(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Januar 2021 (14.01.2021)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/004713 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C05C 9/00 (2006.01) *C07C 273/16* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/065784

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. Juni 2020 (08.06.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 118 702.8
10. Juli 2019 (10.07.2019) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **SCHMITZ, Martina**; Steinbeck 43, 45239 Essen (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

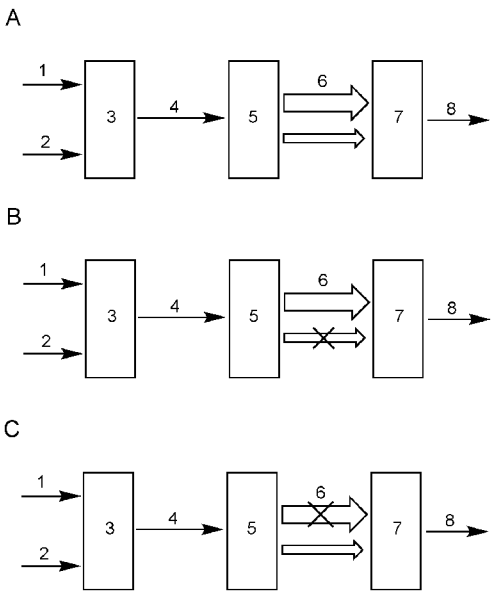
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

WO 2021/004713 A1

(54) **Title:** REDUCTION OF BIURET GENERATION IN THE PRODUCTION OF UREA

(54) **Bezeichnung:** REDUZIERUNG DER BIURETGENERATION IN DER HARNSTOFFPRODUKTION

Figur 1



(57) **Abstract:** The invention relates to devices for producing granulated urea with a low biuret content, comprising a synthesizing unit, an evaporator unit, a feed pump, a granulation unit, and multiple lines with different diameters or different or identical cross-sectional areas through which the urea can be guided from the evaporator unit to the granulation unit. The diameter or the cross-sectional area of the lines is dimensioned such that an optimal dwell time of the urea in the line can be ensured using one or more lines with a full load as well as with a partial load. Additional aspects of the invention relate to the use of corresponding devices for producing granulated urea with a low biuret content and to methods for producing granulated urea using the aforementioned devices.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Vorrichtungen zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit niedrigem Biuretgehalt, die eine Syntheseeinheit, eine Verdampfereinheit, eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit und mehrere Leitungen mit unterschiedlichem Durchmesser bzw. unterschiedlicher oder gleiche Querschnittsfläche umfassen, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann. Der Durchmesser bzw. die Querschnittsfläche der Leitungen ist dabei so bemessen, dass durch Nutzung einer oder mehrerer Leitungen sowohl bei Volllast als auch bei Teillast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet werden kann. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung betreffen die Verwendung entsprechender Vorrichtungen zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit geringem Biuretgehalt sowie Verfahren zur Herstellung von granuliertem Harnstoff unter Nutzung der beschriebenen Vorrichtungen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Reduzierung der Biuretgeneration in der Harnstoffproduktion

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Vorrichtungen zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit einer Syntheseeinheit, einer Verdampfereinheit und einer Granulationseinheit, bei denen im Bereich zwischen der Verdampfereinheit und der Granulationseinheit Produktleitungen mit verschiedenem Durchmesser oder Querschnitt genutzt werden, um bei Teillastbetrieb die Bildung von Biuret zu unterdrücken.

Stand der Technik

Verfahren zur Herstellung von granulierten Düngemitteln sind in der Fach- und Patentliteratur weitreichend beschrieben, wobei beispielhaft die US 6,203,730 B1, die DE 2825039 B2 oder die US 4,947,308 A genannt werden können. Üblicherweise wird im Rahmen dieser Verfahren der als Schmelze oder Lösung vorliegende und aus der Synthesestufe kommende Produktstrom zur Einstellung des Wassergehalts einem Verdampfer zugeführt und anschließend in eine Granulationseinheit geleitet. In einigen Verfahren aus dem Stand der Technik findet vor der Einleitung in den Granulator eine Vermischung mit einem Anteil festem Feinkorn statt, bei dem es sich in der Regel um recyclisiertes Granulat handelt.

Harnstoff stellt heute eines der am häufigsten verwendeten Stickstoffdüngemittel weltweit dar, da es einen hohen biologisch nutzbaren Stickstoffgehalt von etwa 46 % aufweist. Weitere Vorteile von Harnstoff bestehen in einem im Vergleich zu beispielsweise Kaliumnitrat oder Ammoniumnitrat günstigeren Risikopotential und darin, dass Harnstoff großtechnisch aus kostengünstigen Ausgangsmaterialien, nämlich Ammoniak und Kohlendioxid, hergestellt werden kann.

Die Herstellung von Harnstoff erfolgt in zwei Reaktionsschritten, die bei hohen Temperaturen und Drücken stattfinden. Im ersten Reaktionsschritt, der schnell und exotherm ist, erfolgt die Umsetzung von zwei Teilen Ammoniak und einem

Teil Kohlendioxid zu Ammoniumcarbamat ($2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow [NH_2COO][NH_4]$). Aus diesem wird in einem zweiten Schritt, der langsam und endotherm ist, durch Abspaltung von Wasser der Harnstoff gewonnen ($[NH_2COO][NH_4] \rightarrow H_2O + NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2$). Da der zweite Schritt eine langsame Reaktion ist, wird diese zum Großteil in einem separaten Behälter mit relativ langer Verweilzeit durchgeführt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten.

