(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
F25J 3/04

(45) 공고일자 1996년03월07일
(11) 공고번호 특1996-0003271

(21) 출원번호	특1991-0010626	(65) 공개번호	특1992-0000363
(22) 출원일자	1991년06월26일	(43) 공개일자	1992년01월29일
(30) 우선권주장	07/544,641 1990년06월27일 미국(US)		
(71) 출원인 유니온 카바이드 인더스트리얼 개시즈 테크놀로지 코포레이션 티모티 엔.비숍
미합중국 06817-0001 코네티컷 데인베리 올드 리지베리 로우드 39

(72) 발명자 제임스 로버트 드레이
미합중국 14223 뉴욕 켄모어 하트포드 애브뉴 267

(74) 대리인 남상선

심사관 : 조규진 (책자공보 제4366호)

(54) 2중 생성물 사이드 콘덴서가 부착된 저온공기 분리 시스템

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

2중 생성물 사이드 콘덴서가 부착된 저온공기 분리 시스템

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 방법 및 장치의 한 바람직한 구현예의 개략도이다.

제2도는 본 발명의 방법 및 장치의 다른 하나의 바람직한 구현예의 개략도이다.

제3도는 본 발명의 방법 및 장치의 또 다른 하나의 바람직한 구현예의 개략도이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1 : 급송공기 6,14,17,40,52,67 : 기류

11 : 질소기체 생성물 13,54 : 산소부화액체

15,42 : 질소부화액체 18 : 산소기체 생성물

30,37,66,68,69,83 : 열교환기 31 : 이중생성물 사이드 콘덴서

32 : 부냉각기 34 : 고압 컬럼

33,38,44,47,48,49,50,51,57,58,59,60,61,62,63 : 밸브

39 : 저압 컬럼 35,71,81 : 터보팽창기

41 : 콘덴서/재비등기 45,46 : 탱크

53 : 상분리기 55 : 증기

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 대체로 저온공기 분리 분야에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 산소와 질소를 생성하기 위한 공기의 저온분리에 관한 것이다.

산소와 질소를 생성하기 위한 공기의 저온 분리공정은 잘 정립된 산업 공정이다. 액체와 증기가 하나 또는 그 이상의 컬럼을 통하여 향류 접촉하면서 통과되고, 산소와 질소의 증기압의 차이로 질소

는 증기중에 농축되고 산소는 액체중에 농축된다. 분리컬럼의 압력이 낮을수록, 산소와 질소로의 분리는 증기압 차이로 인하여 더욱 용이해진다. 따라서, 산소와 질소로의 최종분리는 대체로 상대적으로 저압에서 수행되며, 통상대기압 이상의 인치제곱당 수파운드(psi)에서 수행된다.

때로 상승된 압력의 생성물 산소와 질소가 요구된다. 그러한 경우 생성물은 압축기에서 소망하는 압력으로 압축된다. 이 압축공정은 생성물 압축기에 대한 자본비용 뿐만 아니라 에너지 손실의 견지에서도 매우 고가이다.

따라서, 산소와 질소의 생성물을 위한 개량된 저온장치를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

본 발명의 다른 목적은 산소와 질소가 상승압력에서 생성될 수 있고, 따라서 생성물 가스압축에 대한 필요가 제거 또는 감소되는 그러한 산소와 질소 생성을 위한 개량된 저온장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 내용을 판독함에 따라 본 기술분야에 숙련된 사람에게 나타나게 될 상기 및 기타의 목적은 본 발명에 의해 이루어지며, 본 발명의 한 측면은 산소와 질소를 생성하기 위한 공기의 저온 분리방법으로서, 이 방법은 다음의 단계들로 이루어진다 : (A) 급송공기를 고압컬럼에 공급하여 고압컬럼에서 급송 공기를 질소-부화증기와 산소-부화액체로 분리하는 단계 ; (B) 산소-부화액체를 고압컬럼으로부터 저압컬럼으로 이송시키는 단계 ; (C) 질소-부화증기를 응축시켜 질소-부화액체를 생성하고, 이 질소-부화액체를 저압컬럼으로 이송시키는 단계 ; (D) 저압컬럼으로 이송된 유체를 질소-부화증기와 산소-부화액체로 분리하는 단계 ; (E) 급송공기와의 간접 열교환으로 산소-부화액체를 이송시켜 생성물 산소기체를 생성하는 단계 ; 그리고 (F) 급송공기와의 간접 열교환으로 질소-부화액체를 이송시켜 생성물 질소기체를 생성하는 단계.

