониевых (внутренних) заготовок.

#### Раскрытие изобретения

Изобретение относится к отгонному устройству высокого давления для установки по производству карбамида, при этом отгонное устройство представляет собой кожухотрубный теплообменник, содержащий трубки, оболочку и верхнюю трубную решетку, а также нижнюю трубную решетку, при этом отгонное устройство представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, при этом отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема карбамидного раствора, также содержащего карбамат, в верхней части трубок, и при этом отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема пара в пространстве кожуха между оболочкой и трубками и двумя трубными решетками, причем трубки содержат по меньшей мере одну часть, изготовленную из ферритной стали, которая находится в контакте с указанным карбамидным раствором, содержащим карбамат. Предпочтительно части трубки должны иметь чисто ферритную микроструктуру.

Изобретение также относится к способу изготовления составного элемента, причем составной элемент содержит первую и вторую части, которые имеют металлургическое соединение друг с другом, причем первая часть изготовлена из ферритной нержавеющей стали, а вторая часть — например, из стали другого типа, причем способ включает:

i) обеспечение формы для литья, определяющей форму подлежащего изготовлению объекта.

ii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной первой части, первым порошком из сплава нержавеющей стали, который представляет собой порошок ферритного сплава из нержавеющей стали.

iii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной второй части, вторым порошком сплава из нержавеющей стали, элементная композиция которого отличается от указанного первого порошка сплава из нержавеющей стали.

iv) подвергание указанной формы, заполненной указанными первым и вторым

порошками сплава из нержавеющей стали, горячему изостатическому прессованию (ГИП), с получением цельного объекта.

Ферритная нержавеющая сталь содержит, в % масс.:

C не более 0,005

Si от 0,1 до 0,4

Mn не более 0,4

P не более 0,020

S не более 0,020

Cu не более 0,25

Ni не более 0,50

Cr от 20,0 до 35,0

Mo от 0,75 до 1,50

N от 0,0050 до 0,0125

Nb от 0,060 до 0,375

остальное: Fe не более 0,50% масс. от общего количества добавленных технологических элементов и примеси, при этом количество Nb в % масс. должно соответствовать следующему уравнению:  $12 \cdot (N \text{ в } \% \text{ масс.}) < Nb < 30 \cdot (N \text{ в } \% \text{ масс.})$ ;

причем составной элемент предназначен для установки по производству карбамида, при этом первая часть имеет чисто ферритную микроструктуру, а вторая часть выполнена из аустенитной или дуплексной нержавеющей стали.

Изобретение также относится к трубке теплообменника, причем трубка теплообменника представляет собой биметаллическую трубку, содержащую внутренний слой и наружный слой, причем внутренний слой изготовлен из ферритного стального сплава, а наружный слой изготовлен из материала, выбранного из группы дуплексной нержавеющей стали, титана, титановых сплавов, циркония, циркониевых сплавов и аустенитной нержавеющей стали.

Изобретение также относится к устройству, содержащему:

— по меньшей мере одну стальную трубку;

— по меньшей мере один элемент держателя, состоящий из стали, имеющей дуплексную аустенитную микроструктуру, или чисто аустенитную микроструктуру, причем стальная трубка проходит сквозь элемент держателя и прикреплена к элементу держателя посредством сварного шва, образованного на наружной поверхности трубки и на элементе держателя;

причем устройство имеет следующие характеристики:

— стальная трубка представляет собой трубку соединения, содержащую

внутреннюю трубку, которая имеет чисто ферритную микроструктуру, и наружную трубку, которая имеет дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру.

Например, ферритный стальной сплав, используемый в изобретении, имеет чисто ферритную микроструктуру. Следовательно, сталь, например, имеет однофазную ферритную микроструктуру. В частности, ферритный стальной сплав в настоящем документе не представляет собой дуплексную ферритную аустенитную нержавеющую сталь.

#### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 схематично представлен пример отгонного устройства соответствии с изобретением.

На фиг. 2 схематично представлен пример установки по производству карбамида в соответствии с изобретением.

На фиг. 3 схематично представлен другой пример отгонного устройства в соответствии с изобретением.

#### Осуществление изобретения

В первом аспекте изобретение в широком смысле основано на рациональном представлении о том, что ферритные стальные сплавы с упомянутыми элементными композициями, которые включают Nb, могут использоваться в секции высокого давления установки для синтеза карбамида для частей оборудования, которые во время работы находятся в контакте с карбаматными растворами, такими как раствор синтеза карбамида, при этом обеспечивая очень высокую степень устойчивости к коррозии, вызванной карбаматом. Части оборудования с такими элементными композициями имеют чисто ферритную микроструктуру.

Эти ферритные стали описаны в патенте США № 3807991. Таким образом, результаты коррозионного сопротивления приведены по измерениям при воздействии сульфата железа — 50% серной кислоты в соответствии со стандартом ASTM A262-70. Однако, как описано в US 2018/195158A1, п. [0027], результаты испытаний на коррозионную стойкость, такие как тест по методу Штрейхера с раствором для испытания на сульфат железа-серной кислоты, который проводят при 127°C, не коррелируют с фактически наблюдаемой коррозией в конкретном оборудовании (трубка отгонного устройства) в установке по производству карбамида. В частности, значения скорости коррозии являются специфическими для окружающей среды. Кроме того, кривые катодной поляризации кислых растворов с окислителями отличаются от кривых катодной поляризации стальных сплавов в карбаматных растворах.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что упомянутые типы ферритных стальных сплавов обладают превосходной коррозионной стойкостью в автоклаве высокого давления с карбаматом аммония, тем самым имитируя условия процесса без добавления пассивирующего воздуха. Результаты приведены ниже в примере 1 и демонстрируют особенно низкую скорость пассивной коррозии.

Таким образом, в настоящем изобретении предложены эти ферритные стали для применения в секции синтеза высокого давления установки по производству карбамида и, в частности, для трубок отгонного устройства.

Изобретение относится в первом аспекте к способу производства карбамида, в котором поток карбаматсодержащей жидкости приводят в контакт с частью оборудования, изготовленной из ферритного стального сплава, который оптимально содержит в % масс.:

C не более 0,005; оптимально не более 0,0030

Si от 0,1 до 0,4; оптимально от 0,1 до 0,3

Mn не более 0,4; оптимально не более 0,2

P не более 0,020

S не более 0,020

Cu не более 0,25

Ni не более 0,50; оптимально не более 0,20

Cr от 20,0 до 35,0; оптимально от 25,0 до 27,5

Mo от 0,75 до 1,50

N от 0,0050 до 0,0125

Nb от 0,060 до 0,375

остальное: Fe и неизбежные примеси. При этом количество Nb в % масс. должно соответствовать следующему уравнению:  $12 \cdot (N \text{ в } \% \text{ масс.}) < Nb < 30 \cdot (N \text{ в } \% \text{ масс.})$ .

Таким образом, количество Nb от 12 до 30 раз больше количества азота.

Оптимальный состав ферритного стального сплава (в % масс.):

C не более 0,0030

Si от 0,1 до 0,3

Mn не более 0,2

P не более 0,020

S не более 0,020

Cu не более 0,25

Ni не более 0,20

Cr от 25,0 до 27,5

Mo от 0,75 до 1,50

N от 0,0050 до 0,0125

Nb от 0,060 до 0,375

остальное: Fe и неизбежные примеси; при этом количество Nb в % масс. должно соответствовать следующему уравнению:  $12 \cdot (N \text{ в \% масс.}) < Nb < 30 \cdot (N \text{ в \% масс.})$  (оптимальный состав сплава 2).

Оптимальное количество Nb должно соответствовать уравнению:  $15 \cdot (N \text{ в \% масс.}) < Nb < 25 \cdot (N \text{ в \% масс.})$  (оптимальный состав сплава 3).

Оптимальные диапазоны для C, Si, Mn, Ni и Cr могут быть использованы независимо и в комбинации друг с другом. Оптимальное количество Nb должно соответствовать уравнению:  $15 \cdot (N \text{ в \% масс.}) < Nb < 25 \cdot (N \text{ в \% масс.})$ . В предпочтительном варианте осуществления C, Si, Mn, Ni и Cr имеют все упомянутые оптимальные диапазоны, более оптимальное количество Nb соответствует уравнению:  $15 \cdot (\% \text{ масс.}) N < Nb < 25 \cdot (\% \text{ масс.}) N$ . Низкие уровни C и N могут быть достигнуты, например, с помощью вакуумного рафинирования. Низкий уровень C может быть получен, например, с помощью декарбонизации аргона. Кроме того, например, можно использовать рафинирование электронов расплава в вакууме. Содержание N желательно удерживать на минимальном уровне. Например, используют уровень N 50 ч/млн (по массе). В некоторых вариантах осуществления N может быть ниже, а в некоторых вариантах осуществления стальной сплав содержит N не более 125 ч/млн по массе. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, присутствие Nb может способствовать предотвращению осаждения C или N в виде нитридов Cr или карбидов Cr. Таким образом, предотвращается образование зон с низким содержанием Cr для пассивирования на границах зерна, и предотвращается межгранулярная коррозия. Это способствует чрезвычайно низким уровням пассивных скоростей коррозии при контакте с растворами карбамата аммония.