Zum Erhalt eines festen Produkts ist es im Weiteren erforderlich, das während der Reaktion generierte Prozesswasser weitestgehend (d.h. bis zu einem Restwassergehalt von üblicherweise etwa 3%) aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Zu diesem Zweck wird dem Reaktionsgemisch bei erhöhten Temperaturen Wasser entzogen um stark konzentrierte Harnstofflösungen zu erzeugen, die anschließend zu einem granulierten Produkt weiterverarbeitet werden können. In Folge des Prozessierens ist es leider unvermeidlich, dass es in den stark konzentrierten Harnstofflösungen bei erhöhten Temperaturen auch zur Bildung von Harnstoffkondensaten kommt. So ist beispielsweise aus der DE 197 44 404 bekannt, dass, abhängig von der Temperatur und von der Verweilzeit in der Produktlösung, durch Folgereaktionen Polymere und Kondensate des Harnstoffs gebildet werden, die keine biogene Wirkung haben und somit die Wirkstoffkonzentration im Korn senken.

Ein besonders problematisches Nebenprodukt bei der Herstellung von Harnstoff ist Biuret, das sich unter Abspaltung von Ammoniak aus zwei Harnstoffmolekülen bilden kann ($2\ NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \rightarrow NH_3 + NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$). Biuret ist nicht nur als Stickstofflieferant nur wenig aktiv, sondern weist auch eine stark phytotoxische Wirkung auf. So wurde beobachtet, dass größere Mengen an Biuret das Pflanzenwachstum vermindern, so dass ein dem Zweck der Düngung gerade entgegengesetztes Ergebnis erzielt wird. Für die meisten Pflanzen ist es akzeptabel, wenn der Anteil an Biuret im Harnstoffdünger etwa 1% oder weniger beträgt, einige Pflanzen wie beispielsweise Zitrusbäume werden jedoch auch bei einer Düngung mit Harnstoff mit einem Biuretgehalt von nur 0,5% sichtbar geschädigt, indem sich gelbe Blätter bilden, die auch nach längerer Zeit ohne Biuretexposition nicht mehr vollständig ihre ursprünglich grüne Farbe annahmen (sh. R. L. Mikkelsen, Better Crops 2007, Vol. 91, No. 3, p. 6/7). Neben diesen belegten negativen Effekten auf Pflanzen bestehen zudem noch immer ungeklärte Fragen in Bezug auf mögliche mit Biuret einhergehende Gesundheitsgefahren.

In Bezug auf die Entstehung von Biuret in Harnstofflösungen wurde beobachtet, dass die Biuretbildung bei steigender Temperatur und Verweilzeit des konzentrierten Harnstoffs in einer Produktionsanlage ansteigt. Die Zusammenhänge der Biuretbildung sind beispielsweise in AT 285621, CH 617 672 A oder GB 1 404 098 beschrieben und schon seit mehr als 30 Jahren bekannt.

Ein signifikanter Anteil an Biuret bildet sich während und direkt nach dem Eindampfen (d.h. der Entfernung von Wasser) aus der zunächst gebildeten Harnstofflösung, da hier die Lösung auf Temperaturen von etwa 110° bis 150° erhitzt werden muss, um die erforderliche Wassermenge in einer geeigneten Zeit aus der Produktlösung zu entfernen. Diese hohe Temperatur liegt auch in den nachfolgenden Rohrleitungen vor, weil sich eine Granulierung des Harnstoffs mit weniger Energieaufwand durchführen lässt, wenn dieser in flüssiger Form in die Granulationseinheit eingebracht wird. In den Rohrleitungen zwischen Verdampfereinheit und Granulationseinheit können sich daher für die Endqualität des Produktes relevante Mengen an Biuret bilden, insbesondere, wenn es zu einer weiteren Erwärmung der in der Regel mit Dampf beheizten Rohrleitungen kommt.

Um die Biuretbildung zu unterdrücken offenbart die DE 197 44 404 ein Verfahren, in dem durch die Zugabe von Dicyandiamid die Kristallisation des Harnstoffs gehemmt wird, so dass das Verfahren bei Temperaturen von 70 bis 90°C durchgeführt werden kann; bei diesem Temperaturen ist die Biuret-Bildung stark reduziert. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings der hohe Bedarf an nicht biologisch aktivem Dicyandiamid, welches gemäß dem angeführten Beispiel in DE 197 44 404 zu über 5 Gew.-% zugefügt werden muss. Die Zugabe eines im Endeffekt nicht aktiven Additivs erfordert zudem ein entsprechend größeres Bauvolumen und steigert in erheblichem Umfang die Betriebskosten des Verfahrens.

Da der Verdampfer als wichtige Quelle für die Bildung von Biuret identifiziert wurde, schlägt die JP 57171956 A eine spezielle Aufkonzentration der Lösung vor, bei der der Verdampfer als Sprühturm ausgebildet ist, so dass über die dort erzeugte große Flüssigkeitsoberfläche in der Produktlösung ein sehr schneller und effektiver Wasserentzug möglich ist. Nachteilig an dieser Lösung ist jedoch die deutlich aufwändigere Verdampferkonstruktion, welche auch eine deutlich komplexere Steuer- und Regelungstechnik erfordert. Zudem ist nicht sichergestellt, dass das Verfahren eine für konventionelle Harnstoffprodukte

übliche Korngröße von 2,0 bis 4,0 mm für 90 bis 95 % der Partikel liefert, die für Harnstoffgranulate ein wesentliches Produktmerkmal darstellt.

Die GB 1 404 098 schlägt ein Verfahren vor, in welchem die Harnstofflösungen vor der Granulierung zur Abtrennung des Biurets über einen Ionentauscher geleitet werden. Dieses Verfahren erfordert jedoch zusätzliche Prozesskomponenten und hat somit höhere Betriebskosten zur Folge, die durch die regelmäßig erforderliche Regeneration des Ionentauschermaterials entstehen.

In der EP 1 711 447 B1 wird zur Reduzierung der Bildung von Biuret der Einsatz einer selbstregulierenden Pumpe vorgeschlagen, mit der der Produktstrom nach der Verdampfereinheit und vor der Granulationseinheit in Richtung der Granulationseinheit gefördert wird. Diese Maßnahme hat zur Folge, dass der Anteil an freiem Ammoniak im Abgas signifikant vermindert werden kann, da die Biuretbildung zwischen Verdampfer und Granulator in einem gewissen Umfang reduziert werden kann.

