

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月20日(20.09.2018)

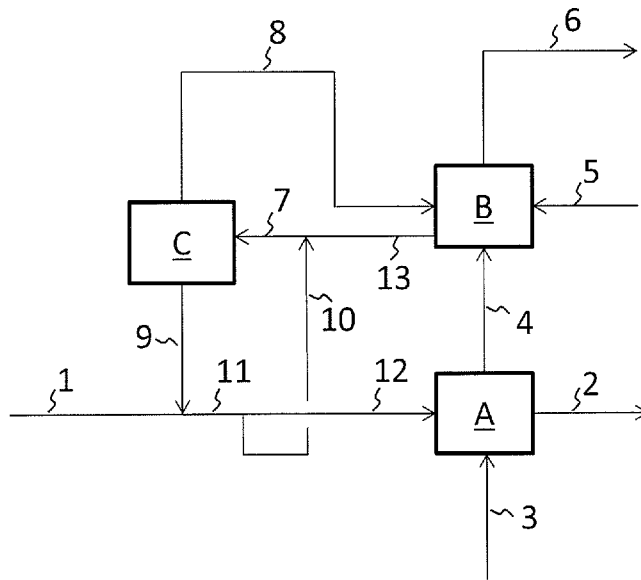


(10) 国際公開番号
WO 2018/168573 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 273/16 (2006.01) C07C 275/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008574
- (22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-052199 2017年3月17日(17.03.2017) JP
- (71) 出願人: 東洋エンジニアリング株式会社 (TOYO ENGINEERING CORPORATION) [JP/JP]; 〒1006511 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 周平 (NAKAMURA Shuhei); 〒2750024 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 Chiba (JP). 牛房 明子 (USHIFUSA Akiko); 〒2750024 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 Chiba (JP). 佐々木 啓伍 (SASAKI Keigo); 〒2750024 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 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝5丁目26番24号 田町スクエア3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: METHOD FOR GRANULATING UREA

(54) 発明の名称: 尿素の造粒方法



(57) **Abstract:** When recovering and utilizing the urea and NH₃ contained in a gas that contains urea dust and NH₃ and has been discharged from a urea granulation step, an aqueous urea solution to be fed to the urea granulation step is prevented from suffering the precipitation of an ammonium salt while inhibiting the solution from increasing in water content. The method for granulating urea comprises: a granulation step in which granular solid urea is produced from a feed aqueous urea solution using air, a recovery step in which urea dust and NH₃ are recovered, using an acid-containing aqueous solution, from the air discharged from the granulation step, thereby obtaining a recovery liquid containing urea and an ammonium salt, a salt concentration regulation step in which an



WO 2018/168573 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, 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).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

aqueous urea solution having a lower ammonium salt concentration than the recovery liquid is mixed with the recovery liquid to regulate the ammonium salt concentration in the recovery liquid, a concentration step in which water contained in the liquid obtained in the salt concentration regulation step is vaporized to concentrate the liquid obtained in the salt concentration regulation step, thereby obtaining a concentrated recovery liquid, and a mixing step in which the concentrated recovery liquid is mixed with the feed aqueous urea solution, the concentrated recovery liquid being regulated so as to have an ammonium salt concentration of 7 mass% or less.

(57) 要約 : 尿素造粒工程から発生する尿素ダスト及びNH₃を含むガス中の尿素とNH₃を回収及び利用する際に、尿素造粒工程に供給する尿素水溶液中の水分量の増加を抑えつつアンモニウム塩の析出を防止する。原料尿素水溶液から空気を用いて粒状固体尿素を製造する造粒工程、造粒工程から排出される空気から、尿素ダスト及びNH₃を、酸を含む水溶液で回収して、尿素及びアンモニウム塩を含む回収液を得る回収工程、回収液よりもアンモニウム塩濃度が低い尿素水溶液を回収液に混合して、回収液中のアンモニウム塩濃度を調整する塩濃度調整工程、塩濃度調整工程から得られた液に含まれる水を蒸発させて、塩濃度調整工程から得られた液を濃縮して、濃縮回収液を得る濃縮工程、及び原料尿素水溶液に濃縮回収液を混合する混合工程を含み、濃縮回収液のアンモニウム塩濃度を7質量%以下にする尿素的造粒方法。