Если используется термин «не более», специалисту в данной области известно, что нижний предел диапазона составляет 0% масс. если специально не указано другое число. Следовательно, для C, Mn, Cu, P, S и Ni нижний предел составляет 0% масс., поскольку они являются необязательными компонентами. Эти элементы могут присутствовать ферритном стальном сплаве в специально добавленном виде или в виде загрязнений с контролируемым максимальным уровнем, как указано.

Ферритные стали, имеющие указанный состав, описаны как таковые в патенте US 3807991.

В ферритных сталях в соответствии с настоящим изобретением Cr используют в

диапазоне от 20,0 до 35,0% масс., предпочтительно от 25,0 до 27,5% масс. для обеспечения коррозионной устойчивости. Сг может действовать как ферритообразующий элемент в стали.

Мо используют при 0,75–1,50% масс., предпочтительно 0,75–1,50% масс. для обеспечения дополнительной улучшенной устойчивости к коррозии. Мо также представляет собой ферритный стабилизирующий элемент.

Si можно использовать в качестве добавки для дезоксидации во время изготовления. Si также представляет собой ферритный стабилизирующий элемент.

Mn представляет собой необязательный элемент в количестве не более 0,4% масс., предпочтительно не более 0,2% масс.

Сера (S) может влиять на коррозионную стойкость. Таким образом, максимальное содержание S должно быть ограничено 0,020% масс., например не более 0,010% масс.

Фосфор (P) представляет собой обычную примесь. Если приблизительное количество превышает 0,020% масс., это может привести к нежелательным воздействиям, например на механические свойства. Максимальное содержание P в сплаве должно быть ограничено 0,020% масс., например не более 0,010% масс.

Содержание Cu должно оставаться низким. Следовательно, максимальное содержание Cu составляет 0,25% масс.

Стальной сплав представляет собой ферритный стальной сплав, и, следовательно, максимальное содержание Ni составляет 0,50% масс., оптимально не более 0,20% масс. Ni считают элементом, формирующим аустенит.

Остаток в ферритной стали представляет собой Fe не более 0,50% масс. от общего количества добавленных технологических элементов и (неизбежные) примеси. Примеры неизбежных примесей представляют собой элементы и соединения, которые не были добавлены специально, но не могут быть полностью исключены, поскольку они обычно встречаются в качестве примесей, например, материалы, используемые для изготовления ферритной стали. Например, металлический лом можно использовать в качестве источника Fe в стали. Дополнительные технологические элементы в объеме не более 0,50% масс. от общего количества представляют собой элементы металлов, которые добавляют для обработки.

Предпочтения для композиции ферритной стали, как описано выше, применимы к ферритным сталям всех аспектов настоящего изобретения.

Неожиданно было обнаружено, что ферритный стальной сплав с упомянутой композицией демонстрирует высокий уровень коррозионной стойкости к карбамату аммония, поскольку обычно ферритные стали считаются непригодными для подобных

процессов. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что очень низкие уровни С и Ni в комбинации с очень низким уровнем N, сбалансированными путем добавления Nb и Mo, совместно предотвращают образование аустенитных нитридов и хрома и карбидов хрома. Известно, что в ферритной/аустенитной дуплексной стали никель играет важную роль в обеспечении коррозионной стойкости в средах карбамата аммония.

В настоящей заявке термин «ферритный стальной сплав» используется как отличный от «ферритно-аустенитного дуплексного сплава», в котором образующий элемент имеет чисто ферритную микроструктуру, тогда как дуплексные нержавеющие стали не имеют ее.

Изобретение также относится к способу получения карбамида в установке по производству карбамида, а также к самой установке по производству карбамида. Установка по производству карбамида содержит секцию синтеза высокого давления. Процесс включает в себя взаимодействие потоков  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в условиях формирования карбамида в реакторе с образованием раствора для синтеза карбамида, содержащего карбамид, воду, карбамат и аммиак. Дополнительно способ включает в себя приведение в контакт потока карбаматсодержащей жидкости с частью оборудования указанной секции синтеза высокого давления, изготовленной из ферритного стального сплава. В некоторых вариантах осуществления указанное приведение в контакт и указанное взаимодействие являются одним и тем же этапом, и реактор содержит указанное оборудование. Следовательно, процесс производства карбамида включает в себя взаимодействие потоков  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в условиях формирования карбамида в реакторе с образованием раствора для синтеза карбамида, а также приведение в контакт потока карбаматсодержащей жидкости с частью оборудования, причем упомянутое оборудование включают в указанную секцию синтеза высокого давления, а упомянутую часть оборудования выполняют из ферритного стального сплава, предпочтительно ферритного стального сплава с указанной композицией, более предпочтительно с композициями сплава 1–3, которые описаны в настоящем документе. Сама по себе часть оборудования имеет чисто ферритную микроструктуру. Карбаматный компонент указанного потока жидкости происходит в результате указанной реакции образования карбамида в упомянутом реакторе.

Карбаматсодержащий поток жидкости представляет собой, например, раствор синтеза карбамида, который также содержит карбамат или рециркуляционный поток карбамата. Карбаматсодержащий поток жидкости содержит, например, от 15% масс. до 95% масс. карбамата, например от 45% масс. до 95% масс. карбамата, и может, например, дополнительно содержать 10% масс. или более, и/или менее 50% масс. карбамида, и,

например, воду в количестве более 1% масс. и/или менее 20% масс. Карбаматсодержащий поток жидкости может иметь температуру 180°C, в том числе выше 200°C. Карбаматсодержащий поток жидкости представляет собой, например, раствор карбамата, где вода является растворителем.

Процесс может включать в себя разложение карбамата из раствора карбамида с получением потока газа, содержащего  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и конденсацию указанного газового потока с получением потока жидкости из карбамата и, как правило, воды, которая возвращается в секцию синтеза карбамида. Разложение, например, осуществляют при среднем давлении и/или низком давлении, и, например, также в отгонном устройстве высокого давления, которое является частью секции синтеза.

В предпочтительном варианте осуществления секция синтеза высокого давления содержит отгонное устройство, и способ включает в себя этап стриппинга раствора синтеза карбамида в указанном отгонном устройстве. Предпочтительно, независимо от конструкции отгонного устройства стадия стриппинга включает в себя воздействие на раствор синтеза карбамида высокого давления для нагревания и одновременного приведения раствора в контакт с встречным потоком газа, причем поток газа имеет более низкое парциальное давление паров для  $\text{NH}_3$  и/или для  $\text{CO}_2$ . Поток газа представляет собой, например, поток  $\text{NH}_3$ , поток  $\text{CO}_2$  или полученное ниже по потоку испарение раствора карбамида. Стадия стриппинга включает в себя стимулирование разложения карбамата аммония в жидкой фазе на  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и переход  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из жидкого состояния в газообразное. Раствор обычно подают на поверхность стенки во время стриппинга (причем стенка используется для теплопередачи, и это может быть стенка трубки). Предпочтительно по меньшей мере эту стенку изготавливают из ферритной стали, как описано. Предпочтительно раствор подается в виде стекающей пленки во время стриппинга, более предпочтительно в трубке отгонного устройства. В принципе можно использовать любой тип нагрева, например с нагревательной средой в виде пара.

Предпочтительно отгонное устройство представляет собой кожухотрубный теплообменник, содержащий трубки. Предпочтительно трубки отгонного устройства частично изготавливают из упомянутого ферритного стального сплава. Более предпочтительно по меньшей мере часть трубок, образующую их внутреннюю поверхность, изготавливают из упомянутого ферритного стального сплава. Предпочтительно процесс включает в себя прохождение карбамидного раствора, содержащего карбамат, через трубки отгонного устройства и контакт с частями отгонного устройства из упомянутого ферритного стального сплава, и предпочтительно нагрев трубок, например, путем подачи нагревательной среды в виде пара. В некоторых

вариантах осуществления трубки полностью изготавливают из ферритных стальных сплавов. В некоторых вариантах осуществления части, составляющие внутреннюю поверхность, которые находятся в контакте с карбаматом, изготавливают из упомянутой ферритной стали.