본 발명의 다른 측면은 산소와 질소를 생성하기 위한 공기분리장치로서, 이 장치는 다음으로 이루어진다 : (A) 열교환수단, ; (B) 열교환수단으로부터 제1컬럼까지의 도관수단 ; (C) 제1컬럼으로부터 제2컬럼까지의 도관수단 ; (D) 제1컬럼으로부터 콘덴서/재비등기까지의 도관수단 ; (E) 유체를 제2컬럼으로부터 열교환 수단으로 이송시키기 위한 수단 ; 및 (F) 유체를 콘덴서/재비등기로부터 열교환수단으로 이송시키기 위한 수단.

본 발명 및 청구범위에서 사용되는 용어 “컬럼”은 증류 또는 분류 컬럼 또는 조운을 의미한다. 즉, 그곳에서 액체와 증기상이 향류접촉되어, 예컨대 증기와 액체상이 시리즈 또는 수직으로 공간배열되어 있는 트레이상에서 또는 컬럼내에 장착되어 있는 플레이트상에서, 또는 달리 팩킹엘레먼트상에서 접촉됨으로써, 유체 혼합물의 분리가 일어나는 접촉컬럼 또는 조운을 의미한다. 더욱 상세한 증류컬럼에 대한 논의는 참고문헌을 참조할 수 있다[Chemical Engineers´ Handbook. Fifth Edition, edited by R.H. Perry and C.H. Chilton, McGraw-Hill Book Company, New York, Section 13, “Distillation” B.D. Smith et al, page 13-3, The Continuous Distillation Process]. 용어 이중컬럼은 저압컬럼의 하단부와 열교환 관계에 있는 상단부를 가지고 있는 고압컬럼을 의미한다. 더욱 상세한 이중컬럼에 대한 논의는 참고문헌에서 찾아볼 수 있다[Ruheman “The Separation of Gases” Oxford University Press, 1949, Chapter VII, Commercial Air Separation].

증기 및 액체 접촉 분리공정은 성분에 대한 증기압의 차이에 좌우된다. 고증기압(또는 보다 휘발성이거나 또는 비등점이 낮은) 성분은 증기상에서 농축되려는 경향이 있는 한편, 저증기압(또는 휘발성이 적거나 비등점이 높은) 성분은 액체상에 농축되려는 경향이 있다. 증류는 분리공정이 이것으로 인하여 액체 혼합물의 가열이 증기상에 휘발성 성분(들)을 농축하기 위해 사용될 수 있고, 그로써 액체상에 휘발성 성분(들)이 더 적어진다. 부분적으로 응축은 분리공정이고, 이것으로 인하여 증기 혼합물의 냉각이 증기상에 휘발성 성분(들)을 농축하기 위해 사용될 수 있고, 그로써 액체상에 휘발성 성분(들)은 더 적어진다. 정류, 또는 연속증류는 증기와 액체상의 향류처리에 의해 얻어지는 연속적인 부분증발과 응축을 조합하는 분리 공정이다. 증기와 액체상의 향류접촉은 단열적이며 상들 사이의 통합적인 또는 차등적인 접촉을 포함할 수 있다. 혼합물을 분리하기 위하여 정류의 원리를 이용하는 분리공정 배열은 때로 정류 컬럼, 증류 컬럼, 또는 분류 컬럼으로 상호교환적인 용어로 사용된다.

본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어 “간접 열교환”은 2개의 유체 흐름을 유체상호간의 어떠한 물리적 접촉 또는 상호혼합없이 열교환 관계로 가져가는 것을 말한다.

본원에 사용된 용어 “팩킹(packing)”은 2상의 향류흐름동안 액체-증기 계면에서 액체가 매스 전달(mass transfer)되는 것을 허용하는 표면적을 제공하기 위해 컬럼내장재로서 사용된 예정된 구조, 크기, 모양의 어떠한 고체 또는 중공체를 의미한다.