Den vorbeschriebenen Lösungsansätzen ist gemeinsam, dass sie auf eine Reduktion der Biuretbildung während des Normalbetriebs einer Anlage abzielen. Während des Betriebs gibt es aber auch Zeiten, in denen die Anlage nicht mit Volllast gefahren werden kann, beispielsweise weil die Anlage gerade an- oder heruntergefahren wird, weil eines der benötigten Ausgangsmaterialien nicht in ausreichender Menge zur Verfügung steht, um die Anlage voll auszulasten, oder weil die Produktion saisonbedingt wegen geringerer Harnstoffdüngernachfrage (z.B. im Winter) reduziert wird. Es wurde beobachtet, dass der Harnstoff, der produziert wird während die Anlage nicht in voller Auslastung betrieben wird, häufig einen höheren Biuretgehalt aufweist, als Harnstoff, der hergestellt wird während die Anlage unter Volllast läuft. Dies kann dazu führen, dass der in diesen Zeiten hergestellte Harnstoff die Spezifikationsanforderungen von Düngemittel nicht mehr erfüllt und deshalb vom Hersteller teuer entsorgt werden muss. Selbst wenn der Biuretgehalt nicht so stark ansteigt, dass das Material als Dünger nicht mehr verwendbar ist, kann der Biuretgehalt einen maximal von Anbieter garantierten Gehalt übersteigen, so dass dieses Material mit einer andere Spezifikation und daher zu einem geringeren Preis verkauft werden muss.

Vor diesem Hintergrund besteht ein Bedarf nach Vorrichtungen und Verfahren, mit denen eine gleichbleibende Produktqualität auch dann gewährleistet werden kann, wenn eine Harnstoffproduktionsanlage nicht in der für die Anlage

vorgesehenen vollen Auslastung betrieben wird. Die vorliegende Erfindung befasst sich mit diesem Bedarf.

Beschreibung der Erfindung

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Angabe "Volllast" den durchschnittlichen Durchsatz von Harnstoff in einer Anlage, auf den diese ausgelegt ist. So ist beispielsweise eine "1000 t/Tag"-Anlage dafür ausgelegt, unter normalen Betriebsbedingungen pro Tag 1000 t an Harnstoff zu produzieren. In einer solchen Anlage werden demnach bei Volllastbetrieb 1000 t an Harnstoff pro Tag hergestellt.

Bei einem "Teillast"-betrieb wird in der gleichen Anlage weniger Harnstoff hergestellt, als dies unter normalen Betriebsbedingungen möglich wäre. So wird z.B. bei einer 50%-igen Teillast in der Anlage nur 50% der Tagesproduktion der Anlage unter normalen Betriebsbedingungen („Volllast‘) erreicht. Bei einer "1000 t/Tag"-Anlage entspricht dies einer Menge von 500 t/Tag.

Mit der Angabe "Durchmesser" ist im Zusammenhang mit den Leitungen 6 der "mittlere Durchmesser" zu verstehen. Der Durchmesser einer Leitung mit beispielsweise ovalem Querschnitt entspricht daher dem durchschnittlichen Durchmesser dieser Leitung.

Bei der "Querschnittsfläche" einer Leitung handelt es sich um die Querschnittsfläche senkrecht zur jeweiligen Fließrichtung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass eine gleichmäßigere Produktqualität an Harnstoff in bestehenden Anlagen realisierbar ist, wenn eine Vorrichtung verwendet wird, die zwischen der Verdampfereinheit und einer Granulationseinheit mehrere Leitungen mit unterschiedlichem Durchmesser aufweist. In Fällen, in denen eine Anlage nicht in Volllast betrieben wird, erlaubt es ein solcher Aufbau, die Harnstofflösung bzw. –schmelze durch eine im Vergleich zum Vollastbetrieb dünnere Leitung zu leiten. In der Folge wird eine Verlängerung der Verweilzeit, die infolge des geringeren Produktdurchsatzes bei der für Vollastbetrieb ausgelegten Leitung auftritt, vermieden und so die vermehrte Entstehung von Biuret unterdrückt.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von granuliertem Harnstoff, die im Wesentlichen eine Syntheseeinheit 3, eine Verdampfereinheit 5, eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit 7 und mehrere Leitungen mit unterschiedlichem Durchmesser 6 umfasst, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann. Der Durchmesser der Leitungen ist dabei so bemessen, dass eine erste Leitung bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet, während eine zweite Leistung bei Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet. Da sich die "optimale Verweilzeit" des Harnstoffs in der Leitung an der Menge des Harnstoffs orientiert, die durch die Leitung geführt wird, und die Menge des Harnstoffs bei Volllast höher ist als bei Teillast, ist der Durchmesser der Leitung bei Volllast genutzten Leitung größer als der der Leitung, die eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung bei Teillast gewährleisten soll.

Unter einer "optimalen Verweilzeit" des Harnstoffs ist die Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung zu verstehen, die aus prozesstechnischen Gründen (d.h. zum Beispiel wegen des Aufbaus der Anlage, und der erforderlichen Verweilzeit eines Additivs) erforderlich ist. Eine längere Verweilzeit als die minimale führt regelmäßig aufgrund der thermischen Bedingungen zur vermehrten Bildung an Ammoniak und Biuret.