Предпочтительно процесс включает в себя применение отгонного устройства в виде кожухотрубного теплообменника со свободно стекающей пленкой и предполагает поддержание стекающей пленки карбамидного раствора (также содержащего карбамат) в трубках. Предпочтительно процесс включает в себя подачу газа в нижнюю часть трубок. Предпочтительно в качестве газа отдувки используют поток  $\text{CO}_2$ . Предпочтительно в отгонное устройство для производства карбамида в виде газа отдувки подается по меньшей мере 50% масс. или по меньшей мере 75% масс. или даже по меньшей мере 90% масс.  $\text{CO}_2$ . Альтернативно в виде газа отдувки можно использовать  $\text{NH}_3$ . В некоторых вариантах осуществления также можно использовать автоматический стриппинг, хорошо известный в данной области техники. В случае автоматического стриппинга в качестве газа отдувки используют молярное соотношение  $\text{NH}_3$  к  $\text{CO}_2$  (соотношение N/C, основанное на теоретической начальной смеси), которое составляет по меньшей мере 3,2, обычно 3,2–3,4, а избыток  $\text{NH}_3$  используют в качестве газа отдувки путем нагревания раствора синтеза. При автоматическом стриппинге и стриппинге аммиака обычно используют более высокие температуры, чем для стриппинга  $\text{CO}_2$ , что делает коррозионный эффект еще более выраженным. Следовательно, для автоматического стриппинга и стриппинга аммиака настоящее изобретение является особенно предпочтительным.

Процесс стриппинга, как правило, включает в себя взаимодействие встречных потоков газа и карбамидного раствора, содержащего карбамат, в трубках отгонного устройства, в частности, со стекающей пленкой карбамидного раствора и восходящим потоком газа. Отгонное устройство обычно представляет собой кожухотрубный теплообменник и предпочтительно имеет впускное отверстие для раствора, выпускное отверстие для газа в верхней части и выпускное отверстие для обедненного раствора в нижней части, а в случае стриппинга  $\text{CO}_2$  и отгонки аммиака — впускное отверстие для газа отдувки в нижней части (эти впускные отверстия и выпускные отверстия находятся на стороне трубок). Предпочтительно на стороне кожуха пар подают через впускное отверстие, которое расположено выше выходного отверстия для конденсата, чтобы обеспечить поток пара с карбамидным раствором в трубках. На стадии стриппинга, которая включает нагревание, по меньшей мере часть карбамата в карбамидном растворе разлагается с получением  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  который отгоняется, смешанный газ из отгонного

устройства подают в конденсатор карбамата высокого давления (ВД), в котором он конденсируется до карбамата. Карбамат из конденсатора карбамата ВД возвращают в реактор. В качестве альтернативы конденсатор и реактор объединяют в один сосуд, например в бассейновый реактор. Некоторое количество карбамида уже может быть образовано в конденсаторе карбамата ВД. Конденсатор карбамата ВД представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник, например горизонтальный конденсатор, и может быть настроен на прием охлаждающей текучей среды в трубках с конденсацией газа на стороне кожуха.

Разложение карбамата представляет собой эндотермическую реакцию, и, следовательно, стриппинг происходит с нагреванием карбамидного раствора. В предпочтительном варианте осуществления температура по меньшей мере в части трубки отгонного устройства составляет выше  $200^{\circ}\text{C}$  или даже не менее  $205^{\circ}\text{C}$ , и, в частности, в этой части можно использовать указанный ферритный стальной сплав. Упомянутые температуры представляют собой, например, температуру стенок на внутренней поверхности трубок. В принципе можно использовать любой вид нагрева.

В одном варианте осуществления за основу берут автоматический стриппинг и проводят его при температуре нижней части отгонного устройства по меньшей мере  $200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в диапазоне  $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$ . Такие температуры типичны для автоматического стриппинга. Согласно традиционной точке зрения при таких высоких температурах нержавеющая сталь не подходит в качестве материала для отгонного устройства из-за коррозии; вместо этого используют титан и другие материалы (Ullmann's Encyclopedia, Ustoa, 2010 г.). Неожиданно было обнаружено, что ферритные стальные сплавы, как указано, можно использовать для трубок отгонных устройств, работающих при таких температурах, и например, в соответствии с принципом автоматического стриппинга.

Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, часть оборудования, изготовленная из упомянутого ферритного стального сплава, работает с пассивирующим слоем оксида хрома. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, пассивирующий слой может быть образован, например, во время производства или установки оборудования. Например, слой образуется самопроизвольно при контакте с воздухом и водяным паром.

В предпочтительном варианте осуществления кислородная фракция, содержащаяся в потоке  $\text{CO}_2$ , преимущественно используется для поддержания пассивирующего слоя в течение срока службы части оборудования даже в отсутствие пассивирующего воздуха в потоке  $\text{CO}_2$ . Поток  $\text{CO}_2$ , например, можно получить в процесса получения синтез-газа. В

процессе получения синтез-газа может, например, образовываться  $H_2$ , который при взаимодействии с  $N_2$  образует  $NH_3$  в установке по производству аммиака, причем полученный  $NH_3$  используют по меньшей мере частично в качестве сырья для синтеза карбамида. Процесс получения синтез-газа включает в себя, например, паровой риформинг метана с последующей реакцией сдвига фаз «газ-вода» или другой процесс, при котором углеводород превращается в реакционную смесь, содержащую  $CO_2$  и  $H_2$ . В случае применения парового риформинга процесс состоит, например, из первичного риформинга с последующим вторичным риформингом. Вторичный риформинг включает в себя, например, автотермический риформинг с добавленным кислородом. Как правило, в реакционную смесь также входит некоторое количество  $O_2$ .  $CO_2$  отделяют от реакционной смеси, например, с использованием поглощения в среде абсорбции и десорбции. Отделенный поток, например, поток десорбированного газа, может содержать  $O_2$  в дополнение к  $CO_2$ . В предпочтительном варианте осуществления уровень  $O_2$  контролируемо поддерживают выше определенного минимального значения.

Например, концентрация кислорода в секции синтеза составляет менее 5 ч/млн, менее 3 ч/млн, менее 1 ч/млн, менее 0,50 ч/млн или менее 0,10 ч/млн по массе относительно общего количества технологических жидкостей в секции синтеза. Концентрация кислорода в секции синтеза составляет, например, выше 10 ч/млрд по массе относительно общего количества технологических жидкостей в секции синтеза.

Предпочтительно в секцию синтеза не добавляют пассивирующий воздух.

Соответственно, в предпочтительном варианте осуществления способ производства карбамида дополнительно включает в себя получение указанного потока  $CO_2$  путем отделения  $CO_2$  из первого потока газа, содержащего  $CO_2$  и  $O_2$ , при этом количество кислорода, присутствующего в секции синтеза высокого давления установки по производству карбамида, составляет по меньшей мере 50 мол. % или по меньшей мере 90 мол. %, полученных из указанного первого потока газа. Первый поток газа представляет собой, например, реакционную смесь из процессов производства синтетического газа, содержащих, например, паровой риформинг метана, как обсуждалось ранее. Признак того, что кислород, присутствующий в секции синтеза ВД установки по производству карбамида, достигает по меньшей мере 50 мол. % или по меньшей мере 90 мол. % от первого потока газа, указывает на то, что в  $CO_2$  или в секцию синтеза ВД не добавляют большие количества кислорода или воздуха. Таким образом, преимущественно кислород, уже присутствующий при производстве  $CO_2$  выше по потоку, например, при производстве синтетического газа, используют для поддержания пассивированного состояния ферритной стали компонентов, в частности трубок отгонного устройства.

Карбамидный раствор после стриппинга, например, подают в секцию регенерации под средним или низким давлением, где дополнительный карбамат разлагается, и аммиак удаляют в устройство для разложения и получения очищенного карбамидного раствора и газового потока, который образуется в конденсаторе с получением карбаматного раствора. Карбаматный раствор закачивают обратно в секцию синтеза высокого давления. Очищенный карбамидный раствор, например, подают в секцию испарения, содержащую вакуумные испарители, для удаления воды с получением расплава карбамида. Водный пар из испарителей обычно конденсируется, и конденсат, как правило, подают в секцию очистки сточных вод, содержащую блок гидролиза карбамида и десорбер, для получения очищенной отработанной воды и потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , который может быть возвращен в секцию синтеза карбамида. Расплав карбамида из секции испарения, например, подают в доводочную секцию, где он затвердевает до твердого карбамидного продукта, например, с грануляцией или приллированием. Очищенный карбамидный раствор также можно использовать, например после соответствующего разбавления, для приготовления DEF (жидкости для очистки отработавших газов), например, в соответствии со стандартом ISO 22241-4:2009, который устанавливает уровни чистоты и, в частности, определяет максимальное содержание металла. Содержание металла в DEF должно быть очень низким. Низкое содержание металла также желательно для других типов жидких и твердых карбамидных продуктов. Для достижения низкого содержания металла важен низкий уровень коррозии, поскольку коррозия может вносить металлические ионы в технологические потоки.

Кроме того, изобретение относится к отгонному устройству высокого давления.

