

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6949693号  
(P6949693)

(45) 発行日 令和3年10月13日 (2021. 10. 13)

(24) 登録日 令和3年9月27日 (2021. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 2 F 1/20 (2006. 01)**  
**C O 7 C 275/00 (2006. 01)**  
**C O 7 C 273/04 (2006. 01)**  
**C O 1 C 1/02 (2006. 01)**  
**C O 1 C 1/08 (2006. 01)**

C O 2 F 1/20 B  
 C O 7 C 275/00  
 C O 7 C 273/04  
 C O 1 C 1/02 E  
 C O 1 C 1/08

請求項の数 14 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-235912 (P2017-235912)  
 (22) 出願日 平成29年12月8日 (2017. 12. 8)  
 (65) 公開番号 特開2019-98307 (P2019-98307A)  
 (43) 公開日 令和1年6月24日 (2019. 6. 24)  
 審査請求日 令和2年10月20日 (2020. 10. 20)

(73) 特許権者 000222174  
 東洋エンジニアリング株式会社  
 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号  
 (74) 代理人 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (74) 代理人 100181607  
 弁理士 三原 史子  
 (72) 発明者 佐々木 啓伍  
 千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋  
 エンジニアリング株式会社内  
 審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理方法並びに処理設備

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理方法において、

(1) 尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第1ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

(2) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する工程、

(3) 第2ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

(4) 第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理方法。

## 【請求項 2】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理方法において、

(1) 尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第1ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

(2) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する工程、

(3) 第2ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

(4) 第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理方法。

## 【請求項 3】

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備とは別の設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備である請求項1記載の処理方法。

## 【請求項 4】

酸が、硫酸、硝酸、リン酸及び有機酸からなる群より選ばれる請求項2又は3記載の処理方法。

## 【請求項 5】

第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を排気処理設備に導入する前に冷却する請求項1～4の何れか記載の処理方法。

## 【請求項 6】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備において、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第1ストリッパーと、

第1ストリッパーでのストリッピングにより分離したアンモニア及び二酸化炭素を含むガスを回収する為の配管と、

第1ストリッパーでのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する為の配管と、

第1ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する為の配管と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第2ストリッパーと、

第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管と

を有し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備。

【請求項 7】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備において、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 1 ストリッパーと、

第 1 ストリッパーでのストリッピングにより分離したアンモニア及び二酸化炭素を含むガスを回収する為の配管と、

第 1 ストリッパーでのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する為の配管と、

第 1 ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する為の配管と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 2 ストリッパーと、

第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管と

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備。

【請求項 8】

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備とは別の設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備である請求項 6 記載の処理設備。

【請求項 9】

酸が、硫酸、硝酸、リン酸及び有機酸からなる群より選ばれる請求項 7 又は 8 記載の処理設備。

【請求項 10】

第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を排気処理設備に導入する前に冷却する為の冷却器を有する請求項 6 ～ 9 の何れか記載の処理設備。

【請求項 11】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備の装置の負荷を下げると共に水溶液の一部を有効利用する為の改良方法であって、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 1 ストリッパーと、

第 1 ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 2 ストリッパーと

を有する既存の処理設備に対して、

少なくとも第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前

10

20

30

40

50

の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管を追加し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備の改良方法。

【請求項 1 2】

尿素造粒設備により粒状尿素を製造すると共に、該尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程を有する粒状尿素的製造方法において、

( 1 ) 尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

( 2 ) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する工程、

( 3 ) 第 2 ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

( 4 ) 第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする粒状尿素的製造方法。

【請求項 1 3】

尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備の装置の負荷を下げると共に水溶液の一部を有効利用する為の改良方法であって、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 1 ストリッパーと、

第 1 ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第 2 ストリッパーと

を有する既存の処理設備に対して、

少なくとも第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管を追加し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備の改良方法。

【請求項 1 4】

尿素造粒設備により粒状尿素を製造すると共に、該尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程を有する粒状尿素的製造方法において、

( 1 ) 尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

( 2 ) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する工程、

( 3 ) 第 2 ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

( 4 ) 第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする粒状尿素の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、その水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理方法並びに処理設備に関する。より詳しくは、尿素の加水分解効率を低下させることなく、尿素加水分解器の負荷を下げることにより加熱スチーム量節減や機器のコンパクト化が可能であり、さらに水溶液の一部を尿素製造設備の排気処理設備に導入した場合であっても大気中へのアンモニアの排出が抑制される処理方法並びに処理設備に関する。

20

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

アンモニア及び二酸化炭素を高温高压下で反応させて得られる尿素合成液は、生成した尿素と、水、未反応アンモニア及び二酸化炭素を含んでいる。この尿素合成液は順次降圧下でストリッピングあるいは蒸留に付されて未反応物が分離され、濃縮工程に入る前には未反応物であるアンモニア及び二酸化炭素は各々約 1 質量 % 以下の含有率となり、一方水分は 20 ~ 40 質量 % の含有率となる。そして濃縮工程において尿素合成液の水分を蒸発させる。しかし、この濃縮工程の排水（蒸発した水）には少量の未反応アンモニア及び二酸化炭素も含まれている。更に僅かではあるが尿素も混入している場合が多い。したがって、この尿素、未反応アンモニア及び二酸化炭素を含む排水から各成分を回収する処理が必要となる。

30

【 0 0 0 3 】

例えば特許文献 1 には、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーでストリッピングすることによりアンモニア及び二酸化炭素を分離し、実質的にアンモニアを含まない尿素水溶液を得る工程、この尿素水溶液中の尿素を加水分解する工程、並びに、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーでストリッピングしアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程よりなる処理方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

この特許文献 1 の処理方法は、具体的には図 3 に示す各工程からなる。まず、尿素（U）、アンモニア（N）、二酸化炭素（C）及び水（H）からなる排水を、プロセス凝縮液タンク（PCT）から第 1 ストリッパー（PCS1）に導入する。この第 1 ストリッパー（PCS1）でストリッピングすることによりアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）を分離しガスとして排出する。ストリッピングした後の尿素（U）と水（H）からなる排水（但し、実際には微量のアンモニア（N）も残存する）は、尿素加水分解器（UHY）に導入する。この尿素加水分解器（UHY）で尿素（U）が加水分解され、アンモニア（N）及び二酸化炭素（C）になる。そして、加水分解後のアンモニア（N）、二酸化炭素（C）及び水（H）からなる排水は第 2 ストリッパー（PCS2）に導入する。ここで再びストリッピングすることによりアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）を分離する。なお、特許文献 1 の図面に記載される通り、第 1 ストリッパー（PCS1）と第 2 ストリッパ

40

50

ー（PCS2）は一つの塔内の上側領域・下側領域として各々配設されており、第2ストリッパー（PCS2）で分離されたアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）は上側の第1ストリッパー（PCS1）に導入される構成になっている。