Die Angabe "im Wesentlichen" im Zusammenhang mit der Vorrichtung zur Herstellung von Harnstoff, die eine Syntheseeinheit 3, eine Verdampfereinheit 5, eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit 7 und mehrere Leitungen mit unterschiedlichem Durchmesser 6 umfassen soll, ist zu verstehen, dass der Bereich der Anlage, in dem die Herstellung des Harnstoff erfolgt, keine Bestandteile aufweist, die die Herstellung des Granulats wesentlich beeinträchtigen. Dies schließt jedoch Bestandteile oder Vorrichtungen nicht aus, die beispielsweise für die Aufreinigung oder Aufbereitung von Nebenprodukten der Harnstoffherstellung vorgesehen sind, oder Leitungen, mit denen nutzbare Zwischenprodukte in den Prozess zurückgeführt werden können, nicht aus.

Die mehreren Leitungen 6 sind in der Vorrichtung zweckmäßig parallel zu einander verlegt. Entsprechendes gilt für nachfolgend beschriebene Ausführungsformen der Vorrichtung.

Eine Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist schematisch in Figur 1 A wiedergegeben, in der 1 und 2 Zuleitungen für Ammoniak und Kohlendioxid zur Syntheseeinheit 3 darstellen, 4 für die Leitung zwischen der Syntheseeinheit 3 und der Verdampfereinheit 5 steht und 8 die Ableitung von granuliertem Harnstoff aus der Vorrichtung angibt. Figur 1 B stellt schematisch einen Betrieb der Anlage unter Volllast dar, in dem der Harnstoff durch eine Zuleitung mit größerem Durchmesser aus der Verdampfereinheit in die Granulationseinheit geführt wird, während eine Zuleitung mit kleinerem Durchmesser verschlossen ist. Figur 1 C stellt entsprechend einen Betrieb der Anlage unter Teillast dar, in dem der Harnstoff durch eine Zuleitung mit kleinerem Durchmesser aus der Verdampfereinheit in die Granulationseinheit geführt wird, während eine Zuleitung mit größerem Durchmesser verschlossen ist.

Die Vorrichtung gemäß der vorstehend genannten Ausführungsformen lässt sich zweckmäßig weiter ausgestalten, indem die Durchmesser der mehreren Leitungen 6, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann, so gestaffelt sind, dass sie bei Teillasten im Abstand von jeweils etwa 20% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten. Zusätzlich oder alternativ weisen derartige Vorrichtungen mindestens drei und besonders bevorzugt drei bis fünf Leitungen 6 auf, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit 5 zur Granulationseinheit 7 geführt werden kann. In einer besonders zweckmäßigen Ausgestaltung weist die Vorrichtung mindestens drei Leitungen 6, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann, auf, von denen der Durchmesser der zweiten Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 80% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leistung gewährleistet, während eine dritte Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 60% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung weist die Vorrichtung mindestens drei Leitungen 6, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann, auf, von denen der Durchmesser der zweiten Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 60% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet, während eine dritte Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 20% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet. Durch diese Konstruktion lassen sich optimale Verweilzeiten bei Auslastungen von 100%, 80%, 60% und 20% gewährleisten.

Zusätzlich dazu ist es möglich, dass die Vorrichtung eine weitere Leitung 6 mit einem Leitungsdurchmesser aufweist, der so ausgelegt ist, dass er bei Lasten von mehr als 100%, z.B. 110%, eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leistung gewährleistet. Solche höheren Lasten können beispielsweise bei Aufarbeitung von Harnstofflösung nach dem Waschen des Granulators auftreten.

In der Syntheseeinheit 3 der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird in einer ersten Stufe Ammoniumcarbonat aus Ammoniak und Kohlendioxid hergestellt, die über jeweilige Zuleitungen 1 und 2 in die Syntheseeinheit 3 geführt werden. In einer zweiten Stufe der Syntheseeinheit wird das Ammoniumcarbamat anschließend zu Harnstoff und Wasser umgesetzt. Für die erste und zweite Stufe wird vorzugsweise ein Druck im Bereich von 120 bis 200 bar, und insbesondere 140 bis 175 bar, eingestellt. Die Temperatur während der zweiten Stufe liegt in der Regel im Bereich von 170 bis 200°C, und insbesondere 185 bis 190°C.
Die aus der Synthesestufe erhaltene Reaktionsmischung besteht im Wesentlichen aus Harnstoff und Wasser, das jedoch mit geringen Anteilen von Ammoniumcarbonat und geringen Resten von Überschussammoniak verunreinigt sein kann. Eine typische aus der Syntheseeinheit erhaltene Zusammensetzung enthält etwa 54 Gew.-% Harnstoff, 26 Gew.-% Wasser, und Restanteile von Ammoniumcarbamat, Kohlendioxid und Ammoniak.

In der Verdampfereinheit 5 wird ein Großteil des innerhalb der Reaktion entstandenen Wassers entfernt. Hierzu wird die aus der Synthesestufe abgeleitete Lösung zweckmäßig in eine (flüssige) konzentrierte Harnstoffschmelze und einen Gasstrom umgewandelt, der aus der Verdampfereinheit abgeführt wird. Typischerweise wird die Harnstoffschmelze in diesem Bereich auf einen Restfeuchtegehalt von etwa 0,2 bis 5 Gew.-% konzentriert.

Die Verdampfereinheit 5 wird unter Vakuumbedingungen betrieben, und kann einen oder mehrere Verdampfer in Serie aufweisen. Der geringe Anteil an überschüssigem Ammoniumcarbamat, das in dem verdampften Strom enthalten sein kann, wird unter den Prozessbedingungen zu Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt. Unter den Vakuumbedingungen wird dieser Ammoniak und das Kohlendioxid anschließend hauptsächlich in den Gasstrom transferiert, der aus der Verdampfereinheit abgeführt wird. Dieser Gasstrom kann auch geringe Anteile von überschüssigem Ammoniak enthalten, der durch die Vakuumbedingungen freigesetzt wird.

Enthält die Verdampfereinheit mehrere Verdampfer, so kann es zweckmäßig sein, wenn die Leitungen, mit denen der Harnstoff von einer Verdampfereinheit an die nächste Verdampfereinheit überführt wird, ebenfalls in Form von mehreren Leitungen mit unterschiedlichen Durchmessern vorliegen (analog dem vorstehend für die Leitungen 6 beschriebenen).