На фиг. 1 схематично показан пример такого отгонного устройства высокого давления, не имеющий ограничительного характера. Отгонное устройство (1) представляет собой отгонное устройство для установки по производству карбамида и состоит из кожухотрубного теплообменника с трубками (2), кожухом (3), верхней трубной решеткой (4) и нижней трубной решеткой (5). Трубки расположены в трубном пучке. На практике трубный пучок может содержать, например, более 1000 или более 2000 трубок, например от 3000 до 5000 трубок и даже больше. Отгонное устройство предназначено для использования в качестве вертикального кожухотрубного теплообменника со свободно стекающей пленкой и оснащено впускным отверстием для приема карбамидного раствора, содержащего карбамат (U1), так что в процессе эксплуатации этот раствор поступает в трубки в их верхней части. Кроме того, отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема пара (S1) в пространстве кожуха (6) между оболочкой (3) и трубками (2) и двумя трубными решетками. Трубки содержат по меньшей мере часть, которая

изготовлена из упомянутой ферритной стали и находится в контакте с указанным карбамидным раствором (U1), также содержащим карбамат. Таким образом, по меньшей мере часть поверхности внутренней трубки (предпочтительно вся поверхность) выполняют из указанной ферритной стали, элементный состав которой соответствует описанным предпочтительным композициям сплава 1–3.

Следовательно, отгонное устройство имеет впускное отверстие для карбамидного раствора (U1) и выпускное отверстие для карбамидного раствора после стриппинга (U2), оба в сообщении по жидкой среде с трубками; а также впускное отверстие для пара (S1A) и выпускное отверстие для конденсата и, возможно, некоторого количества пара (S1B), оба в сообщении по текучей среде с пространством кожуха (6). Выпускное отверстие (S2) расположено ниже впускного (S1) и выше и вблизи нижней трубной решетки (5). В случае отгонного устройства с применением CO<sub>2</sub> оно содержит впускное отверстие (7) для подачи CO<sub>2</sub>, используемого в качестве газа отдувки в нижней части трубок. Кроме того, в верхней части отгонное устройство содержит выпускное отверстие (8) для смешанного газа.

Трубки представляют собой теплообменные трубки для непрямого теплообмена между паром и карбамидным раствором. Кроме того, в трубках происходит обратный контакт между газом отдувки и карбамидным раствором.

Верхняя трубная решетка (4) предпочтительно содержит внутреннюю часть под давлением, изготовленную из углеродистой стали со слоем стали, устойчивой к коррозии. Этот слой наносят на сторону верхней трубной решетки. Указанный слой, например, изготавливают из дуплексной нержавеющей стали.

Нижняя трубная решетка (5) предпочтительно содержит внутреннюю часть под давлением, изготовленную из углеродистой стали со слоем стали, устойчивой к коррозии. Этот слой наносят на сторону нижней трубной решетки. Указанный слой, например, изготавливают из дуплексной нержавеющей стали.

Изобретение также относится к установке по производству карбамида с секцией высокого давления, содержащей часть оборудования из указанной ферритной стали. Установка карбамида содержит, например, отгонное устройство, как описано. Отгонное устройство содержит трубки, части которых изготовлены из упомянутой ферритной стали.

Например, изобретение относится к установке по производству карбамида с секцией высокого давления, содержащей реактор, отгонное устройство (предпочтительно соответствующее описанию), конденсатор карбамата ВД и необязательно скруббер, причем реактор имеет выход для жидкости, соединенный с впускным отверстием отгонного устройства, а само отгонное устройство имеет выпускное отверстие для

жидкости и выпускное отверстие для газа, при этом выпускное отверстие отгонного устройства для газа соединено с впускным отверстием конденсатора, а конденсатор имеет выход для жидкости, соединенный с впускным отверстием реактора, и при этом секция синтеза имеет впускное отверстие для потока  $\text{CO}_2$  и впускное отверстие для потока  $\text{NH}_3$ , а также впускное отверстие для потока карбамата. Реактор имеет выпускное отверстие для газа, соединенное со входом скруббера. Опциональный скруббер имеет выпускное отверстие для жидкости, соединенное, например, с конденсатором. Реактор и конденсатор необязательно объединены в один сосуд. Конденсатор представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник, например с трубным пучком U-образной формы.

На фиг. 2 схематично показан пример такой установки, не имеющий ограничительного характера. Секция высокого давления содержит отгонное устройство, предпочтительно соответствующее описанию, конденсатор карбамата высокого давления (НРСС), реактор (R), впускное отверстие для подачи  $\text{CO}_2$  и впускное отверстие для подачи  $\text{NH}_3$ . Реактор (R) имеет выпускное отверстие под раствор для синтеза карбамида (U1), также содержащий карбамат, которое соединено с впускным отверстием отгонного устройства (S), например, отгонного устройства с применением  $\text{CO}_2$ , имеющего впускное отверстие для подачи  $\text{CO}_2$ . Отгонное устройство имеет выход для смешанного газа (SG) и выход для карбамидного раствора (U2) после стриппинга. Газ (SG) подают в конденсатор карбамата высокого давления (НРСС), где он конденсируется до карбаматного раствора (C1), который подается в реактор (R). Конденсатор карбамата может, например, иметь вход для подачи  $\text{NH}_3$ . Отгонное устройство представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник с трубками, содержащими, например, описанную ферритную сталь и/или другие виды стали, который использует нагревательную среду в виде пара (S1). Например, в конденсаторе карбамата происходит подъем пара (S2). Установка по производству карбамида необязательно содержит секцию обработки среднего давления (MPP), в которую поступает карбамидный раствор (U2) после стриппинга, и которая содержит, например, устройство для осуществления разложения или испарительный сосуд для получения карбамидного раствора (U3) и газа, и конденсатор для указанного газа для получения карбаматного раствора (C2), который напрямую или опосредованно возвращается в секцию ВД. Кроме того, установка предпочтительно содержит секцию регенерации низкого давления (LPR) со входом для карбамидного раствора (U2) после стриппинга, необязательно после указанной обработки при среднем давлении и с устройством для осуществления разложения при нагревании (например, с паром (S3)) с образованием очищенного карбамидного раствора (U4), газа и конденсатора для указанного газа, чтобы получить карбаматный раствор (C3), который

напрямую или опосредованно возвращается в секцию ВД. Установка необязательно дополнительно содержит секцию испарения, например, с вакуумным испарителем, с возможностью приема очищенного карбамидного раствора (U4) и испарения воды с получением плава карбамида (UM) и пара (V1), преимущественно водяного.

Отгонное устройство и установка по производству карбамида изобретения предпочтительно подходят для осуществления способа производства карбамида, описанного в настоящем документе. Производство карбамида описанным способом предпочтительно выполняют с использованием описанного отгонного устройства и предпочтительно выполняют в установке по производству карбамида, как описано в настоящем документе. Предпочтения для процесса производства карбамида в равной степени относятся к предпочтениям отгонного устройства и установки по производству карбамида. В частности, предпочтительные признаки для композиции ферритной стали в равной степени применимы для отгонного устройства и установки по производству карбамида.

В еще одном варианте осуществления установка по производству карбамида изобретения и/или установка по производству карбамида, используемая в процессе, содержат секцию синтеза ВД, причем указанная секция синтеза ВД содержит, например, реактор, отгонное устройство и конденсатор карбамата ВД и опциональный скруббер, причем секция синтеза ВД содержит часть оборудования, изготовленную из упомянутого ферритного стального сплава. Часть оборудования предпочтительно представляет собой компонент или часть карбаматного конденсатора высокого давления, реактора или скруббера, и, например, является частью бассейнового конденсатора или бассейнового реактора. Предпочтительно часть оборудования представляет собой теплообменную трубку конденсатора, бассейнового конденсатора или бассейнового реактора, содержащегося в секции синтеза ВД.

Часть оборудования, изготовленная из ферритного стального сплава, представляет собой, например, пробку, шток или съемное седло регулирующего клапана высокого давления, обратного клапана или его компонента высокого давления, предохранителя высокого давления или его компонента.

Части оборудования, изготовленные из ферритного стального сплава, представляют собой, например, блок клапана для клапана в секции синтеза ВД.

Часть оборудования, изготовленная из ферритного стального сплава, представляет собой, например, часть эжектора, такого как корпус эжектора, причем эжектор представляет собой эжектор высокого давления, содержащийся в секции синтеза ВД. Эжектор ВД, например, предусмотренный в линии подачи сырья  $\text{NH}_3$  или линии

рециркуляции карбамата, представляет собой жидкостно-жидкостный эжектор.

Часть оборудования, изготовленная из ферритного стального сплава, представляет собой, например, разделитель жидкости. Разделитель жидкости представляет собой уплотнительное кольцо (например, цилиндр) с просверленными отверстиями, причем уплотнительное кольцо выполнено с возможностью размещения на концах трубки отгонного устройства. Дополнительные предпочтительные элементы разделителя жидкости описаны ниже.

Изобретение дополнительно относится к применению ферритной нержавеющей стали в карбаматной среде аммония, причем указанное применение включает воздействие на сталь текучей среды, содержащей карбамат аммония. Предпочтительные ферритные стали для процесса также являются оптимальными для применения.

В настоящем документе термин «карбамат» относится к карбамату аммония.

В контексте настоящего документа НР составляет по меньшей мере 100 бар абс., например, 110–160 бар абс., МР составляет 20–60 бар абс., LP составляет 4–10 бар абс., атмосферное давление составляет 1–2 бар абс., например 1,0–1,8 бар абс., и давление ниже атмосферного (LLP) составляет менее 1,0 бар абс., например, 0,2–0,5 бар абс.; эти диапазоны давления предназначены для технологических решений и необязательно одинаковы для пара и нагревающих текучих сред. Сокращение «бар абс.» означает бар абсолютного давления.