【0005】

また尿素加水分解器（UHY）には、加水分解反応に要する熱量を付与する必要がある。このため特許文献1においては、尿素加水分解器（UHY）に加熱スチーム（STM）を供給している。また特許文献1では、第1ストリッパー（PCS1）と第2ストリッパー（PCS2）は一つの塔内の上側領域・下側領域として配設されており、第1ストリッパー（PCS1）についてはリボイラ及び低圧スチームを用いた間接加熱や低圧スチーム及び第2ストリッパーからのスチームによる直接加熱が説明され、第2ストリッパー（PCS2）については低圧スチームによる直接加熱やリボイラを用いた間接加熱が説明されている。

10

【0006】

特許文献1には、尿素加水分解器（UHY）で尿素（U）を加水分解する前に第1ストリッパー（PCS1）でアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）を分離するので、尿素加水分解器（UHY）での尿素的加水分解効率が向上するという効果が記載されている。また、処理に必要な加熱スチーム量を節減することも発明の目的の一つとして記載されている。

【0007】

この特許文献1の処理方法においては、尿素加水分解器（UHY）での加水分解効率を向上させて、その結果として尿素加水分解器（UHY）に供給する加熱スチーム（STM）の量が節減されている。特に、各ストリッパーに供給する加熱スチーム（STM）と比べて、尿素加水分解器（UHY）に供給する加熱スチーム（STM）は高温高圧なので、その使用量を節減することは非常に重要である。そこで特許文献1の処理方法をさらに改善し、高温高圧の加熱スチーム（STM）量をさらに節減する方法を見出すことができれば、産業上非常に有益な発明となるであろう。

20

【0008】

一方、ブリル尿素造粒設備、若しくは、ロータリードラム、流動層又は流動・噴流層を用いた尿素造粒設備を用いた尿素造粒工程から生じる大気中へのアンモニアの排出を減らす為に、造粒工程から排出されるガス中のアンモニアを回収する方法が知られている。例えば、特許文献2には、尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを、尿素水溶液が循環する第1の洗浄塔（尿素ダスト洗浄設備に相当）に導入し、主として尿素ダストを回収し、次いで尿素ダストを回収したガスを、酸を含む水が循環する第2の洗浄塔（後述する酸洗浄設備に相当）に導入してアンモニアを回収する方法が記載されている。

30

【0009】

尿素ダスト洗浄設備では、排出される空気と共に水が蒸発してしまうので、外部から水を供給する必要がある。そこに供給する水としては、通常、尿素合成の副生成物として生じた水を使用する。ただし、尿素合成液を濃縮することで得られる水にはアンモニアが含まれており、この水をそのまま尿素ダスト洗浄設備に供給すると大気に排出するアンモニア量が増えてしまうので好ましくない。したがって、ストリッパー及び尿素加水分解器で処理した後の水、すなわちアンモニアを十分に除去した後の水を使用することが一般的である。なお、ここで尿素加水分解器を用いる理由は、水中に尿素が存在する状態ではアンモニアを十分に除去することが難しいからである。

40

【0010】

すなわち従来は、尿素ダスト洗浄設備に供給する水としては、少なくとも尿素加水分解器で処理した後の水を使用するのが通常であり、尿素加水分解器で処理する前の水を使用するという発想は一般的ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開昭 5 3 - 5 2 2 7 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 0 0 1 4 6 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明は、以上説明した従来技術の課題を解決する為になされたものである。すなわち本発明の目的は、尿素の加水分解効率を低下させることなく、尿素加水分解器等の装置の負荷を下げることにより加熱スチーム量節減や機器のコンパクト化が可能であり、さらに水溶液（例えば尿素合成液の濃縮工程から生じる排水）の一部を尿素製造設備の排気処理設備に導入した場合であっても大気中へのアンモニアの排出が抑制される処理方法並びに処理設備を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理方法において、

（ 1 ）尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

20

（ 2 ）尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する工程、

（ 3 ）第 2 ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

（ 4 ）第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

30

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理方法である。

さらに本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理方法において、

（ 1 ）尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

（ 2 ）尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する工程、

40

（ 3 ）第 2 ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

（ 4 ）第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする尿素、アンモニア

50

及び二酸化炭素を含む水溶液の処理方法である。

【 0 0 1 4 】

さらに本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備において、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第1ストリッパーと、

第1ストリッパーでのストリッピングにより分離したアンモニア及び二酸化炭素を含むガスを回収する為の配管と、

第1ストリッパーでのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する為の配管と、

第1ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する為の配管と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第2ストリッパーと、

第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管と

を有し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備である。

さらに本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備において、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第1ストリッパーと、

第1ストリッパーでのストリッピングにより分離したアンモニア及び二酸化炭素を含むガスを回収する為の配管と、

第1ストリッパーでのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する為の配管と、

第1ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する為の配管と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第2ストリッパーと、

第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管と

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備である。

【 0 0 1 5 】

さらに本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備の装置の負荷を下げると共に水溶液の一部を有効利用する為の改良

10

20

30

40

50



方法であって、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第1ストリッパーと、

第1ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第2ストリッパーと

を有する既存の処理設備に対して、

少なくとも第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管を追加し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備の改良方法である。

さらに本発明は、尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液中の尿素を加水分解し、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収する処理設備の装置の負荷を下げると共に水溶液の一部を有効利用する為の改良方法であって、

尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第1ストリッパーと、

第1ストリッパーから導入されたストリッピング後の水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解する尿素加水分解器と、

尿素加水分解器での加水分解後の水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する第2ストリッパーと

を有する既存の処理設備に対して、

少なくとも第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管を追加し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする、尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液の処理設備の改良方法である。

【0016】

さらに本発明は、尿素造粒設備により粒状尿素を製造すると共に、該尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程を有する粒状尿素的製造方法において、

(1) 尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第1ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

(2) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第2ストリッパーに導入する工程、

(3) 第2ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

(4) 第1ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

尿素ダスト洗浄設備から生じる排水である尿素が溶け込んだ尿素水溶液を前記濃縮工程に導入して濃縮することを特徴とする粒状尿素的製造方法である。

さらに本発明は、尿素造粒設備により粒状尿素的を製造すると共に、該尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程を有する粒状尿素的の製造方法において、

( 1 ) 尿素合成液の濃縮工程から生じる排水である尿素、アンモニア及び二酸化炭素を含む水溶液を第 1 ストリッパーに導入してストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離回収すると共に、そのストリッピング後の水溶液を尿素加水分解器に導入する工程、

( 2 ) 尿素加水分解器内に導入された前記水溶液を加圧下で加熱することにより、該水溶液中の尿素を加水分解し、加水分解後の水溶液を第 2 ストリッパーに導入する工程、

( 3 ) 第 2 ストリッパー内に導入された前記水溶液をストリッピングすることにより、該水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離する工程、並びに

( 4 ) 第 1 ストリッパーでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び / 又は、第 1 ストリッパーでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程