본원에 사용된 용어 “콘덴서/재비등기”는 컬럼바닥이 증발되면서 간접 열교환에 의해 증기가 응축됨으로써 컬럼의 위쪽으로 증기가 흐르게 되는 열교환장치를 말한다.

본원에 사용된 용어 “구조적 팩킹”은 개개의 구성원이 상호 및 컬럼축과 관련하여 특이한 배향을 가지고 있는 팩킹을 의미한다.

본원에 사용된 용어 “터보팽창”은 기체의 압력 및 온도를 감소시키기 위해, 또한 그로써 냉각을 일으킬 수 있는 터빈을 통한 고압기체의 흐름을 의미한다. 발전기, 동력계 또는 압축기같은 하중장치가 에너지 회수를 위해 전형적으로 사용된다.

본 발명의 방법 및 장치를 도면을 참고로 하여 상세하게 설명하기로 한다.

제1도를 참조하면, 깨끗한 저온의 압축 급송공기(1)가 열교환기(30)에서 반송기류에 대하여 간접 열교환에 의해 냉각된다. 급송공기의 압력은 아래에서 보다 상세하게 설명되는 바와같이 액체를 증발시켜 상승된 압력의 생성물 기체를 생성하기에 충분한 압력이다. 일반적으로, 급송공기의 압력은 절대 제곱인치당 90 내지 500파운드(psia) 범위내에 있는 압력일 것이다.

급송공기는 2부분으로 나누어진다. 급송공기의 5 내지 40퍼센트를 차지하는 제1부분(A)는 2중 생성

물 사이드 콘덴서인 열교환수단(31)을 통하여 이송된다. 공기부분(4)는 열교환기(31)에서 최소한 부분적으로 응축되며, 또한 그것은 전체가 응축될 수도 있다. 그런다음 공기부분(4)는 도관수단을 통하여 열교환기 또는 그곳에서 공기부분이 재냉각되는 부냉각기(32)로 이송된 후, 밸브(33)를 통하여 기류(6)로서 공기분리장치의 이중컬럼 시스템의 고압컬럼인 제1 또는 고압컬럼(34)에 이송된다. 고압컬럼(34)은 일반적으로 60 내지 100psia의 범위내의 압력에서 작동한다.

급송공기의 50 내지 90%를 구성하는 급송공기의 제2부분(5)은 터보팽창기(35)를 통하여 터보팽창되어 저온분리를 위하여 냉각이 시작된다. 팽창된 공기부분(36)은 그런다음 고압컬럼(34)으로 이송된다.

급송공기의 일부(3)은 열교환기(37)를 통하여 간접 열교환에 의하여 저압질소에 대하여 냉각될 수 있고, 밸브(38)를 통하여 이송되어 기류(6)의 일부로서 고압컬럼(34)에 이송된다. 또는 달리, 만일 급송공기부분(4)이 2중 생성물 사이드 콘덴서(31)를 통한 통과에 의해 단지 부분적으로 응축된다면, 응축되지 않은 부분은 부분(3)에 부가되는 대신 또는 그것에 부가하여 열교환기(37)에서 열교환을 수행하기 위해 사용될 수 있다.

고압컬럼(34)내에서 급송공기는 저온냉각에 의해 산소-부화액체와 질소-부화증기로 분리된다. 산소-부화액체는 도관수단을 통하여 열교환기(66)로 이송(9)되고, 거기에서 저압질소와의 간접 열교환에 의해 냉각된 후, 고압컬럼(34)이 작동하는 압력보다 낮은 압력, 일반적으로 15 내지 30psia의 범위내에서 작동하는 제2 또는 저압컬럼(39)으로 이송된다. 질소-부화증기는 도관수단을 통하여 고압컬럼(34)으로부터 콘덴서/재비등기(41)로 이송(40)되어, 거기에서 컬럼(39) 바닥과의 간접 열교환에 의하여 응축된다. 콘덴서/재비등기(41)는 컬럼외부에 있을 수도 있지만 저압컬럼(39)내에 있는 것이 바람직하다. 그 결과의 질소-부화액체(42)는 콘덴서/재비등기(41)밖으로 이송되고, 일부(43)가 환류로서 고압컬럼(34)에 복귀된다. 질소-부화액체는 열교환기(66)를 통하여 고압컬럼(34)으로부터 저압컬럼(39)으로 이송(8)된다. 또는 달리, 액체(42)의 일부가 고압컬럼(34)으로부터의 기류(8)대신 저압컬럼(39)으로 환류로서 이송될 수도 있다.