#### Биметаллические трубки

Еще один аспект настоящего изобретения относится к биметаллическим трубкам и конструкциям, содержащим такие трубки, в частности к отгонным устройствам высокого давления установок по производству карбамида, содержащих такие трубки.

Для хорошей коррозионной стойкости, низких эксплуатационных расходов и длительного срока службы важнейшее значение имеют межтрубные соединения решеток в отгонном устройстве.

Отгонное устройство представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник, содержащий оболочку, трубный пучок с трубками (как правило, более 100 трубок или даже более 1000 трубок), а также верхнюю трубную решетку и нижнюю трубную решетку. Трубная решетка, как правило, представляет собой пластину из углеродистой стали в виде части под давлением с резистентным к коррозии стальным слоем (как правило, нанесенным внаплавку) по меньшей мере на стороне, подвергнутой воздействию карбамидного раствора в процессе эксплуатации. Трубки отгонного устройства вставляют через отверстия, просверленные в трубной решетке. Каждая трубка соединена с трубной решеткой путем сварки, в частности, с коррозионностойкой

наплавкой, нанесенной на трубную решетку. Сварной шов должен быть очень высокого качества, поскольку он имеет две функции: 1) прочностное соединение трубки с трубной решеткой и 2) он должен полностью уплотнять просверленное отверстие для предотвращения контакта коррозионного карбамата аммония с трубной решеткой из углеродистой стали. Сварочные дефекты, такие как, например, точечные раковины в межтрубных соединениях решеток, могут вызывать сильную коррозию трубной решетки из углеродистой стали под давлением.

Кроме того, срок службы отгонного устройства ограничен пассивной коррозией трубок отгонного устройства. В настоящем документе пассивная коррозия в практических целях относится к скорости коррозии нержавеющей стали, подвергаемой воздействию коррозионной среды менее 0,30 мм/год.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что определенные ферритные стальные сплавы обладают высокой коррозионной устойчивостью к карбаматному раствору даже при высоких температурах более 200°C, которые наблюдаются в трубках отгонного устройства и даже без добавления пассивирующего кислорода. Однако другие ферритные нержавеющие стали плохо выдерживают воздействие карбамата аммония (даже хуже аустенитных нержавеющих сталей).

В патенте US 4071083 описано, что трубка отгонного устройства с применением CO<sub>2</sub> в установке по производству карбамида может быть изготовлена из ферритной стали, тогда как приклеивание (наложение) трубной решетки изготавливают из аустенитной стали с 18–22% Cr, 14–18% Ni, 1–3% Mo и 4–6% Mn. Для обеспечения хорошего межтрубного соединения решеток трубки снабжены уплотнительным кольцом (гильзой) из аустенитной стали, и это уплотнительное кольцо приварено к склеиванию трубной решетки. Аустенитная сталь уплотнительного кольца представляет собой 25Cr-22Ni-2Mo, что подразумевает, что пассивирующий воздух используется при 0,6% об. кислорода в потоке CO<sub>2</sub>. В то время как в US 4071083 упоминается, что используемая ферритная сталь обладает стойкостью к коррозии, вызываемой карбаматом в условиях стриппинга, что предполагает высокий уровень пассивирующего воздуха. В документе описано, что дешевле изготавливать композитные трубки, в которых только уплотнительные кольца выполняют из аустенитной стали. Для каждой трубки соединение между трубкой и уплотнительным кольцом расположено в трубной решетке, что является недостатком. В частности, соединение расположено на глубине пластины из углеродистой стали. Кроме того, в US 4071083 не рассматривается способ подачи карбамидного раствора в трубки.

В настоящем изобретении отгонное устройство выполнено с возможностью работы со стекающей пленкой карбамидного раствора в трубках.

С этой целью на верхнем конце трубок отгонного устройства установлены разделители жидкости (также называемые распределителями жидкости), которые представляют собой муфты или уплотнительные кольца с отверстиями для ввода жидкости. Жидкие разделители расположены на концах верхних трубок отгонного устройства. Верхние трубки выступают из верхней трубной решетки. Жидкие разделители, например, снабжены газовой трубкой сверху. Справочные материалы по разделителям жидкости представлены в US 2012/0282149.

Например, каждый разделитель жидкости имеет 3–5 отверстий в стенке трубки диаметром 2–5 мм каждое. Точный диаметр отверстий имеет важное значение для того, чтобы обеспечить эффективное образование пленки жидкости. Для целей технического обслуживания и проверки, в том числе в случае заглушения трубок, делители жидкости необходимо демонтировать. Поэтому межтрубные соединения решеток не проходят через делители жидкости или гильзы. Жидкие разделители, например, удерживаются на месте тонким листом с отверстиями, через которые выступают концы газовых заглушек. Лист предотвращает падение или перемещение жидких разделителей в процессе работы отгонного устройства. Жидкие разделители, например, устанавливаются на концы трубок с помощью прокладки.

Таким образом, существует потребность в способе обеспечения межтрубного соединения решеток в случае ферритной стали для трубок в отгонном устройстве.

Соответственно, настоящий способ применения в аспекте относится к трубке теплообменника, которая представляет собой биметаллическую трубку, содержащую внутренний трубный слой и наружный трубный слой, причем внутренний трубный слой изготовлен из ферритного стального сплава, а наружный трубный слой изготовлен из материала, выбранного из группы дуплексной нержавеющей стали, титана, титановых сплавов, циркония, циркониевых сплавов и аустенитной нержавеющей стали.

Для наружного трубного слоя предпочтительным является дуплексный ферритно-аустенитный сплав из нержавеющей стали. Предпочтительно внутренний трубный слой изготавливают из ферритного стального сплава, как описано в настоящем документе. Предпочтительно внутренний слой и наружный слой трубки имеют металлургическое соединение друг с другом.

Таким образом, соединение трубок с трубной решеткой может быть выполнено путем сварки между наружной трубкой и наложением на него трубной решетки. При этом может использоваться сварка двух подобных типов стали, например если обе свариваемые части изготовлены из дуплексной нержавеющей стали. Это позволяет обеспечить надежную сварку. В частности, предотвращается диффузия N и C в ферритную сталь

путем сварки ферритной стали с аустенитной или дуплексной нержавеющей сталью, в результате чего повышается риск коррозии.

Внутренний слой и наружный слой трубки имеют металлургическое соединение друг с другом. Это металлургическое соединение находится внутри трубки и, следовательно, не подвергается воздействию карбамидного раствора. Например, трубка имеет общую толщину стенки 2–4 мм, и каждый слой трубки имеет толщину, например 1–3 мм. Внутренние и наружные слои трубки концентричны относительно друг друга.

Биметаллическая трубка может быть изготовлена, например, известными способами для биметаллических трубок. Также возможны другие способы изготовления.

В одном варианте осуществления биметаллическую трубку изготавливают путем экструзии двух разных сплавов в трубку, в том числе с последующей прокаткой. Например, ферритную стальную гильзу вставляют в трубку, а гильзу и трубку стягивают вместе, например, с помощью безоправочного волочения.

Два вида сплавов, например, могут использоваться в форме заготовки. В одном варианте осуществления изготовление биметаллической трубки включает в себя горячую экструзию заготовки из ферритной стали, установленной внутри второй заготовки, причем вторая заготовка выполнена, например, из аустенитной или дуплексной стали. Экструдированный элемент, например, проходит холодную прокатку для получения конечного диаметра и толщины стенки.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к устройству, например конструкции, которая содержит: по меньшей мере одну стальную трубку и по меньшей мере один элемент держателя, причем элемент держателя состоит из стали, имеющей дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру. Стальная трубка проникает в элемент держателя и прикреплена к элементу держателя посредством сварного шва, образованного на наружной поверхности трубки и на элементе держателя. Стальная трубка представляет собой композитную трубку, состоящую из внутренней трубки, которая имеет чисто ферритную микроструктуру, и наружной трубки, которая имеет дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру.

Таким образом, из-за того, что дуплексная аустенитная микроструктура или чисто аустенитная микроструктура имеет лучшую свариваемость, чем чисто ферритная микроструктура, можно получить крепкое и надежное сварное соединение без последующей термообработки трубки в области сварного шва, что было бы необходимо, если бы трубка содержала только ферритную микроструктуру.

В соответствии с одним вариантом осуществления устройство содержит средство

для введения коррозионной среды в трубку и средства для нагрева трубки снаружи. В одном варианте осуществления внутренняя трубная часть содержит ферритную сталь, обеспечивающую первый слой защиты от воздействия коррозионной среды, а наружная трубная часть содержит дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную сталь, обеспечивающую второй слой защиты от воздействия той же коррозионной среды, причем первый слой имеет более высокую коррозионную стойкость ферритной стали, чем второй слой, при повышенных температурах (например, в диапазоне 180–230°C), вызываемых средством для нагрева трубки снаружи. Коррозионную среду вводят в трубки, например, через впускное отверстие. Средства для нагрева трубки снаружи представляют собой, например, оболочку, охватывающую трубки, которые расположены в трубном пучке, причем оболочка имеет впускное отверстие для пара и выпускное отверстие для пара и/или конденсата.