Bei der Granulationseinheit 7 kann es sich um eine Fließbett-Granulation, eine Trommel-Granulation oder um eine Pfannen-Granulation oder eine ähnliche bekannte Granulationsvorrichtung handeln. Die Hauptfunktion der Granulationseinheit besteht darin, die Harnstoffschmelze in einen Strom von verfestigten Partikeln umzuwandeln. Diese verfestigten Partikel, die als Granulate bezeichnet werden, sind das Hauptprodukt einer Harnstoffproduktionsanlage.

Im Rahmen der Verfestigung des Harnstoffs ist es erforderlich, die entstehende Kristallisationswärme zu entfernen, während der Harnstoff von der flüssigen in die feste Phase übergeht. Zudem wird den verfestigten Harnstoffpartikeln in der Regel zusätzliche Wärme entzogen, um sie auf eine Temperatur abzukühlen, die eine sichere Lagerung und Transport des Endprodukts ermöglicht. Das Entfernen der Wärme im Rahmen der Granulation wird normalerweise auf zwei Arten erreicht:

(i) durch Verdampfen von Wasser. Dieses Wasser erreicht die Granulationseinheit als Teil der Harnstoffschmelze und kann im Rahmen des Granulationsprozesses an einer passenden Stelle eingesprüht werden um die Lufteintrittstemperatur zu senken;

(ii) durch Kühlung mit Luft. Normalerweise wird der größte Anteil der Kristallisations- und Kühlungswärme über eine Kühlung mit Luft abgeführt. Hierzu wird in der Regel eine Luftmenge benötigt, die 3 bis 30 kg Luft pro kg des fertigen verfestigten Produkts entspricht.

Da die Luft in der Granulationseinheit in direkten Kontakt mit der Harnstoffschmelze und mit den verfestigten Harnstoffpartikeln kommt, wird sie zwangsläufig mit einem gewissen Anteil an Harnstoffstaub kontaminiert. Abhängig von der Art und Weise, in der die Granulation durchgeführt wird, beträgt die Staubmenge in der Luft 0,05 bis 10% (in Bezug auf den Produktfluss des Endprodukts). Für eine Rückgewinnung des Harnstoffs und die Reinigung der zur Kühlung verwendeten Luft kann die erfindungsgemäße Vorrichtung zweckmäßig

mit geeigneten Rückgewinnungs- und Reinigungsvorrichtungen versehen werden, wie sie beispielsweise in der WO 2013/165245 beschrieben sind.

Bei der Förderpumpe handelt es sich zweckmäßig um eine wie in der EP 1 711 447 B1 beschriebene selbstregulierende Kreiselpumpe. Geeignete Kreiselpumpen sind beispielsweise in der AT 281609 oder der AT 291003 beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus mit Vorteilen verbunden, wenn der Verdampfer in derselben Ebene wie der Granulator aufgestellt ist und die Kreiselpumpe nur geringfügig tiefer angeordnet ist, da sich durch eine derartige Konfiguration die Versorgungsleitungen verkürzen lassen. In der Folge verkürzt sich auch die Verweildauer des Harnstoffs in den Leitungswegen entsprechend. Ein entsprechender Aufbau ist ebenfalls in der EP 1 711 447 B1 im Detail beschrieben.

Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Vorrichtung die eine Syntheseeinheit 3, eine Verdampfereinheit 5, eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit 7 und mehrere Leitungen 6 mit unterschiedlicher oder gleicher Querschnittsfläche aufweist, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann. Die Querschnittsfläche der Leitungen 6 ist dabei so bemessen ist, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch mehr als eine der mehreren Leitungen bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet ist. Mit anderen Worten ist diese beschriebene Vorrichtung für einen Normalbetrieb unter Nutzung von zwei oder mehr Leitungen, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt wird, ausgelegt, während gemäß der Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung nur eine Leitung genutzt wird, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt wird.

Für die Definition der "optimale Verweilzeit" wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen, die analog auf die Querschnittsfläche zu übertragen sind. Für die Angabe "im Wesentlichen" gelten die entsprechenden Ausführungen im Kontext des ersten Aspektes.

Für die Querschnittflächen der zwei oder mehreren Leitungen ist es bevorzugt, wenn die kleinste Querschnittfläche der Leitungen mindestens 10% und insbesondere mindestens 20% der größten Querschnittfläche der Leitungen ausmacht.

Für die Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt kann es vorteilhaft sein, wenn die Querschnittsfläche der Leitungen so bemessen ist, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch alle der mehreren Leitungen bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in den Leitungen gewährleistet ist. So ist es beispielsweise denkbar, dass die Vorrichtung zwei Leitungen aufweist, von denen eine erste Leitung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs bei einer 60%-igen Auslastung der Anlage gewährleitet, während eine zweite Leitung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs bei einer 40%-igen Auslastung der Anlage gewährleistet. Bei Volllast sind beide Leitungen geöffnet, so dass die Leitungen zusammen eine Transportkapazität aufweisen, die bei Volllast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der vorstehenden Ausführungsform weist diese Vorrichtung drei Leitungen auf, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Querschnittsflächen dieser Leitungen so abgestimmt sind, dass die erste, zweite und dritte Leitung Querschnittsflächen aufweisen, die bei einer etwa 50%-igen, etwa 33%-igen und etwa 17%-igen Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten. Sind bei dieser Ausführungsform alle Leitungen offen, kann bei Vollast der Vorrichtung eine normale Verweilzeit des Harnstoffs in den Leitungen gewährleistet werden. Darüber hinaus kann durch Kombination der ersten und zweiten bzw. ersten und dritten Leitung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs bei einer 83%-igen bzw. 67%-igen Teillast der Vorrichtung gewährleistet werden, wenn gleichzeitig die dritte bzw. zweite Leitung geschlossen ist. Insgesamt lassen sich mit dieser Vorrichtung mit nur drei Leitungen optimale Verweilzeiten bei einer 100%-igen, 83%-igen, 77%-igen, 50%-igen, 33%-igen und 17%-igen Teillast der Vorrichtung sicherstellen.