を有し、

アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアの排出を抑制する設備であることを特徴とする粒状尿素的の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、尿素加水分解器に導入される水溶液の量が減るので、尿素加水分解器及び第 2 ストリッパーの負荷が下がる。その結果、尿素加水分解器へ供給する加熱スチーム量を節減できる。また同時に両設備のコンパクト化も可能となる。なお、ここで節減できるスチーム量とは、主として尿素加水分解器やストリッパーに直接供給する加熱スチームの量を意味するが、加熱スチームの直接供給ではなく熱交換器を用いて熱量を付与する場合はその熱交換器に供給する加熱スチームの量をも意味する。

【 0 0 1 8 】

さらに排気処理設備に補給水として利用する水溶液（例えば尿素合成液の濃縮工程から生じる排水）がアンモニアを含む場合であっても、排気処理設備がアンモニアの排出を抑制する設備を備えているので大気中へのアンモニアの排出が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】本発明の処理方法の各工程の一形態を示すフロー図である。

【図 2】本発明の処理方法の各工程の別の形態を示すフロー図である。

【図 3】従来の処理方法の各工程を示すフロー図である。

【図 4】排水処理で得たクリーンな水を補給水として使用する従来例を示すフロー図である。

【図 5】本発明の処理設備の一形態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

図 1 は、本発明の処理方法の各工程の一形態を示すフロー図である。図 1 に示す形態においては、まず、プロセス凝縮液タンク（PCT）から尿素（U）、アンモニア（N）、二酸化炭素（C）及び水（H）からなる水溶液（例えば尿素合成液の濃縮工程から生じる排水。以下、単に「水溶液」と言う。）の一部を、第 1 ストリッパー（PCS1）に導入し、他の一部を尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）の補給水として利用する。この工程は、プロセス凝縮液タンク（PCT）からの水溶液の全

10

20

30

40

50

てを第1ストリッパ（PCS1）に導入する特許文献1の処理方法と異なっている。プロセス凝縮液タンク（PCT）からの水溶液100質量%のうち、第1ストリッパ（PCS1）に導入する水溶液（A）と尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）の補給水とする水溶液（B）の割合（A：B）は、尿素ダスト捕集設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）によって決まるが、一般的には3：1～1：3である。

#### 【0021】

一般に、排気処理設備は尿素ダスト洗浄設備を有するが、アンモニアの排出を抑制する設備は有しない場合も多い。一方、本発明においては、排気処理設備が尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備の双方を有することが必要である。図1に示す形態では、アンモニア洗浄設備（ASCR）がアンモニアの排出を抑制する設備に相当する。アンモニア洗浄設備（ASCR）の代表例は、酸洗浄設備である。酸洗浄設備とは、酸を添加した水溶液を内部に循環させてアンモニアを塩として回収する設備である。酸洗浄設備に使用する酸の種類は特に制限されないが、生成するアンモニウム塩の観点から、その酸は硫酸、硝酸、リン酸及び有機酸からなる群より選ばれることが好ましい。但し、アンモニアの排出を抑制する設備はこの酸洗浄設備に限定されず、ガスとして排出する際にその排出するガス中のアンモニアの量を抑制できる設備であれば良い。例えば、アンモニアを吸着する固体を充填した塔に排ガスを通すことでアンモニアの排出を抑制する設備でも良い。また、アンモニアの排出を抑制する設備は、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）を循環する水溶液に酸を加えることによりアンモニアを捕集する設備であっても良いし、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とは別の設備を循環する水溶液に酸を加えることによってアンモニアの排出を抑制する設備であっても良い。さらに、アンモニアの排出を抑制する設備には尿素製造設備の尿素造粒工程から排出される排ガスのみならず、他の工程から生じるアンモニアを含む排ガスを導入しても良く、この場合はアンモニアの排出を抑制する設備は尿素造粒工程及び他の工程に共有されることになる。

#### 【0022】

尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で得られる尿素水溶液は、通常、再度濃縮工程で濃縮されて製品尿素となる。アンモニア洗浄設備（ASCR）で得られる塩、もしくは塩と尿素的の混合水溶液は、尿素とは別の製品となる場合もあるし、生成させる塩の量によっては尿素的の製品に混ぜ込むこともできる。

#### 【0023】

図1に示す第1ストリッパ（PCS1）においては、導入された水溶液をストリッピングすることによってアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）を分離しガスとして排出する。ストリッピングした後の尿素（U）と水（H）からなる水溶液（但し、実際には微量のアンモニア（N）も残存する）は尿素加水分解器（UHY）に導入する。

#### 【0024】

尿素加水分解器（UHY）に導入された水溶液中の尿素（U）は加水分解され、アンモニア（N）及び二酸化炭素（C）になる。そして、加水分解した後のアンモニア（N）及び二酸化炭素（C）を分離し、第1ストリッパ（PCS1）に戻し、第1ストリッパ（PCS1）のストリッピング剤として使用する。また、加水分解後の水溶液は、第2ストリッパ（PCS2）に導入する。

#### 【0025】

第2ストリッパ（PCS2）でストリッピングすることにより分離したアンモニア及び二酸化炭素は、第1ストリッパ（PCS1）に戻し、第1ストリッパ（PCS1）のストリッピング剤として使用する。また、アンモニア及び二酸化炭素を分離して得たクリーンな水は系外に排出し回収する。

#### 【0026】

図2は、本発明の処理方法の各工程の別の形態を示すフロー図である。図2に示す形態においては、プロセス凝縮液タンク（PCT）からの水溶液は全て第1ストリッパ（PCS1）に導入し、第1ストリッパ（PCS1）でストリッピングした後の水溶液は

その一部を尿素加水分解器（UHY）に導入し、他の一部を尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）の補給水として利用する。第1ストリッパー（PCS1）により処理した水溶液100質量%のうち、尿素加水分解器（UHY）に導入する水溶液（A'）と補給水とする水溶液（B'）の割合（A'：B'）は、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）によって決まるが、一般的には3：1～1：3である。

#### 【0027】

図2に示す形態において、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）の補給水として利用する水溶液は、冷却器（HEX）によって温度を下げる。第1ストリッパー（PCS1）でストリッピングした水溶液は温度が上昇しているの  
10  
ので、そのまま尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）に導入すると設備内の温度が上昇したり、送液中に尿素の加水分解が進んだりするからである。冷却器に用いる冷媒は冷却水、空気等制限はなく、尿素プラント内で熱回収しても良い。尿素プラント内の熱回収の一形態としては、プロセス凝縮液タンク（PCT）から第1ストリッパー（PCS1）に供給される水溶液との熱交換がある。この場合の熱交換器は、シェル・チューブ型の熱交換器でも良いし、プレート型の熱交換器でも良い。また、特許文献1に示されるように第2ストリッパー（PCS2）から抜き出される処理後の水溶液とプロセス凝縮液タンク（PCT）から第1ストリッパー（PCS1）に供給される水溶液との熱交換は一般的な方法であるが、この一般的な熱交換と、第1ストリッパー（PCS1）でストリッピングした水溶液とプロセス凝縮液タンク（PCT）から第1ストリッ  
20  
パー（PCS1）に供給される水溶液の熱交換を同時に行っても良い。これらの熱交換は並列に行っても良いし、直列に並べて行っても良い。各熱交換を異なる機器を用いて行っても良いし、1つの機器に行っても良い。また、図2に示す形態においては、図1に示す形態と異なり、第1ストリッパー（PCS1）に加熱スチーム（STM）を供給する。ただし、第1ストリッパー（PCS1）に加熱スチーム（STM）を供給することは任意であり、必要に応じて供給すれば良い。加熱スチーム（STM）を供給する場合は、その供給量にもよるが、第2ストリッパー（PCS2）からのガスを第1ストリッパー（PCS1）に供給する段よりも下の段に加熱スチーム（STM）を入れた方が、第1ストリッパー（PCS1）でストリッピングした後の水溶液に含まれるアンモニアの量を低減し易い。