Коррозионная среда представляет собой, например, среду, к которой ферритная сталь обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем указанная дуплексная аустенитная микроструктура или чисто аустенитная микроструктура при повышенных температурах, вызываемых средствами для нагрева трубки снаружи.

Предпочтительно ферритный материал обладает превосходными коррозионными свойствами (лучше, чем у стали наружной трубки) в среде карбамата аммония, например, в установке по производству карбамида. Ферритный материал можно использовать при более низких давлениях кислорода (даже без добавления воздуха в процесс) и высоких температурах с более низкими скоростями коррозии, чем измеренные для класса стали наружной трубки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления коррозионная среда содержит смесь воды, карбамида и карбамата аммония.

В соответствии с одним вариантом осуществления наружная трубная часть состоит из дуплексной нержавеющей стали с более чем 25% хрома, 4–9% Ni, 1–5% Mo и низкими уровнями примесей, например UNS S32906. Также можно использовать аустенитную нержавеющую сталь, например UNS S31050.

Пример устройства в соответствии с изобретением, выполненный с возможностью осуществления так называемого отгонного устройства, показан на фиг. 3.

Отгонное устройство применяют для отделения карбамида из коррозионного промежуточного карбамата аммония. Технологическая текучая среда, которая поступает в отгонное устройство, представляет собой смесь воды, карбамида и карбамата аммония. Отгонное устройство представляет собой стоячую трубку и листовый теплообменник с одним уплотнительным кольцом на каждой трубке теплообменника. Уплотнительное

кольцо регулирует поток и распределение жидкости, поступающей в каждую трубку. Во время нормальной работы на внутренней поверхности трубок теплообменника создается жидкая пленка. Стриппинг выполняют путем нагревания и получают отдувочный газ (например, CO<sub>2</sub>). При нагревании раствора карбамата карбамат разлагается на аммиак и диоксид углерода в газовой фазе. Вода и карбамид выходят из отгонного устройства в нижней части в виде жидкости (из нижней камеры), а технологические газы выходят из верхней части отгонного устройства, в частности, из верхней камеры.

В предпочтительном варианте осуществления устройство, предпочтительно отгонное устройство, содержит трубку, проникающую в элемент держателя (например, трубную решетку). Распределитель жидкости, изготовленный из того же материала, что и наружная трубка (например, сталь S32906) состоит из цилиндра с просверленными отверстиями на концах трубок. Просверленные отверстия позволяют технологической текучей среде (водному потоку карбамида и карбамата аммония, содержащему водный поток) поступать в трубку.

На фиг. 3 показано типовое устройство, обладающее признаками изобретения, в частности, типовое отгонное устройство карбамида с трубкой (2), проникающей в элемент держателя (показан в виде трубной решетки (4)), с выступающим концом трубки (16). Трубка (2) представляет собой композитную трубку, имеющую наружную часть (11) и внутреннюю часть (12). Распределитель жидкости (9), например, изготовлен из того же материала, что и наружная трубная часть (11) (например, UNS S32906) и состоит, например, из цилиндра с просверленными отверстиями (10). Распределитель жидкости (9) устанавливают на концах трубок (16). Просверленные отверстия позволяют технологической текучей среде (водному потоку карбамида и карбамата аммония, содержащему водный поток) поступать в трубку (12) во время стриппинга. Внутренняя трубная часть (12) имеет чисто ферритную микроструктуру и изготовлена из ферритной стали, предпочтительно из ферритного стального сплава. При работе отгонного устройства уровень жидкости (13) карбамидного раствора в верхней камере (17) поддерживается выше просверленных отверстий (10). Верхняя камера (17) содержит впускное отверстие для карбамидного раствора (18). В камере (17) также выполняется сварной шов (19) между наружной частью (11) трубки, в частности, ее выступающей частью, и наложением (20) верхней трубной решетки (4).

Дополнительно на распределителе жидкости (9) устанавливают газовую трубку (14). Газовая трубка имеет выпускное отверстие (15) для газа, который в процессе эксплуатации устройства образуется над уровнем жидкости (13).

Преимущество настоящего варианта осуществления заключается в том, что

материал наружной трубки обладает хорошей устойчивостью к коррозии в средах, содержащих карбамат аммония, в частности, при (относительно более низких) температурах, возникающих в нижней камере и верхней камере. Таким образом, не требуется никаких конкретных мер для соединения внутренней и наружной трубок друг с другом, например не требуется соединение омега-связи. Это же преимущество относится к вариантам осуществления процесса, отгонного устройства и установки, причем материал наружной трубки содержит аустенитную сталь или аустенитную ферритную нержавеющую сталь.

#### Способ изготовления

В еще одном дополнительном аспекте изобретение относится к способу изготовления биметаллических компонентов, в частности теплообменников.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что определенные ферритные стальные сплавы обладают высокой коррозионной устойчивостью к карбаматному раствору даже при высоких температурах более 200°C (например, в диапазоне от 205 до 220°C) и даже в растворах карбамата (преимущественно) без кислорода.

Однако для использования частей оборудования, изготовленных из таких ферритных стальных сплавов или содержащих их, в установке по производству карбамида, часть оборудования должна быть соединена вместе с другими частями блоков и секциями установки по производству карбамида. Как правило для соединения стальных деталей используется сварка. Однако достижение высокого качества сварного шва, который не влияет на коррозионную стойкость, является сложной задачей для ферритных нержавеющих сталей, в частности, при сварке ферритной нержавеющей стали с аустенитной сталью или дуплексной нержавеющей сталью. Существует риск диффузии N и C в ферритную сталь при сварке с аустенитной сталью или дуплексной нержавеющей сталью, которая имеет более высокое содержание N или C, и это может привести к повышению риска коррозии.

Следовательно, существует потребность в компонентах оборудования установки по производству карбамида, содержащих ферритные стальные сплавы, которые могут быть лучше соединены, в частности, с частями оборудования, изготовленными из других типов стали, таких как аустенитная сталь и дуплексная нержавеющая сталь.

Настоящее изобретение относится к способу изготовления составного элемента, предпочтительно для установки по производству карбамида, причем составной элемент содержит первую и вторую части, которые имеют металлургическое соединение друг с другом, причем первая часть изготовлена из ферритной нержавеющей стали, а вторая

часть — например, из стали другого типа, при этом вторая часть выполнена из аустенитной или дуплексной нержавеющей стали, причем способ включает:

i) обеспечение формы для литья, определяющей форму подлежащего изготовлению объекта.

ii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной первой части, первым порошком из сплава нержавеющей стали, который представляет собой порошок ферритного сплава из нержавеющей стали.

iii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной второй части, вторым порошком сплава из нержавеющей стали, элементная композиция которого отличается от указанного первого порошка сплава из нержавеющей стали.

iv) подвергание указанной формы, заполненной указанными первым и вторым порошками сплава из нержавеющей стали, горячему изостатическому прессованию (ГИП), с получением цельного объекта.

Например, ГИП включает в себя доведение формы для литья до предварительно заданной температуры и предварительно заданного давления в течение заданного времени, так что между частицами порошка возникает металлургическое соединение для получения объекта. Температура ниже температуры плавления сплава и составляет, например, выше 500°C или выше 900°C. Давление составляет, например, более 500 бар или более 900 бар. Время составляет, например, по меньшей мере 30 минут или по меньшей мере 60 минут. Давление применяют в виде изостатического давления текучей среды, в частности, изостатического давления газа. Форма для литья представляет собой, например, контейнер. Контейнер, например, помещают в печь под давлением во время стадии ГИП, а в качестве газа под давлением в печи используют, например, аргон. Материал контейнера, например, является пластичным при температуре ГИП. Контейнер, например, является герметичным при давлениях ГИП.

Стадия заполнения включает, например, этап применения вакуума для удаления воздуха из формы. Стадия заполнения включает, например, этап закрытия и герметизации формы или контейнера.

В US 2018/0304224 описаны объекты, изготовленные путем горячего изостатического прессования (ГИП) ферритно-аустенитных стальных сплавов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения ГИП, применяемое в настоящем способе изготовления, аналогично способу, применяемому в US 2018/0304224.

Порошок стального сплава, например, получают путем распыления горячего сплава. Порошок, например, состоит из частиц с распределением частиц по размерам с D<sub>50</sub> в диапазоне 80–130 мкм.

Предпочтительно способ дополнительно включает высвобождение объединенного объекта из формы или извлечение формы из объекта. Кроме того, способ дополнительно включает механическую обработку или сверление объединенного объекта, например, для создания в нем отверстий. Объединенный объект также может уже представлять собой составной элемент и не требовать дополнительной механической обработки или сверления.