저압컬럼(39)내에서 컬럼안에 공급된 유체는 저온냉각에 의하여 질소-부화증기와 산소-부화액체로 분리된다. 질소-부화증기는 저압컬럼(39)으로부터 회수(40)되고, 이 저압질소는 열교환기(66, 37 및 30)을 통한 연속통과에 의해 가온되며, 저압 질소기체 생성물(11)로서 회수될 수 있다. 산소-부화액체는 기류(40)중의 질소-부화증기를 응축시키기 위해 작용하며, 그로써 저압컬럼(39)에 대하여 증기의 상향흐름을 제공한다.

산소-부화액체의 일부(13)은 저압컬럼(39)으로부터 회수되어 2중 생성물 사이드 콘덴서(31)로 이송된다. 제1도에 도시된 바람직한 구현예에서, 산소-부화액체는 가압되고, 그로써 2중 생성물 사이드 콘덴서에서 상승압력에서 증발되어 상승압력 산소 기체 생성물이 생성된다. 제1도에서, 산소-부화액체(13)은 밸브(44)를 통하여 최소한 하나의 탱크로 이송된다. 제1도에 도시된 바와같이, 산소-부화액체는 하나 또는 2개의 탱크(45)와 (46)으로 각각 밸브(47) 및 (48)를 통하여 이송된 후, 각각 밸브(49) 및 (50) 및 밸브 (51)를 통하여 기류(14)로서 부냉각기(32)에 이송된다. 탱크(들)은 생성물 액체를 생성물 산소로서 나중의 전달을 위해 저장하기 위해 활용된다. 탱크(들)에는 산소-부화액체의 압력을 상승시키기 위해 압력 증강 코일 또는 기타 수단이 부착될 수 있다. 또는 달리, 산소-부화액체의 압력은 액체 펌프 또는 액체 헤드, 즉, 액체 수준 사이의 높이 차이에 의하여 증가될 수도 있다. 가압된 산소-부화액체는 부냉각기(32)를 통한 이송에 의하여 가온되고, 그 결과의 기류(52)는 상분리기(53)에 이송된다. 산소-부화액체(54)는 상분리기(53)로부터, 그 안에서 액체가 부분적으로 증발되고 상기 논의된 급송공기의 응축을 수행하기 위해 작용하는 2중 생성물 사이드 콘덴서(31)를 통하여 이송된다. 2상기류(17)는 상 분리기(53)에 회수되고 증기(55)는 열교환기(30)를 통하여 상분리기(53)로부터 이송되어 고압산소 기체생성물 기류(18)로서 회수된다. 고압산소 기체 생성물은 40 내지 650psia의 범위내의 압력을 가질 수 있다. 또한, 활용가능한 냉각시스템에 따라 약간의 액체 생성물이 회수될 수 있다. 예를들어, 액체산소(75)와 액체질소(76)는 상승된 압력의 기체 생성물과 함께 생성될 수 있다.

질소-부화액체는 콘덴서/재비등기(41)로부터 2중 생성물 사이드 콘덴서(31)로 이송된다. 제1도에 도시된 바람직한 구현예에서, 질소-부화액체는 가압되고, 그로써 2중 생성물 사이드 콘덴서에서 상승압력에서 증발되어 상승압력 질소기체 생성물이 생성된다. 제1도에서, 질소-부화액체는 밸브(57)를 통하여 최소한 하나의 탱크로 이송된다(56). 제1도에 도시된 바와같이, 질소-부화액체는 하나 또는 2개의 탱크(58)과 (59)로 각각 밸브(60) 및 (61)를 통하여 이송된후, 각각 밸브(62) 및 (63)를 통하여 부냉각기(32)에 이송된다. 탱크(들)은 생성물 액체를 생성물 질소로서 나중의 전달을 위해 저장하기 위해 활용된다. 탱크(들)에는 질소-부화액체의 압력을 상승시키기 위해 압력 증강코일 또는 기타수단이 부착될 수 있다. 또는 달리, 질소-부화액체의 압력은 액체펌프 또는 액체헤드에 의하여 증가될 수도 있다. 가압된 질소-부화액체(15)는 부냉각기(32)를 통한 이송에 의하여 가온된 후, 상기 논의된 급송공기의 응축을 수행하기 위해 작용하는 2중 생성물 사이드 콘덴서(31)를 통한 이송에 의하여 증발된다. 질소증기류(64)는 열교환기(30)를 통하여 고압질소기체생성물 기류(65)로서 회수된다. 고압질소 기체생성물은 100 내지 600psia의 범위내의 압력을 가질 수 있다.