#### 【0028】

なお図2に示す形態は、後述する実施例で示す通り、図1に示す形態に比べてアンモニア洗浄設備（ASCR）におけるアンモニウム塩の生成量が少なくなる。

#### 【0029】

以上の通り、図1及び2に示す形態では、プロセス凝縮液タンク（PCT）からの水溶液又は第1ストリッパー（PCS1）でストリッピングした後の水溶液の全部ではなく一部だけを尿素加水分解器（UHY）に導入する。したがって、尿素加水分解器（UHY）で処理すべき水溶液の量が減少し、尿素加水分解器（UHY）の負荷が低減する。その結果、尿素加水分解器（UHY）に供給する高温高圧の加熱スチーム（STM）の量の更なる節減が可能になり、例えば、後述する実施例1においては比較例1に比べて約30%までの削減が可能になる。また同時に、実施例1においては第1ストリッパー（PCS1）  
40  
、第2ストリッパー（PCS2）の負荷も低減する。そして、これら設備の負荷が低減すれば各設備のコンパクト化も可能になり、すなわち実施例1において、第1ストリッパー（PCS1）尿素加水分解器（UHY）、第2ストリッパー（PCS2）のサイズは比較例1に比べて約30%までのコンパクト化が可能になる。

#### 【0030】

図4は、排水処理で得たクリーンな水を補給水として使用する従来例を示すフロー図である。図4においては、第2ストリッパー（PCS2）でストリッピングした後のクリーンな水の一部を尿素ダスト洗浄設備（DSCR）及びアンモニア洗浄設備（ASCR）の補給水として利用しており、これは一般的な方法である。一方、本発明は、このような一般的な方法に比べて加熱スチーム量の節減及び装置の負荷の低減等の点で優れている。  
50

## 【 0 0 3 1 】

図 1 及び図 2 に示す形態では、プロセス凝縮液タンク（ P C T ）からの水溶液（図 1 ）及び第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）でストリッピングした後の水溶液（図 2 ）には尿素（ U ）が含まれているが、この点は排気処理設備に利用する場合は何ら問題ない。また、それら水溶液にはアンモニア（ N ）も含まれているが、この点は排気処理設備がアンモニア洗浄設備（ A S C R ）を有するので問題ない。水溶液中の尿素（ U ）はアンモニア洗浄設備（ A S C R ）を循環する水溶液に溶解、水溶液中のアンモニア（ N ）は例えば酸と反応して塩となり、大気中に排出されるガス中のアンモニア（ N ）の濃度を低減できるからである。

## 【 0 0 3 2 】

図 1 及び 2 に示す形態では、プロセス凝縮液タンク（ P C T ）からの水溶液の一部（図 1 ）又は第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）でストリッピングした後の水溶液の一部（図 2 ）のどちらか一方を補給水として使用しているが、本発明はこれに限定されない。例えば、その両方を補給水として使用し、アンモニウム塩の生成量を調整しても良い。また、プロセス凝縮液タンク（ P C T ）からの水溶液の一部と第 2 ストリッパー（ P C S 2 ）でストリッピングした後のアンモニア濃度の低い水溶液の一部の両方を補給水として使用しても良いし、第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）でストリッピングした後の水溶液の一部と第 2 ストリッパー（ P C S 2 ）でストリッピングした後のアンモニア濃度の低い水溶液の一部の両方を補給水として使用しても良い。このように第 2 ストリッパー（ P C S 2 ）からのアンモニア濃度の低い水溶液を併せて使用する形態は、アンモニウム塩の生成量を調整する観点からは好ましい形態である。さらに、酸洗浄設備においては通常デミスターが設置される。このデミスターは酸が添加された内部で循環する水溶液と接触しない場所に設置されることが多いので、デミスターの洗浄に第 2 ストリッパー（ P C S 2 ）でストリッピングした後のアンモニア濃度の低い水溶液の一部を使用することで大気中へのアンモニアの排出を抑制できるので好ましい形態である。

## 【 0 0 3 3 】

図 1 及び 2 に示す形態では、尿素ダスト洗浄設備（ D S C R ）とアンモニア洗浄設備（ A S C R ）を別々に設けているが、本発明はこれに限定されない。例えば、尿素ダスト洗浄設備（ D S C R ）の補給水に酸を添加してアンモニアを回収できるようにすることにより、1 つの設備としても良い。この場合、アンモニアの排出を抑制する設備が、尿素ダスト洗浄設備（ D S C R ）とアンモニア洗浄設備（ A S C R ）の両方の役割を兼ね、尿素ダストとアンモニアを回収することになる。

## 【 0 0 3 4 】

図 5 は、本発明の処理設備の一形態を示す模式図である。図 5 に示す形態においては、第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）、尿素加水分解器（ U H Y ）、第 2 ストリッパー（ P C S 1 ）、尿素ダスト洗浄設備（ D S C R ）及びアンモニア洗浄設備（ A S C R ）が各配管 1 0 ~ 2 3 によって接続され処理設備を構成している。この処理設備は、例えば、図 2 に示した処理方法を実施するのに適した形態である。

## 【 0 0 3 5 】

尿素、アンモニア、二酸化炭素を含む水溶液は、配管 1 0 を通じて第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）の頂部から導入する。この水溶液に含まれる尿素、アンモニア及び二酸化炭素の各濃度は特に限定されない。例えば本発明は、アンモニア及び二酸化炭素を高温高压下で反応させて得られる尿素合成液の濃縮工程の排水に対する処理に有用であるが、その場合の排水中の尿素的濃度は一般的には 0 . 1 ~ 5 質量 % であり、特に 0 . 5 ~ 2 質量 % である。また、アンモニアの濃度は一般的には 0 . 5 ~ 6 質量 % であり、特に 1 ~ 4 質量 % である。二酸化炭素の濃度は一般的には 0 . 1 ~ 5 質量 % であり、特に 0 . 5 ~ 2 質量 % である。

## 【 0 0 3 6 】

第 1 ストリッパー（ P C S 1 ）でストリッピングを行う際の温度は、好ましくは 1 2 0 ~ 1 6 0 、より好ましくは 1 3 0 ~ 1 5 0 である。また圧力は、好ましくは 1 ~ 5 b