In einer dazu alternativen bevorzugten Ausführungsform weist die Vorrichtung drei Leitungen auf, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt werden kann, wobei die Querschnittsflächen dieser drei Leitungen so abgestimmt sind, dass die erste, zweite und dritte Leitung Querschnittsflächen aufweisen, die bei einer etwa 60%-igen, etwa 40%-igen bzw. etwa 20%-igen Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten. Diese Ausführungsform hat gegenüber der vorstehend beschriebenen Ausführungsform den Vorteil, dass bei Volllast nur zwei

Leitungen geöffnet sein müssen, aber dennoch eine Abstimmung in Stufen von etwa 20% mit nur drei Leitungen möglich ist.

Die vorstehend beschriebenen Vorrichtungen gemäß dem ersten und zweiten Aspekt lassen sich zweckmäßig weiter ausgestalten, indem sie Mittel, bevorzugt in Form von Ventilen, aufweisen, mit denen die Leitungen 6, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit zur Granulationseinheit geführt wird, in Richtung der Verdampfereinheit geschlossen werden können. Bevorzugt weist jede der Leitungen entsprechende Mittel auf. Die Vorrichtungen lassen sich zudem zweckmäßig weiter ausgestalten, indem sie Mittel, bevorzugt in Form von Ventilen aufweist, mit denen die Leitungen 6 bei einer Außerbetriebnahme mit einem geeigneten Betriebsmittel gespült werden können. Als geeignete Betriebsmittel kommen insbesondere Wasser oder Dampf in Betracht. Durch ein Spülen kann die Kristallisation von Harnstoff in den Leitungen vermieden, oder eine z.B. durch die Kristallisation von Harnstoff verursachte Verstopfung in den Leitungen behoben werden.

Von der vorliegenden Erfindung erfasst sind auch Hybride der vorstehend beschriebenen Ausführungsform, bei denen eine der Leitungen 6 eine Querschnittsfläche aufweist, die so bemessen ist, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch diese Leitung bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleitet wird, und die Querschnittsfläche mehrerer weiterer der Leitungen 6 so bemessen sind, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch mehr als eine der weiteren Leitungen bei Teillast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in den Leitungen gewährleistet wird. So kann eine entsprechende Vorrichtung beispielsweise eine Leitung 6, die bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung sicherstellt, und zwei Leitungen 6, die bei einer 40%igen Teillast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in diesen Leitungen sicherstellen, aufweisen. Sind diese zwei Leitungen geöffnet, während die "Volllast"-Leitung geschlossen ist, kann bei einer bei 80%igen Teillast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in den zwei Leitungen sichergestellt werden.

Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Vorrichtung nach dem vorstehend geschilderten ersten Aspekt zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit niedrigem Biuretgehalt, wobei die Vorrichtung bei Teillast betrieben wird und der Harnstoff von der Verdampfereinheit 5 durch eine Leitung 6 zur Granulationseinheit 7 geführt wird, deren Durchmesser auf den

Produktdurchsatz abgestimmt ist und wobei der Durchmesser der Leitung kleiner ist als der größte Durchmesser der mehreren Leitungen in der Vorrichtung. Diese Verwendung kommt, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, zum Tragen, wenn die Vorrichtung nicht unter Volllast betrieben wird, da bei Vollast die Leitung mit dem größten Durchmesser den mehreren Leitungen genutzt werden müsste.

Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft diese die Verwendung einer Vorrichtung nach dem vorstehend geschilderten zweiten Aspekt zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit niedrigen Biuretgehalt, wobei die Vorrichtung bei Teillast betrieben wird und der Harnstoff von der Verdampfereinheit 5 durch eine oder mehrere Leitungen 6 zur Granulationseinheit 7 geführt wird, deren addierte Querschnittsfläche auf den Produktdurchsatz abgestimmt ist und wobei die addierte Querschnittsfläche der Leitungen kleiner ist als die Querschnittsfläche, die für eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung/den Leitungen bei Volllast erforderlich wäre. Auch diese Verwendung kommt demzufolge nur dann zum Tragen, wenn die Vorrichtung nicht unter Volllast betrieben wird.

Ein fünfter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft schließlich ein Verfahren zur Herstellung von granuliertem Harnstoff, das das Betreiben einer Vorrichtung gemäß dem vorstehend beschriebenen ersten und zweiten Aspekt umfasst, wobei das Produkt in flüssiger Form als wässrige Lösung oder Schmelze aus der Syntheseeinheit 3 abgeleitet wird und wobei der Produktstrom nach der Verdampfereinheit 5 durch eine oder mehrere Leitungen 6 zur Granulationseinheit 7 geführt wird, wobei der Durchmesser bzw. die addierte Querschnittsfläche der Leitungen auf den Produktdurchsatz abgestimmt ist. Im Rahmen des beschriebenen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn der Produktdurchsatz kleiner ist als der Produktdurchsatz der Anlage bei Volllast.

In der nachstehenden Tabelle ist modellhaft die Verminderung von Biuret bei einem Betreiben einer Harnstoffanlage unter 60% Teillast durch den erfindungsgemäßen Einsatz mehrerer Leitungen beschrieben, bei der eine auf einen Durchsatz von etwa 60% ausgelegte Leitung genutzt wird. Dabei wurde ein Massenstrom der Harnstoffschmelze von 155 metrischen Tonnen pro Stunde bei 135°C zugrunde gelegt.