본 발명의 저온 시스템은 최소한 99%, 바람직하게는 99.99%까지의 또는 그 이상의 순도를 가지는 질소를 생성할 수 있으며, 95 내지 99.95% 범위의 순도를 가지는 산소를 생성할 수 있다. 원한다면 약간의 액체 산소 및/또는 액체 질소를 증발없이 컬럼으로부터 직접 회수할 수 있다. 또한 필요에 따라, 약간의 가스질 또는 가스질 질소를 컬럼으로부터 직접 회수할 수 있다.

제2도는 본 발명의 다른 한 구현예를 예시하는 것으로서, 이 도면에서 보면 급송공기의 제1부분이 2중생성물 사이드 콘덴서를 통하여 이송되기전에 터보팽창된다. 공통된 엘레먼트에 대해서는 제2도의 수자는 제1도의 것들에 해당하므로, 이들 공통 엘레먼트는 다시 설명하지 않는다. 제2도에 도시된 구현예에서, 깨끗한 저온의 압축 급송공기의 제1부분(70)이 열교환기(30)의 중심점 주위로부터 취해져서 터보팽창기(71)를 통하여 터보팽창된다. 그 결과의 제1급송공기부분(72)은 그런다음 열교환기(31) 및 (32)를 통하여 이송된 후, 터보팽창기(35)의 아래쪽에 있는 급송공기의 제2부분과 조합되어

고압컬럼(34)에 기류(67)로서 이송된다. 제2도에 도시된 구현예를 보면, 추가의 터보팽창으로 인하여 컬럼에 대한 부가의 냉각이 이루어짐으로써 더 많은 액체 생성물의 생성을 가능하게 한다. 그러나, 가스질 생성물은 저압에서도 생성된다.

제3도는 본 발명의 또다른 구현예를 도시하는 것으로, 이 도면에서는 급송공기의 제1부분의 일부가 터보팽창된 후, 질소-부화액체를 위하여 별도의 사이드 콘덴서를 통하여 이송된다. 공통된 엘레먼트에 대한 제3도의 수자는 제1도의 수자들에 해당하므로 다시 설명하지 않는다. 제3도에 도시된 구현예에서, 깨끗한 저온의 압축 급송공기의 제1부분의 일부(80)가 열교환기(30)의 중심점주변으로부터 취해져서 터보팽창기(81)를 통하여 터보팽창된다. 그 결과의 급송공기부분(82)은 그런다음 열교환기(83)을 통하여 이송된 후 밸브(84)를 통하여 이송되어, 열교환기(68) 및 (69)를 통하여 이송된 제1급송공기부분의 제2부분(85)와 조합되어 부분(4)를 형성한 후, 고압컬럼(34)로 이송된다. 열교환기(83)에서의 열교환은 질소-부화액체(15)를 위한 것이며, 그것은 열교환기(30)를 통하여 이송되어 상승압력 질소생성물 기체로서 회수된다. 그러므로 제3도에 도시된 구현예에서, 2중 생성물 사이드 콘덴서는 2부분, 즉 열교환기(68)과 (83)이다. 제3도에 도시된 구현예를 이용하여 누구든지 별개의 압력에서 2가지 생성물을 생성할 수 있다. 더욱이, 제3도에 도시된 구현예를 이용하여, 제2도에 도시된 구현예로 얻을 수 있을 정도로 많지는 않지만 제1도에 도시된 구현예를 이용하여 얻을 수 있는 것보다 많은 액체를 생성할 수 있다.