В вариантах осуществления, в которых изготовленный составной элемент является частью установки по производству карбамида, первая часть содержит поверхность, которая в процессе эксплуатации подвергается воздействию, например, карбаматсодержащего раствора. Преимуществом является то, что вторая часть может быть использована для сварки, например, со вторым компонентом. Вторым компонентом, например, в месте сварного шва, выполняют из аустенитной или дуплексной стали. Вторым компонентом и вторую часть изготавливают из стали одного типа. Вторая часть содержит, например, внешнюю поверхность компонента.

Составной элемент представляет собой, например, биметаллическую трубку отгонного устройства, причем первая часть представляет собой внутренний слой трубки, а вторая часть — наружный слой трубки.

Предпочтительно первая часть изготовлена из ферритного стального сплава, как описано в настоящем документе, например, в соответствии с предпочтительными композициями сплава 1–3, описанными в настоящем документе.

Изобретение также относится к составному элементу, в частности для установки по производству карбамида, содержащей первую часть и вторую часть, которые соединены металлургическим путем, причем первую часть изготавливают из ферритной стали, предпочтительно упомянутой ферритной стали, а вторую часть изготавливают, например, из аустенитной или дуплексной нержавеющей стали. Составной элемент представляет собой, например, трубку отгонного устройства в соответствии с описанием. Изобретение также относится к отгонному устройству, содержащему такую подобную трубку отгонного устройства. Отгонное устройство представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник со свободно стекающей пленкой, как описано в настоящем документе. Компонент, например, может быть получен способом ГИП, как описано. Вторая часть представляет собой, например, дуплексную нержавеющую сталь с изотропной микроструктурой.

#### Примеры

Далее изобретение будет дополнительно проиллюстрировано с помощью следующих примеров, не имеющих ограничительного характера.

## Пример 1

Проводили испытания по коррозии нескольких классов ферритных нержавеющей сталей (FSS) в карбамате аммония без кислорода. Характеристики сравниваются с классом дуплексной нержавеющей стали (DSS-01) и аустенитной нержавеющей стали (ASS-05) в качестве эталона. Испытания на коррозионную устойчивость проводили в автоклаве высокого давления, содержащем концентрированный карбамат аммония, при 210°C без пассивирующего воздуха (нулевой кислород). Композиции (в % масс., остаток Fe) и результаты показаны в таблице 1. Ферритная сталь FSS-90, содержащая более 50 ч/млн Nb, менее 50 ч/млн С и менее 125 ч/млн N, показала скорость коррозии даже ниже, чем у эталонной дуплексной нержавеющей стали. Очень низкая скорость коррозии для пассивной коррозии 0,11 мм/год в указанном испытании на коррозионную стойкость ферритной стали FSS-90 по сравнению с эталоном DSS-01 (0,22 мм/год) указывает на ожидаемый срок службы отгонного устройства, содержащего указанные трубки FSS-90, более 20 лет, даже без использования пассивирующего воздуха по сравнению с ожидаемой продолжительностью работы 15–18 лет для существующих отгонных устройств и трубок отгонных устройств.

Таблица 1

Образец	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	P	S	Mo	№	Скорость: мм/год
FSS-79	0,007	0,59	0,69	26,65	0,36	0,02			-	-	5,50
FSS-84	0,1	0,43	0,63	26,87	0,31	0,18			-	-	4,54
FSS-90	0,002	0,20	0,05	26,00	0,15	0,01	0,010	0,011	1	0,11	0,11
FSS-29	0,019	0,55	0,36	28,53	0,50	0,026	0,023	< 0,0005	3,63	0,35	0,42
ASS-05	0,02	0,35	1,50	24,9	21,5	0,13			2,10	-	5,69
DSS-01	0,029	0,45	1,25	28,3	6,20	0,35			2,10	-	0,22

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отгонное устройство высокого давления для установки по производству карбамида, представляющее собой кожухотрубный теплообменник, содержащий трубки, оболочку и верхнюю и нижнюю трубные решетки, при этом отгонное устройство представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник пленочного типа, при этом отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема карбамидного раствора, дополнительно содержащего карбамат, в верхней части трубок, и при этом отгонное устройство содержит впускное отверстие для приема пара в пространство кожуха между оболочкой и трубками и двумя трубными решетками, причем трубки содержат по меньшей мере одну часть, изготовленную из ферритной стали, которая находится в контакте с указанным карбамидным раствором, содержащим карбамат.

2. Отгонное устройство высокого давления по п. 1, в котором трубки представляют собой биметаллические трубки, содержащие внутренний слой трубки и наружный слой трубки, причем внутренний слой трубки изготовлен из ферритного стального сплава и имеет чисто ферритную микроструктуру, и наружный слой трубки изготовлен из материала, выбранного из группы дуплексной нержавеющей стали, титана, титановых сплавов, циркония, циркониевых сплавов и аустенитной нержавеющей стали; при этом отгонное устройство содержит сварной шов между наружной трубкой и верхней стороной верхней трубной решетки.

3. Отгонное устройство высокого давления по п. 1 или 2, в котором верхняя трубная решетка содержит внутреннюю часть, находящуюся под давлением, изготовленную из углеродистой стали и накладку из коррозионностойкой стали, причем сварной шов находится между наружной трубкой и накладкой.

4. Способ изготовления составного элемента, который содержит первую и вторую части, которые имеют металлургическое соединение друг с другом, причем первая часть изготовлена из ферритной нержавеющей стали, а вторая часть, например, из стали другого типа, причем способ включает:

i) обеспечение наличия формы для литья, определяющей форму подлежащего изготовлению объекта;

ii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной первой части, первым порошком из сплава нержавеющей стали, который представляет собой порошок ферритного сплава из нержавеющей стали;

iii) заполнение части формы для литья, соответствующей указанной второй части, вторым порошком сплава из нержавеющей стали, элементная композиция которого отличается от указанного первого порошка сплава из нержавеющей стали;

iv) подвержение указанной формы, заполненной указанными первым и вторым порошками сплава из нержавеющей стали, горячему изостатическому прессованию (ГИП), с получением цельного объекта.

5. Способ по п. 4, в котором ферритная нержавеющая сталь содержит, мас. %:

C не более 0,005

Si от 0,1 до 0,4

Mn не более 0,4

P не более 0,020

S не более 0,020

Cu не более 0,25

Ni не более 0,50

Cr от 20,0 до 35,0

Mo от 0,75 до 1,50

N от 0,0050 до 0,0125

Nb от 0,060 до 0,375

остальное: Fe не более 0,50 мас.% от общего количества добавленных технологических элементов и примеси, при этом количество Nb в мас.% соответствует следующему уравнению:  $12 \cdot (N \text{ в мас. \%}) < Nb < 30 \cdot (N \text{ в мас. \%})$ ;

причем составной элемент, первая часть которого имеет чисто ферритную микроструктуру, а вторая часть выполнена из аустенитной или дуплексной нержавеющей стали, предназначен для установки по производству карбамида.

6. Трубка теплообменника, представляющая собой биметаллическую трубку, содержащую внутренний слой и наружный слой трубки, в которой внутренний слой трубки изготовлен из ферритного стального сплава, а наружный слой трубки изготовлен из материала, выбранного из группы дуплексной нержавеющей стали, титана, титановых сплавов, циркония, циркониевых сплавов и аустенитной нержавеющей стали.

7. Трубка теплообменника по п. 6, в котором наружный слой трубки изготовлен из сплава дуплексной нержавеющей стали, а внутренний слой трубки имеет чисто ферритную микроструктуру,

8. Трубка теплообменника по п. 6, в которой наружный слой трубки состоит из дуплексной нержавеющей стали с более чем 25% Cr, 4–9% Ni и 1–5% Mo.

9. Трубка теплообменника по п. 6, в которой внутренний слой и наружный слой трубки имеют металлургическое соединение друг с другом.

10. Устройство, содержащее:

— по меньшей мере одну стальную трубку;

— по меньшей мере один элемент держателя, состоящий из стали, имеющей дуплексную аустенитную микроструктуру, или чисто аустенитную микроструктуру, причем стальная трубка проходит сквозь элемент держателя и прикреплена к элементу держателя посредством сварного шва, образованного на наружной поверхности трубки и на элементе держателя;

при этом устройство отличается тем, что:

— стальная трубка представляет собой трубку, содержащую внутреннюю часть, которая имеет чисто ферритную микроструктуру, и наружную часть, которая имеет дуплексную аустенитную микроструктуру или чисто аустенитную микроструктуру.