10

20

30

40

50

a r G、より好ましくは 2 ~ 4 b a r G である。

【 0 0 3 7 】

そして、第 1 ストリッパー ( P C S 1 ) で分離したアンモニア及び二酸化炭素は、塔頂から配管 1 1 を通してガスとして回収する。このガスは、例えば低压分解塔に導入して尿素合成液に含まれる未反応物除去の為の熱源として利用できる。また、そのアンモニア及び二酸化炭素は最終的には、例えば吸収器で凝縮し、回収液として尿素合成に利用できる。

【 0 0 3 8 】

第 1 ストリッパー ( P C S 1 ) でのストリッピング後の水溶液の一部は底部から配管 1 2 を通じて尿素加水分解器 ( U H Y ) に導入し、他の一部は配管 1 3 を通じて尿素ダスト洗浄設備 ( D S C R ) 及びアンモニア洗浄設備 ( A S C R ) に導入する。

10

【 0 0 3 9 】

尿素加水分解器 ( U H Y ) に導入された水溶液中の尿素は加水分解され、アンモニア及び二酸化炭素になる。尿素加水分解器 ( U H Y ) での反応温度は、好ましくは 1 7 0 ~ 2 6 0 、より好ましくは 1 8 0 ~ 2 3 0 である。また反応圧力は、好ましくは 7 ~ 4 7 b a r G、より好ましくは 9 ~ 2 9 b a r G である。尿素加水分解器内での水溶液の滞留時間は、好ましくは 2 0 ~ 8 0 分、より好ましくは 4 0 ~ 6 0 分である。尿素加水分解器 ( U H Y ) の底部には加熱スチーム ( S T M ) を導入する。

【 0 0 4 0 】

そして、尿素加水分解器 ( U H Y ) での加水分解後の水溶液は、底部から配管 1 4 を通じて第 2 ストリッパー ( P C S 2 ) に導入する。加水分解後の水溶液中の残留尿素の濃度は、好ましくは 5 p p m 以下、より好ましくは 1 p p m 以下である。またアンモニアの濃度は好ましくは 5 質量 % 以下、より好ましくは 1 質量 % 以下である。二酸化炭素の濃度は好ましくは 5 質量 % 以下、より好ましくは 1 質量 % 以下である。尿素加水分解器 ( U H Y ) より発生したガスは、塔頂から配管 1 5 を通じて、第 1 ストリッパー ( P C S 1 ) に導入する。

20

【 0 0 4 1 】

第 2 ストリッパー ( P C S 2 ) でストリッピングを行う際の温度は、好ましくは 1 2 0 ~ 1 6 0 、より好ましくは 1 3 0 ~ 1 5 0 である。また圧力は、好ましくは 1 ~ 5 b a r G、より好ましくは 2 ~ 4 b a r G である。第 2 ストリッパー ( P C S 2 ) の底部には加熱スチーム ( S T M ) を導入する。加熱スチーム導入量は、配管 1 4 を通じて P C S 2 に導入する水溶液の通常は 1 / 1 0 以上、より好ましくは 1 / 5 以上である。

30

【 0 0 4 2 】

そして、第 2 ストリッパー ( P C S 2 ) で分離したアンモニア及び二酸化炭素は、塔頂から配管 1 6 を通じて第 1 ストリッパー ( P C S 1 ) に導入する。また、アンモニア及び二酸化炭素を分離して得たクリーンな水は底部から配管 1 7 を通じて回収する。この水中の残留アンモニアの濃度は、好ましくは 5 p p m 以下、より好ましくは 1 p p m 以下である。また同様に、この水中の残留尿素の濃度は、好ましくは 1 p p m 以下である。

【 0 0 4 3 】

配管 1 3 を通じて送られる水溶液は、その一部を尿素ダスト洗浄設備 ( D S C R ) に導入し、他の一部をアンモニア洗浄設備 ( A S C R ) に導入し、ともに補給水として使用する。尿素ダスト洗浄設備 ( D S C R ) には、尿素造粒工程から排出された尿素及びアンモニアを含む空気は配管 1 9 を通じて導入し、尿素ダスト洗浄設備 ( D S C R ) を循環する水溶液と接触する。この際、空気中の大部分の尿素が水溶液に溶解込み、アンモニアは空気に同伴して配管 2 0 を通じてアンモニア洗浄設備 ( A S C R ) に導入する。アンモニア洗浄設備 ( A S C R ) には配管 1 8 を通じて酸が供給され、酸性水溶液が循環している。空気中のアンモニアはこの酸と反応して塩となり、水溶液中に溶解込む。その結果、尿素及びアンモニア濃度が低減された空気が配管 2 1 を通じて大気に排出され、各水溶液は配管 2 2、2 3 から排出される。

40

【 0 0 4 4 】

50

なお、以上の説明においては、便宜上、ガスや水溶液を配管を通じて移送する形式で説明したが、例えば配管 19 ~ 21 はダクト又は機器のシェルであることが一般的である。

【0045】

さらに本発明は、既存の処理設備の装置の負荷を下げると共に水溶液の一部を有効利用する為の改良方法としても非常に有用である。すなわち、第1ストリッパ、尿素加水分解器及び第2ストリッパを有する既存の処理設備に対して、少なくとも第1ストリッパでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、アンモニア洗浄設備を備えた排気処理設備に導入する為の配管、並びに必要に応じてその他の任意の部材や設備を追加すれば、第1ストリッパから尿素加水分解器に導入される水溶液の量が減り、尿素加水分解器及び第2ストリッパの負荷が下がり、加熱スチームの量を節減できる。また、水溶液（例えば尿素合成液の濃縮工程から生じる排水）がアンモニアを含む場合であっても、排気処理設備がアンモニアの排出を抑制する設備を備えているので大気中へのアンモニアの排出が抑制される。

【0046】

さらに本発明は、尿素造粒設備により粒状尿素を製造すると共に、この尿素造粒設備から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガスを尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入する工程を有する粒状尿素的製造方法において非常に有用である。すなわち、尿素合成液の濃縮工程から生じる水溶液（排水）を本発明の処理方法で処理する場合、第1ストリッパでストリッピングされる前の水溶液の一部、及び/又は、第1ストリッパでストリッピングされた後であるが尿素加水分解器で加水分解される前の水溶液の一部を、尿素ダスト洗浄設備及びアンモニアの排出を抑制する設備を備えた排気処理設備に導入するので、第1ストリッパから尿素加水分解器に導入される水溶液の量が減り、尿素加水分解器及び第2ストリッパの負荷が下がり、加熱スチームの量を節減できる。また、水溶液がアンモニアを含む場合であっても、排気処理設備がアンモニアの排出を抑制する設備を備えているので大気中へのアンモニアの排出が抑制される。

【実施例】

【0047】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明する。ただし本発明は実施例により制限されるものではない。

【0048】

<実施例1（図1）>

日産2100トンの尿素製造設備から排出される、尿素414kg/hr（1.17質量%）、アンモニア784kg/hr（2.21質量%）及び二酸化炭素491kg/hr（1.38質量%）を含む48の水溶液である水溶液35512kg/hrのうち、25090kg/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とアンモニア洗浄設備（ASCR）へ補給水として送液し、10422kg/hrを第1ストリッパ（PCS1）に送液する。