고압 및 저압컬럼중 어느 하나 또는 둘다에 대한 컬럼내부는 트레이 또는 팩킹으로 이루어진다. 팩킹이 사용된다면 팩킹은 무작위 또는 구조적 팩킹중 어느 하나일 수 있다. 그러나 본 발명은 구조적 팩킹 컬럼내장재를 사용할 때 특히 적당하다. 그 이유는 팩킹이 컬럼내의 작동압력을 감소시켜서 생성물 회수를 개선시켜 액체생성을 증가시키는 것을 보조하기 때문이다. 부가의 단계가 컬럼의 작동압력을 유의할만하게 증가시키지 않으면서 팩킹된 컬럼에 부가될 수 있다. 구조적 팩킹은 이것의 성능이 보다 예측가능하고, 주어진 배드높이에서 더 많은 단계를 얻을 수 있기 때문에 무작위 팩킹보다 우선하여 사용되는 것이 바람직하다. 이것은 첫째로 비용과, 시스템의 복잡성에 대해 중요하다.

하기 표 1은 제1도에 도시된 구현예에 따라 수행된 본 발명의 컴퓨터 시뮬레이션(computer simulation)을 요약하여 나타낸 것이다. 이 표 I의 데이타는 본 발명을 예시할 목적으로 나타낸 것으로서 본 발명을 제한하려는 의도는 없다.

표 1의 기류번호는 제1도의 기류번호에 상응한다.

[표 1]

기류번호	온도		압력	유속	농도(몰%)	
	(℉)	(℃)	(PSIA)	(MCFH)	N_2	O_2
1	44	약 7	126	1000	78	21
4	-252	약-158	125	265	78	21
5	-252	약-158	125	713	78	21
6	-282	약-174	82	287	78	21
36	-273	약-170	82	713	78	21
8	-289	약-178	79	382	99	1
9	-282	약-174	82	618	65	33
10	-316	약-193	19	770	98	1
11	43	약 6	15	770	98	1
56	-288	약-178	79	30	100	0
65	43	약 6	135	20	100	0
13	-290	약-179	22	200	0	99.6
18	43	약 6	45	193	0	99.6
75	-290	약-179	45	7	0	99.6
76	-288	약-178	79	10	100	0

본 발명을 특정 구현예를 참조로 하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명이 속하는 분야의 당업자들은 청구범위의 사상 및 범주내에서 본 발명의 다른 구현예가 있음을 인정할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 급송공기를 고압컬럼에 공급하여 고압컬럼에서 급송공기를 질소-부화증기와 산소-부화액체로 분리하는 단계 ; (B) 산소-부화액체를 고압컬럼으로부터 저압컬럼으로 이송시키는 단계 ; (C) 질수-부화증기를 응축시켜 질소-부화액체를 생성하고, 이 질소-부화액체를 저압컬럼으로 이송시키는 단계 ; (D) 저압컬럼으로 이송된 유체를 질소-부화 증가와 산소-부화액체로 분리하는 단계 ; (E) 급송공기와의 간접 열교환으로 산소-부화액체를 이송시켜 생성물 산소기체를 생성하는 단계, 그리고 (F) 급송공기와의 간접 열교환으로 질소-부화액체를 이송시켜 생성물 질소기체를 생성하는 단계로 이루어

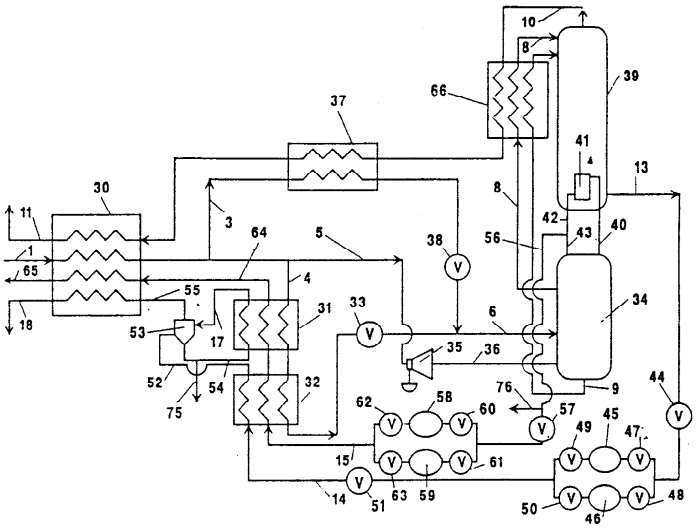
지는, 산소와 질소를 생성하기 위한 공기의 저온분리방법.