Tabelle

	Biuretbildung zwischen Verdampfer und Granulator bei Volllast	Biuretbildung zwischen Verdampfer und Granulator bei 60% Teillast
Verwendung einer auf Volllast ausgelegten Leitung zwischen Verdampfereinheit und Granulationseinheit	107 kg/h	170 kg/h

Bei Verwendung einer auf 60% Teillast ausgelegten Leitung anstelle der auf Volllast ausgelegten Leitung zwischen Verdampfereinheit und Granulationseinheit, wird aufgrund des geringeren Leitungsdurchmessers eine kürzere Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung erreicht. Der Anteil der Biurethbildung entspräche daher dem für die Volllast angegebenen Biurethgehalt von 107 kg/h.

Bezugszeichenliste:

1 Zuleitung für Ammoniak
2 Zuleitung für Kohlendioxid
3 Syntheseeinheit
4 Zuleitung von Rohharnstoff in die Verdampfereinheit
5 Verdampfereinheit
6 Zuleitungen der Harnstofflösung/-schmelze in die Granulationseinheit
7 Granulationseinheit
8 Ableitung des Harnstoffs aus der Granulationseinheit

* * *

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Herstellung von granuliertem Harnstoff, umfassend im Wesentlichen eine Syntheseeinheit (3), eine Verdampfereinheit (5), eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit (7), und mehrere Leitungen mit unterschiedlichem Durchmesser (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit geführt werden kann, wobei der Durchmesser der Leitungen (6) so bemessen ist, dass eine erste Leitung bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoff in der Leitung gewährleistet, während eine zweite Leitung bei Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmesser der mehreren Leitungen (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7) geführt werden kann, so gestaffelt sind, dass sie bei Teillasten im Abstand von jeweils 20% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens drei und vorzugsweise drei bis fünf Leitungen (6) aufweist, durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7) geführt werden kann.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens drei Leitungen (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7) geführt werden kann, aufweist, von denen der Durchmesser der zweiten Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 80% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet, während eine dritte Leitung bei einer Teillast der Vorrichtung von etwa 60% eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleistet.

5. Vorrichtung zur Herstellung von granuliertem Harnstoff, umfassend im Wesentlichen eine Syntheseeinheit (3), eine Verdampfereinheit (5), eine Förderpumpe, eine Granulationseinheit (7), und mehrere Leitungen mit unterschiedlicher oder gleicher Querschnittsfläche (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7)

geführt werden kann, wobei die Querschnittsfläche der Leitungen (6) so bemessen ist, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch mehr als eine der mehreren Leitungen bei Volllast und/oder Teillast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in den Leitungen gewährleistet ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Querschnittsfläche der Leitungen (6) so bemessen ist, dass bei einem Durchfluss des Harnstoffs durch alle der mehreren Leitungen bei Volllast eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in den Leitungen gewährleistet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung drei Leitungen (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7) geführt werden kann, aufweist und die Querschnittsflächen der Leitungen (6) so abgestimmt sind, dass die erste, zweite und dritte Leitung Querschnittsflächen aufweisen, die bei einer etwa 50%-igen, etwa 33 %igen bzw. etwa 17%-igen Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten.

8. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung drei Leitungen(6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (6) geführt werden kann, aufweist und die Querschnittsflächen der Leistungen (6) so abgestimmt sind, dass die erste, zweite und dritte Leitung Querschnittsflächen aufweisen, die bei einer etwa 60%-igen, etwa 40%-igen bzw. etwa 20%-igen Teillast der Vorrichtung eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung gewährleisten.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel, bevorzugt in Form von Ventilen aufweist, mit denen die Leitungen (6), durch die der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) zur Granulationseinheit (7) geführt werden kann, in Richtung der Verdampfereinheit (7) verschlossen werden können.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel, bevorzugt in Form von Ventilen aufweist, mit denen die Leitungen (6) bei Außerbetriebnahme mit einem geeigneten Betriebsmittel, bevorzugt mit Wasser oder Dampf, gespült werden können.

11. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder dem auf diese Ansprüche rückbezogenen Anspruch 9 zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit niedrigem Biuretgehalt, wobei die Vorrichtung bei Teillast betrieben wird und der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) durch eine Leitung zur Granulationseinheit (7) geführt wird, deren Durchmesser auf den Produktdurchsatz abgestimmt ist und wobei der Durchmesser der Leitung kleiner ist als der größte Durchmesser der mehreren Leitungen (6) in der Vorrichtung.

12. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9 zur Herstellung von granuliertem Harnstoff mit niedrigem Biuretgehalt, wobei die Vorrichtung bei Teillast betrieben wird und der Harnstoff von der Verdampfereinheit (5) durch eine oder mehrere Leitungen (6) zur Granulationseinheit (7) geführt wird, deren addierte Querschnittsfläche auf den Produktdurchsatz abgestimmt ist und wobei die addierte Querschnittsfläche der Leitung(en) kleiner ist als die Querschnittsfläche, die für eine optimale Verweilzeit des Harnstoffs in der Leitung/den Leitungen bei Volllast erforderlich wäre.

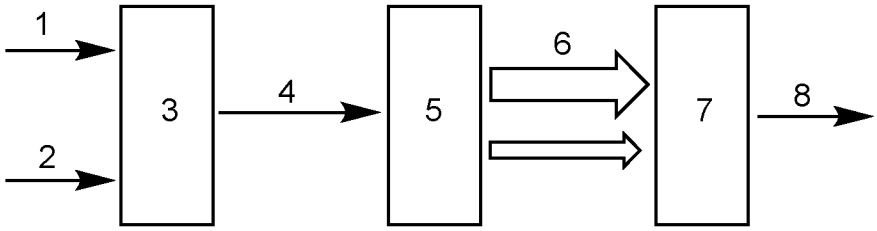
13. Verfahren zur Herstellung von granuliertem Harnstoff, umfassend das Betreiben einer Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Produkt aus der Syntheseeinheit (3) diese in flüssiger Form als wässrige Lösung oder Schmelze verlässt, und wobei der Produktstrom nach der Verdampfereinheit (5) durch eine oder mehrere Leitungen (6) zur Granulationseinheit (7) geführt wird, deren Durchmesser bzw. addierte Querschnittsfläche auf den Produktdurchsatz abgestimmt ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktdurchsatz kleiner ist als der Produktdurchsatz der Anlage bei Volllast.