【0049】

第1ストリッパ（PCS1）に送液する水溶液はポンプで昇圧し、熱交換器で85に昇温して、3barで運転する第1ストリッパ（PCS1）の頂部に導入する。第1ストリッパ（PCS1）の底部に第2ストリッパ（PCS2）のトップガスを導入し、中間段に尿素加水分解器（UHY）のトップガスをストリッピング用蒸気として供給する。水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離し、136にて塔頂からガスを排出する。排出したガスの組成は、アンモニア299kg/hr、二酸化炭素233kg/hr、水蒸気1799kg/hrである。このガスは、尿素製造設備内にある低压分解塔に送り、未反応物除去の熱源として使用し、ガス中に含まれているアンモニア及び二酸化炭素は、最終的には吸収器で水溶液に吸収して回収する。

【0050】

一方、第1ストリッパー（PCS1）の底部からストリッピング済みの水溶液11415kg/hrを排出する。この水溶液中の残留アンモニアは43kg/hr（0.38質量％）まで低下する。この水溶液をポンプによりさらに昇圧し、23bar gで運転する尿素加水分解器（UHY）に導入する。

【0051】

尿素加水分解器（UHY）には40bar g、386の加熱スチーム749kg/hrを供給して210に加熱し、水溶液の滞留時間を40分とする。尿素加水分解器（UHY）を出た水溶液中の尿素は0kg/hr、アンモニアは99kg/hr、二酸化炭素は18kg/hrである。この水溶液は減圧弁により減圧し、第2ストリッパー（PCS2）に供給する。また、尿素加水分解器（UHY）より発生したガスは、第1ストリッパー（PCS1）の中間段に導入する。

10

【0052】

第2ストリッパー（PCS2）底部より導入した5bar gの加熱スチーム2537kg/hrにより水溶液をストリッピングし、第2ストリッパー（PCS2）の底部から処理済み水溶液を得る。この処理済み水溶液の、尿素及びアンモニアの濃度は1ppm以下に低下する。これはボイラー給水などに再利用できる。一方、頂部から排出した混合ガスは、第1ストリッパー（PCS1）の底部に導入する。

【0053】

尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とアンモニア洗浄設備（ASCR）へ補給水として送液する水溶液はポンプで昇圧し、25090kg/hrのうち21398kg/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）へ送液し、3692kg/hrをアンモニア洗浄設備（ASCR）へ送液する。

20

【0054】

尿素造粒工程から排出された尿素3500kg/hr、アンモニア58kg/hrを含む空気585480Nm<sup>3</sup>/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）へ導入し、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で循環されている尿素水溶液と接触させる。この際、空気中の大部分の尿素が水溶液に溶け込み、尿素水溶液中の水の一部が蒸発し、空気、水溶液に含まれて導入されたアンモニアが空気に同伴される。尿素水溶液は尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で45質量％まで濃縮し、8273kg/hrの水溶液を尿素ダスト洗浄設備（DSCR）から抜き出す。

30

【0055】

アンモニア洗浄設備（ASCR）へは98質量％硫酸1765kg/hrを補給して、硫酸アンモニウム水溶液を酸性に保つ。

【0056】

尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で尿素水溶液と接触した空気はアンモニア洗浄設備（ASCR）へ導入し、アンモニア洗浄設備（ASCR）で循環されている硫酸アンモニウム水溶液と接触させる。この際、空気に同伴した尿素は水溶液中に溶け、さらに空気中のアンモニアと硫酸が反応して硫酸アンモニウムとなり、水溶液中に溶け込む。この際、アンモニア洗浄設備（ASCR）から生じる排ガスに含まれる尿素は17kg（30mg/Nm<sup>3</sup>）、アンモニアは18kg（30mg/Nm<sup>3</sup>）まで低減される。硫酸アンモニウム水溶液はアンモニア洗浄設備（ASCR）で補給水により水分が60質量％となり、5925kg/hrの水溶液をアンモニア洗浄設備（ASCR）から抜き出す。

40

【0057】

<実施例2（図2）>

日産2100トンの尿素製造設備から排出される、尿素414kg/hr（1.17質量％）、アンモニア784kg/hr（2.21質量％）及び二酸化炭素491kg/hr（1.38質量％）を含む48の水溶液である水溶液35512kg/hrをポンプで昇圧し、熱交換器で85に昇温して、3bar gで運転する第1ストリッパー（PCS1）の頂部に導入する。

【0058】

50



第1ストリッパ（PCS1）の中間段に第2ストリッパ（PCS2）のトップガスを導入し、中間段に尿素加水分解器（UHY）のトップガスをストリッピング用蒸気として供給する。さらに、底部にストリッピング用スチーム2180kg/hrを供給する。水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離し、132にて塔頂からガスを排出する。排出したガスの組成は、アンモニア809kg/hr、二酸化炭素623kg/hr、水蒸気2752kg/hrである。このガスは、尿素工場内にある低圧分解塔に送り、未反応物除去の熱源として使用し、ガス中に含まれているアンモニア及び二酸化炭素は、最終的には吸収器で水溶液に吸収して回収する。

【0059】

一方、第1ストリッパ（PCS1）の底部からストリッピング済みの水溶液を排出する。この水溶液中の残留アンモニアは146kg/hr（0.38質量%）まで低下する。

10

【0060】

このストリッピング済みの水溶液38765kg/hrのうち21415kg/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とアンモニア洗浄設備（ASCR）へ補給水として送液し、17351kg/hrを尿素加水分解器（UHY）に送液する。

【0061】

尿素加水分解器（UHY）に送液する第1ストリッパ（PCS1）の底部から排出するストリッピング済みの水溶液17351kg/hrはポンプによりさらに昇圧し、23 bargで運転する尿素加水分解器（UHY）に導入する。

20

【0062】

尿素加水分解器（UHY）には40 barg、386の加熱スチーム1144kg/hrを供給して210に加熱し、水溶液の滞留時間を40分とする。尿素加水分解器（UHY）を出た液中の尿素は0kg/hr、アンモニアは150kg/hr、二酸化炭素は28kg/hrである。この水溶液は減圧弁により減圧し、第2ストリッパ（PCS2）に供給する。また、尿素加水分解器（UHY）より発生したガスは、第1ストリッパ（PCS1）に導入する。

【0063】

第2ストリッパ（PCS2）底部より導入した5 bargの加熱スチーム4060kg/hrにより水溶液をストリッピングし、第2ストリッパ（PCS2）の底部から処理済み水溶液を得る。この処理済み水溶液の、尿素及びアンモニアの濃度は1ppm以下に低下する。これはボイラー給水などに再利用できる。一方、頂部から排出した混合ガスは、第1ストリッパ（PCS1）の底部に導入する。