청구항 2

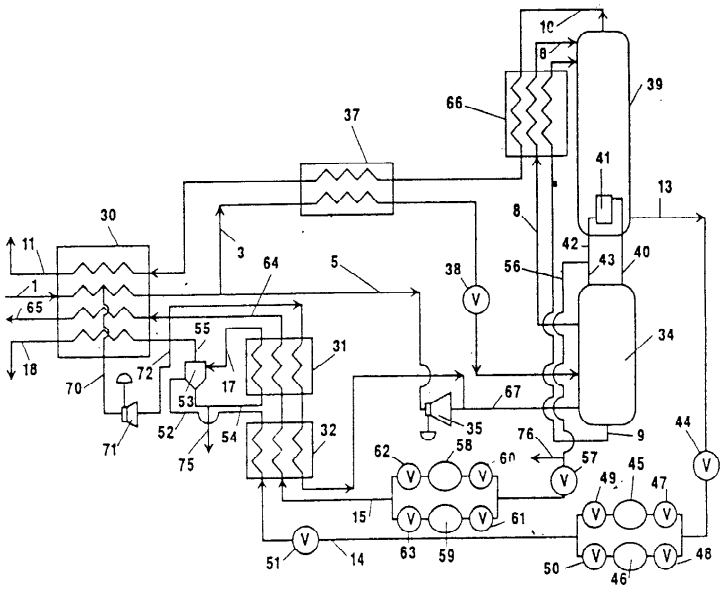
(A) 열교환수단 ; (B) 열교환수단으로부터 제1컬럼까지의 도관수단 ; (C) 제1컬럼으로부터 제2컬럼까지의 도관수단 ; (D) 제1컬럼으로부터 콘덴서/재비등기까지의 도관수단 ; (E) 유체를 제2컬럼으로부터 열교환수단으로 이송시키기 위한 수단 ; 및 (F) 유체를 콘덴서/재비등기로부터 열교환수단으로 이송시키기 위한 수단으로 이루어지는, 산소와 질소를 생성하기 위한 공기의 저온분리장치.

도면

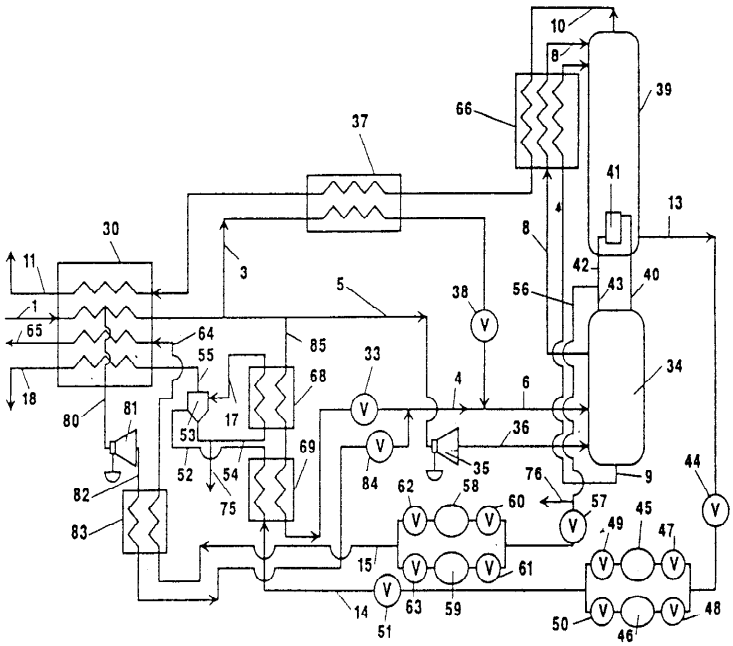
도면1



도면2



도면3


10
8
39
66
37
41
13
30
11
3
8
42
43
40
1
5
38
56
65
64
85
33
34
55
68
4
6
18
80
81
17
53
36
69
35
44
52
54
84
62
58
76
9
82
75
60
57
45
83
49
47
15
61
14
63
59
50
48
51
46