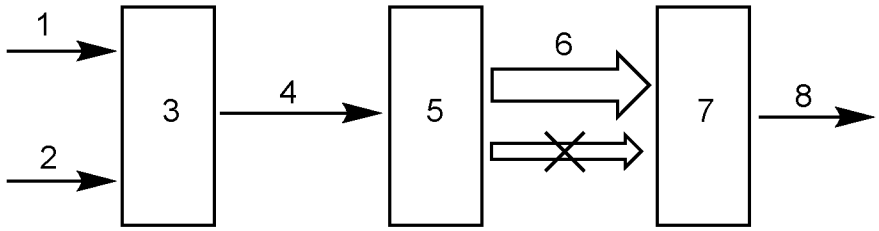
* * *

Figur 1

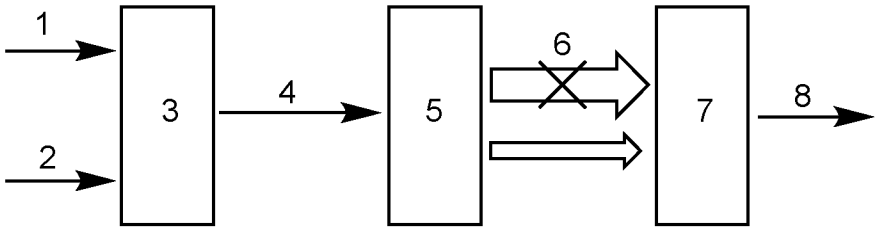
A



B



C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/065784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C05C 9/00(2006.01)i; ***C07C 273/16***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C05C; C07C; C05G; B01J

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

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

EPO-Internal, 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 2007059446 A1 (MUTSERS STANISLAUS M P [NL]) 15 March 2007 (2007-03-15)	5-8,12-14
A	paragraph [0029]; figures	1-4,9-11
X	EP 1711447 A1 (UHDE GMBH [DE]) 18 October 2006 (2006-10-18)	5-8,12-14
A	paragraphs [0022] - [0024]; figures 1,2	1-4,9-11
A	DE 102017108842 A1 (THYSSEN KRUPP AG) 25 October 2018 (2018-10-25)	1-14
	the whole document	

☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 September 2020	**22 September 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Gruber, Marco**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/065784

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2007059446 A1	15 March 2007	AR 047118 A1	11 January 2006
		AU 2004291238 A1	02 June 2005
		BR PI0416384 A	21 February 2007
		CA 2545073 A1	02 June 2005
		CN 1878608 A	13 December 2006
		EA 200600954 A1	25 August 2006
		EG 24323 A	25 January 2009
		EP 1682255 A1	26 July 2006
		MY 141017 A	25 February 2010
		PL 1682255 T3	28 February 2017
		UA 86207 C2	10 April 2009
		US 2007059446 A1	15 March 2007
		WO 2005049193 A1	02 June 2005
EP 1711447 A1	18 October 2006	CN 1956937 A	02 May 2007
		DE 102004005907 A1	01 September 2005
		EP 1711447 A1	18 October 2006
		JP 5101890 B2	19 December 2012
		JP 2007534585 A	29 November 2007
		PL 1711447 T3	31 January 2013
		RU 2363687 C2	10 August 2009
		US 2009019906 A1	22 January 2009
		WO 2005075383 A1	18 August 2005
DE 102017108842 A1	25 October 2018	DE 102017108842 A1	25 October 2018
		EP 3615194 A1	04 March 2020
		WO 2018197283 A1	01 November 2018

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/065784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C05C9/00 C07C273/16
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C05C C07C C05G B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/059446 A1 (MUTSERS STANISLAUS M P [NL]) 15. März 2007 (2007-03-15)	5-8, 12-14
A	Absatz [0029]; Abbildungen	1-4,9-11

X	EP 1 711 447 A1 (UHDE GMBH [DE]) 18. Oktober 2006 (2006-10-18)	5-8, 12-14
A	Absätze [0022] - [0024]; Abbildungen 1,2	1-4,9-11

A	DE 10 2017 108842 A1 (THYSSEN KRUPP AG) 25. Oktober 2018 (2018-10-25) das ganze Dokument	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. September 2020	22/09/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gruber, Marco

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/065784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007059446 A1	15-03-2007	AR 047118 A1	11-01-2006
		AU 2004291238 A1	02-06-2005
		BR PI0416384 A	21-02-2007
		CA 2545073 A1	02-06-2005
		CN 1878608 A	13-12-2006
		EA 200600954 A1	25-08-2006
		EG 24323 A	25-01-2009
		EP 1682255 A1	26-07-2006
		MY 141017 A	25-02-2010
		PL 1682255 T3	28-02-2017
		UA 86207 C2	10-04-2009
		US 2007059446 A1	15-03-2007
		WO 2005049193 A1	02-06-2005
EP 1711447 A1	18-10-2006	CN 1956937 A	02-05-2007
		DE 102004005907 A1	01-09-2005
		EP 1711447 A1	18-10-2006
		JP 5101890 B2	19-12-2012
		JP 2007534585 A	29-11-2007
		PL 1711447 T3	31-01-2013
		RU 2363687 C2	10-08-2009
		US 2009019906 A1	22-01-2009
		WO 2005075383 A1	18-08-2005
DE 102017108842 A1	25-10-2018	DE 102017108842 A1	25-10-2018
		EP 3615194 A1	04-03-2020
		WO 2018197283 A1	01-11-2018