30

【0064】

尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とアンモニア洗浄設備（ASCR）へ補給水として送液する水溶液は冷却器にて冷却し、ポンプで昇圧して、21415kg/hrのうち20683kg/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）へ送液し、732kg/hrをアンモニア洗浄設備（ASCR）へ送液する。

【0065】

尿素造粒工程から排出された尿素3500kg/hr、アンモニア58kg/hrを含む空気585480Nm<sup>3</sup>/hrを尿素ダスト洗浄設備（DSCR）へ導入し、尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で循環されている尿素水溶液と接触させる。この際、空気中の大部分の尿素が水溶液に溶解込み、尿素水溶液中の水の一部が蒸発し、空気、水溶液に含まれて導入されたアンモニアが空気に同伴される。尿素水溶液は尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で45質量%まで濃縮し、8211kg/hrの水溶液を尿素ダスト洗浄設備（DSCR）から抜き出す。

40

【0066】

アンモニア洗浄設備（ASCR）へは98質量%硫酸363kg/hrを補給して、硫酸アンモニウム水溶液を酸性に保つ。

【0067】

50

尿素ダスト洗浄設備（DSCR）で尿素水溶液と接触した空気はアンモニア洗浄設備（ASCR）へ導入し、アンモニア洗浄設備（ASCR）で循環されている硫酸アンモニウム水溶液と接触させる。この際、空気に同伴した尿素は水溶液中に溶解、さらに空気中のアンモニアと硫酸が反応して硫酸アンモニウムとなり、水溶液中に溶け込む。この際、アンモニア洗浄設備（ASCR）から生じる排ガスに含まれる尿素は $17\text{ kg} (30\text{ mg} / \text{Nm}^3)$ 、アンモニアは $18\text{ kg} (30\text{ mg} / \text{Nm}^3)$ まで低減される。

【0068】

硫酸アンモニウム水溶液はアンモニア洗浄設備（ASCR）で補給水により水分が60質量%となり、 $1215\text{ kg} / \text{hr}$ の水溶液をアンモニア洗浄設備（ASCR）から抜き出す。

【0069】

<比較例1（図4）>

日産2100トンの尿素製造設備から排出される、尿素 $414\text{ kg} / \text{hr} (1.17\text{ 質量\%})$ 、アンモニア $784\text{ kg} / \text{hr} (2.21\text{ 質量\%})$ 及び二酸化炭素 $491\text{ kg} / \text{hr} (1.38\text{ 質量\%})$ を含む48の水溶液である水溶液 $35512\text{ kg} / \text{hr}$ を第1ストリッパー（PCS1）に送液する。

【0070】

第1ストリッパー（PCS1）に送液する水溶液はポンプで昇圧し、熱交換器で85に昇温して、 $3\text{ barg}$ で運転する第1ストリッパー（PCS1）の頂部に導入する。第1ストリッパー（PCS1）の底部に第2ストリッパー（PCS2）のトップガスを導入し、中間段に尿素加水分解器（UHY）のトップガスをストリッピング用蒸気として供給する。水溶液中のアンモニア及び二酸化炭素を分離し、136にて塔頂からガスを排出する。排出したガスの組成は、アンモニア $1019\text{ kg} / \text{hr}$ 、二酸化炭素 $794\text{ kg} / \text{hr}$ 、水蒸気 $6148\text{ kg} / \text{hr}$ である。このガスは、尿素工場内にある低圧分解塔に送り、未反応物除去の熱源として使用し、ガスに含まれているアンモニア及び二酸化炭素は、最終的には吸収器で水溶液に吸収して回収する。

【0071】

一方、第1ストリッパー（PCS1）の底部からストリッピング済みの水溶液を排出する。この水溶液中の残留アンモニアは $147\text{ kg} / \text{hr} (0.38\text{ 質量\%})$ まで低下する。

【0072】

第1ストリッパー（PCS1）の底部から排出するストリッピング済みの水溶液 $38897\text{ kg} / \text{hr}$ はポンプによりさらに昇圧し、 $23\text{ barg}$ で運転する尿素加水分解器（UHY）に導入する。

【0073】

尿素加水分解器（UHY）には $40\text{ barg}$ 、386の加熱スチーム $2559\text{ kg} / \text{hr}$ を供給して210に加熱し、水溶液の滞留時間を40分とする。尿素加水分解器（UHY）を出た液中の尿素は $0\text{ kg} / \text{hr}$ 、アンモニアは $336\text{ kg} / \text{hr}$ 、二酸化炭素は $63\text{ kg} / \text{hr}$ である。この水溶液は減圧弁により減圧し、第2ストリッパー（PCS2）に供給する。また、尿素加水分解器（UHY）より発生したガスは、第1ストリッパー（PCS1）の中間段に導入する。

【0074】

第2ストリッパー（PCS2）底部より導入した $5\text{ barg}$ の加熱スチーム $8662\text{ kg} / \text{hr}$ により水溶液をストリッピングし、第2ストリッパー（PCS2）の底部から処理済み水溶液を得る。この処理済み水溶液の、尿素及びアンモニアの濃度は1ppm以下に低下する。これはボイラー給水などに再利用できる。一方、頂部から排出した混合ガスは、第1ストリッパー（PCS1）の底部に導入する。

【0075】

処理済み液 $38772\text{ kg} / \text{hr}$ のうち $20618\text{ kg} / \text{hr}$ は尿素ダスト洗浄設備（DSCR）とアンモニア洗浄設備（ASCR）へ補給水として送液する。補給水として送

10

20

30

40

50

液する水溶液はポンプで昇圧し、 $20618\text{ kg/hr}$ のうち $20381\text{ kg/hr}$ を尿素ダスト洗浄設備(DSCR)へ送液し、 $237\text{ kg/hr}$ をアンモニア洗浄設備(ASCR)へ送液する。

【0076】

尿素造粒工程から排出された尿素 $3500\text{ kg/hr}$ 、アンモニア $58\text{ kg/hr}$ を含む空気 $585480\text{ Nm}^3/\text{hr}$ を尿素ダスト洗浄設備(DSCR)へ導入し、尿素ダスト洗浄設備(DSCR)で循環されている尿素水溶液と接触させる。この際、空気中の大部分の尿素が水溶液に溶け込み、尿素水溶液中の水の一部が蒸発し、空気に含まれて導入されたアンモニアが空気に同伴される。尿素水溶液は尿素ダスト洗浄設備(DSCR)で45質量%まで濃縮し、 $7719\text{ kg/hr}$ の水溶液を尿素ダスト洗浄設備(DSCR)から抜き出す。