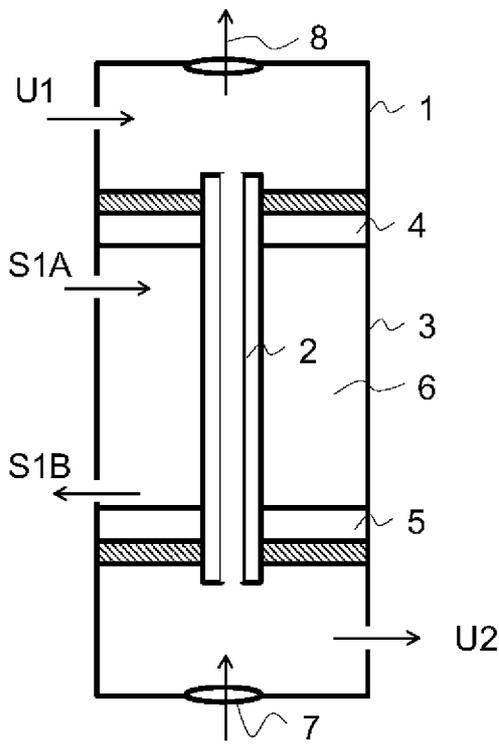
11. Устройство по п. 10, конструкция которого содержит

— средство для введения коррозионной среды в трубку;

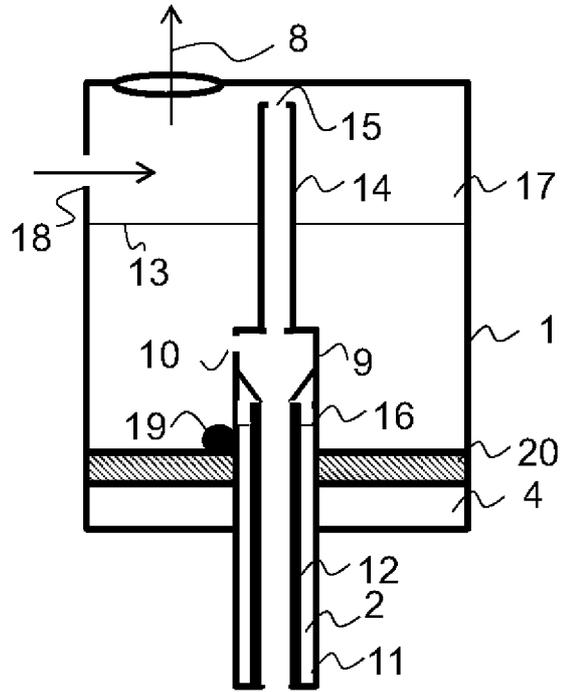
— средства для нагрева трубки снаружи;

— причем коррозионная среда представляет собой среду, к которой ферритная сталь обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем указанная дуплексная аустенитная микроструктура или чисто аустенитная микроструктура при повышенных температурах, вызываемых средствами для нагрева трубки снаружи.

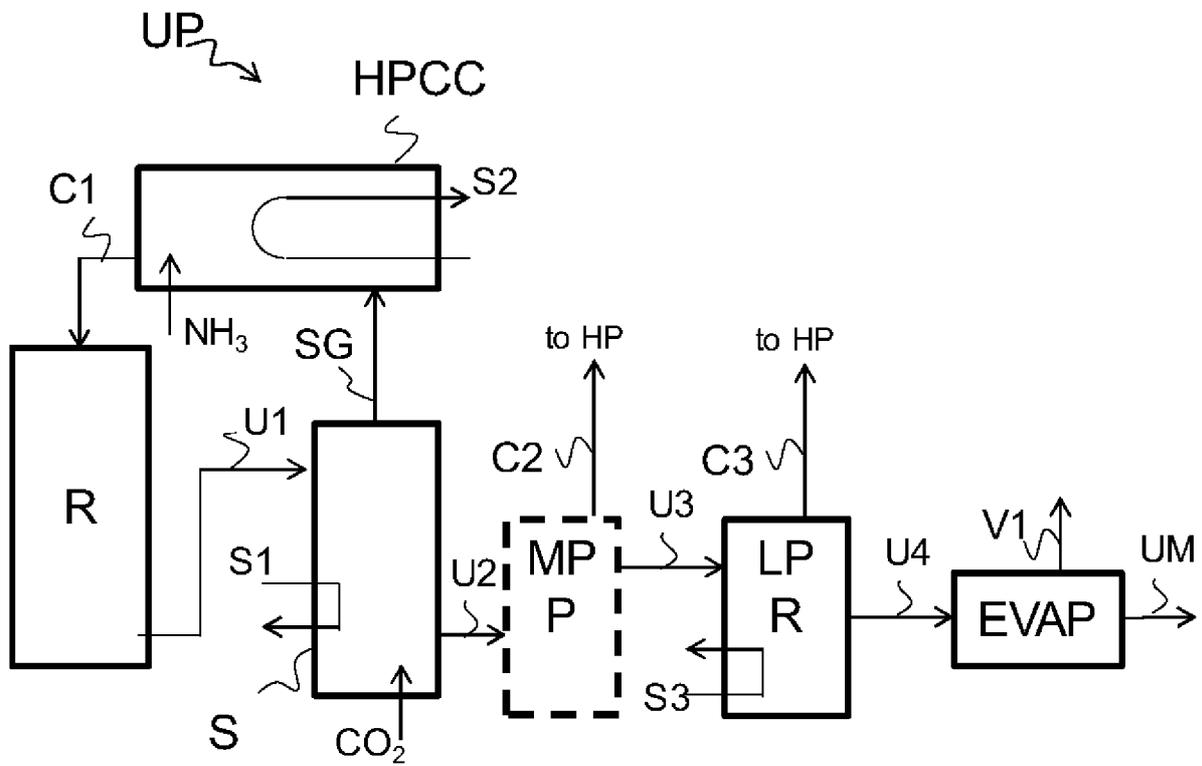
12. Устройство по п. 10 или 11, в котором наружная часть трубки состоит из дуплексной нержавеющей стали с более чем 25% Cr, 4–9% Ni и 1–5% Mo.



ФИГ. 1



ФИГ. 3



ФИГ. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/NL2020/050438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C22C38/00 C07C273/04 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/20  
 C22C38/22 C22C38/26 C22C38/40 B01J19/02  
 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)  
 C22C C21D C07C  
 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/282149 A1 (MENNEN JOHANNES HENRICUS [NL] ET AL) 8 November 2012 (2012-11-08) cited in the application paragraph [[0018]]; figure 1	7-9
Y	claim 4	1-6
A	paragraph [[0013]]	10-17
X	JP 2018 168415 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN SST) 1 November 2018 (2018-11-01)	10,11, 13-17
Y	page 15; example 9; table 1	1-6,12
A	paragraph [[0008]]	7-9
	----- -/-	

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	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  21 August 2020	Date of mailing of the international search report  31/08/2020
---	--

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  Martinez Miró, M
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/NL2020/050438

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018/304224 A1 (LARSSON LINN [SE] ET AL) 25 October 2018 (2018-10-25) cited in the application	11
Y	paragraphs [[0033]], [[0035]]	12
A		1-10, 13-17
A	----- US 2016/115562 A1 (SANTACREU PIERRE-OLIVIER [FR] ET AL) 28 April 2016 (2016-04-28) the whole document	1-17
A	----- EP 3 153 599 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 12 April 2017 (2017-04-12) the whole document -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2020/050438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012282149	A1	08-11-2012	AR 079099 A1	28-12-2011
			BR 112012003424 A2	16-02-2016
			CA 2770865 A1	24-02-2011
			CN 102596390 A	18-07-2012
			EA 201270284 A1	30-07-2012
			EP 2286909 A1	23-02-2011
			EP 2467203 A2	27-06-2012
			HR P20191651 T1	13-12-2019
			PL 2467203 T3	31-01-2020
			UA 105670 C2	10-06-2014
			US 2012282149 A1	08-11-2012
			WO 2011020732 A2	24-02-2011
-----				
JP 2018168415	A	01-11-2018	NONE	
-----				
US 2018304224	A1	25-10-2018	AR 098955 A1	22-06-2016
			AU 2014370512 A1	04-08-2016
			CA 2934867 A1	02-07-2015
			CN 105940130 A	14-09-2016
			EA 201691334 A1	30-11-2016
			EP 3087212 A1	02-11-2016
			GE P20207097 B	10-04-2020
			HR P20181730 T1	28-12-2018
			MY 166212 A	22-06-2018
			US 2016325261 A1	10-11-2016
			US 2018304224 A1	25-10-2018
			US 2020254419 A1	13-08-2020
			WO 2015099530 A1	02-07-2015
-----				
US 2016115562	A1	28-04-2016	BR 112015004633 A2	04-07-2017
			CA 2883538 A1	06-03-2014
			CN 104903482 A	09-09-2015
			EP 2893049 A1	15-07-2015
			JP 2015532681 A	12-11-2015
			KR 20150099706 A	01-09-2015
			RU 2015107432 A	27-09-2016
			US 2016115562 A1	28-04-2016
			WO 2014033372 A1	06-03-2014
-----				
EP 3153599	A1	12-04-2017	CN 106661697 A	10-05-2017
			EP 3153599 A1	12-04-2017
			ES 2717547 T3	21-06-2019
			JP 6086159 B2	01-03-2017
			JP WO2016035241 A1	27-04-2017
			KR 20170038048 A	05-04-2017
			TW 201615546 A	01-05-2016
			US 2018195157 A1	12-07-2018
			WO 2016035241 A1	10-03-2016
-----				