10

【0077】

アンモニア洗浄設備(ASCR)へは98質量%硫酸 $121\text{ kg/hr}$ を補給して、硫酸アンモニウム水溶液を酸性に保つ。

【0078】

尿素ダスト洗浄設備(DSCR)で尿素水溶液と接触した空気をアンモニア洗浄設備(ASCR)へ導入し、アンモニア洗浄設備(ASCR)で循環されている硫酸アンモニウム水溶液と接触させる。この際、空気に同伴した尿素は水溶液中に溶け、さらに空気中のアンモニアと硫酸が反応して硫酸アンモニウムとなり、水溶液中に溶け込む。この際、アンモニア洗浄設備(ASCR)から生じる排ガスに含まれる尿素は $17\text{ kg}$ ( $30\text{ mg}/\text{Nm}^3$ )、アンモニアは $18\text{ kg}$ ( $30\text{ mg}/\text{Nm}^3$ )まで低減される。硫酸アンモニウム水溶液はアンモニア洗浄設備(ASCR)で補給水により水分が60質量%となり、 $399\text{ kg/hr}$ の水溶液をアンモニア洗浄設備(ASCR)から抜き出す。

20

【0079】

以上の実施例1及び2、並びに比較例1の結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

表1

	スチーム量 (kg/hr)				60wt%硫酸アンモニウム 水溶液 (kg/hr)
	PCS1	PCS2	UHY	合計	
実施例1	0	2537	749	3286	5925
実施例2	2180	4060	1144	7384	1215
比較例1	0	8662	2559	11221	399

30

40

【0081】

< 評価 >

実施例1及び2は、比較例1に比べて処理工程において消費する加熱スチーム(STM)の量を削減することができる。なお、硫酸アンモニウム(アンモニウム塩)の生成量については、実施例1が一番多かった。一方、実施例2は硫酸アンモニウムの生成量が比較的少ないため、硫酸アンモニウムを尿素液に混合して造粒しても必要製品品質を満足する製品尿素として出荷することができ、硫酸アンモニウムを副製品として処理する必要がない。

【産業上の利用可能性】

【0082】

50

本発明の処理方法及び処理設備は、尿素の加水分解効率を低下させることなく、尿素加水分解器の負荷を下げることにより加熱スチーム量節減や機器のコンパクト化が可能であり、さらに水溶液（例えば尿素合成液の濃縮工程から生じる排水）の一部を排気処理設備に導入した場合であっても大気中へのアンモニアの排出が抑制されるので、例えば、尿素合成液の濃縮工程の排水の処理など、尿素合成分野の各種工程において非常に有用である。

# 【符号の説明】

## 【 0 0 8 3 】

P C S 1 第 1 ストリッパー

P C S 2 第 2 ストリッパー

U H Y 尿素加水分解器

D S C R 尿素ダスト洗浄設備

A S C R アンモニア洗浄設備

P C T プロセス凝縮液タンク

H E X 冷却器

S T M 加熱スチーム

U 尿素

N アンモニア

C 二酸化炭素

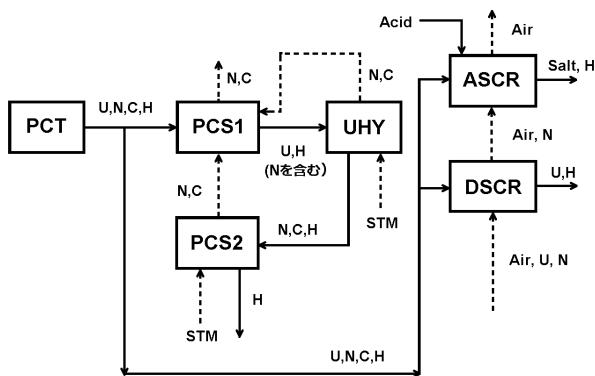
H 水

1 0 ~ 2 3 配管

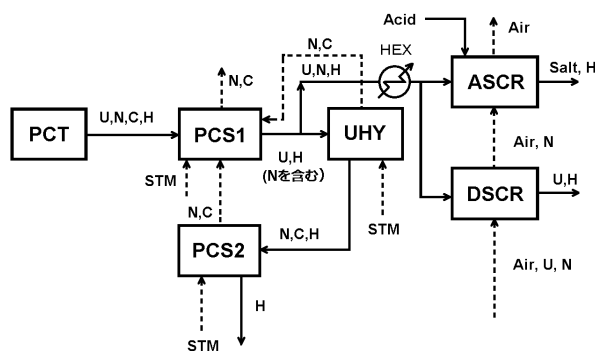
10

20

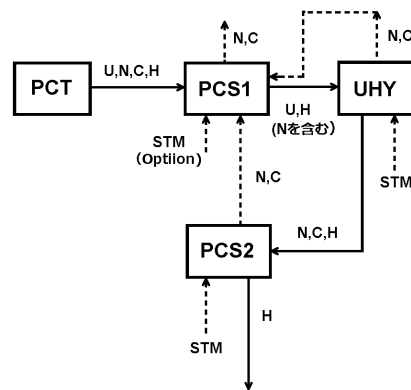
# 【 図 1 】



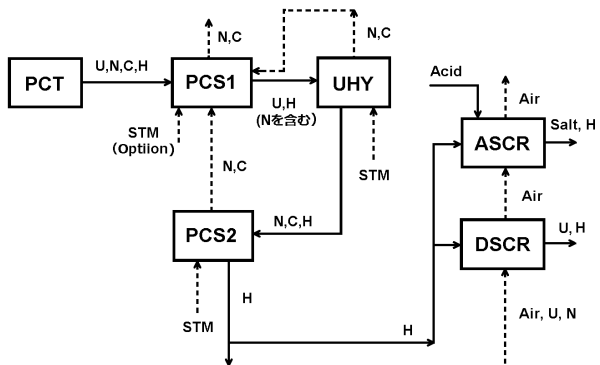
# 【 図 2 】



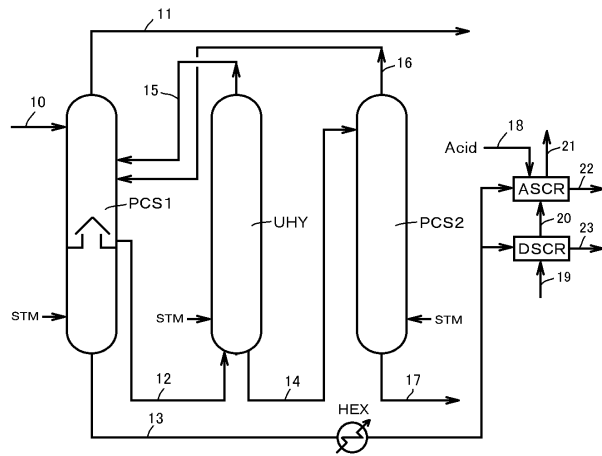
# 【 図 3 】



# 【 図 4 】



【図 5】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 2 F 1/58 (2006.01) C 0 2 F 1/58 A

(56)参考文献 特開昭57-193439(JP,A)  
特開2000-279736(JP,A)  
特開平09-227493(JP,A)  
特開2000-001466(JP,A)  
特開昭50-142515(JP,A)  
特開2017-209615(JP,A)  
特開昭53-052274(JP,A)  
米国特許出願公開第2011/0091369(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 2 F 1 / 2 0 - 1 / 7 8  
C 0 7 C 2 7 5 / 0 0  
C 0 7 C 2 7 3 / 0 4  
C 0 1 C 1 / 0 2  
C 0 1 C 1 / 0 8