明 細 書

発明の名称： 尿素の造粒方法

技術分野

[0001] 本発明は、尿素水溶液から、粒状の固体尿素を製造する尿素の造粒方法に関する。

背景技術

[0002] 尿素プラントにおいては、尿素を合成し、その後主な製品として粒状の固体尿素を製造する。従来の尿素造粒プロセスのフローにつき、図2を用いて説明する。

[0003] ライン1から、微量のアンモニアを含む原料尿素水溶液が、尿素造粒プロセスに供給される。後述する濃縮回収尿素水溶液（ライン9）が原料尿素水溶液に混合され、その混合液（ライン11）が造粒工程Aに送られる。造粒工程では、ライン3から供給される空気を用いて尿素水溶液から粒状固体尿素（ライン2）が製造される。造粒工程からは、尿素ダストおよびアンモニアを含んだ空気（以下、「造粒出口ガス」と呼ぶことがある）が抜き出され（ライン4）、回収工程Bに送られる。

[0004] 回収工程Bには、酸が添加された補給水（ライン5）が供給される。回収工程では、回収尿素水溶液（ライン7）中に、造粒出口ガス中の尿素ダストが回収されるとともに、造粒出口ガス中のアンモニアがアンモニウム塩（前記酸の塩）として回収される。一方、尿素ダストおよびアンモニアが除去された排ガスが大気に放出される（ライン6）。

[0005] ライン7の回収尿素水溶液は、水分を多く含んでいるので、そのまま造粒工程Aで処理することはできない。そのため、回収尿素水溶液（ライン7）から水分を取り除き、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）を生成する濃縮工程Cが実施される。

[0006] 濃縮工程Cから得られる、アンモニウム塩を含む濃縮回収尿素水溶液（ライン9）は、ライン1から供給される原料尿素水溶液と混合後（ライン11

）、造粒工程Aに供給される。濃縮工程Cで回収尿素水溶液から取り除かれた水は、ライン8から排出される。

[0007] このような尿素造粒プロセスでは、濃縮工程Cにおいてアンモニウム塩の濃度が高くなるため、アンモニウム塩が析出する恐れがある。アンモニウム塩が析出すると、例えば、濃縮された尿素水溶液を移送するポンプのストレーナーや、造粒工程で用いるスプレーノズルの詰りが発生し、長期間の連続運転が阻害される恐れがある。

[0008] 特許文献1には、排ガス中の尿素ダスト及びアンモニアの回収・利用方法が開示されている。その方法では、尿素回収工程において第1の洗浄塔（酸を含まない尿素水溶液によって尿素ダストを回収する）と、第2の洗浄塔（酸を添加した酸水溶液によって、アンモニアと第1の洗浄塔で吸収しきれなかった尿素ダストとを回収する）とを用いる。そして、第2の洗浄塔から得られる回収尿素水溶液中のアンモニウム塩と尿素の合計濃度を20%以上にし、この回収尿素水溶液を、濃縮工程を介さずに、造粒工程に供給する尿素水溶液に混合する。

[0009] 特許文献2には、系に供給される溶融尿素の一部を、濃縮前の回収尿素水溶液に加え、濃縮工程（蒸発器）出口の尿素溶液に含まれるアンモニウム塩の濃度を12wt%未満、特には9～11wt%に調整して造粒工程に供給し、これとは別に、系に供給される溶融尿素の残部を造粒工程に供給する方法が提案されている。ただし、この方法では、濃縮前の回収尿素水溶液に加える溶融尿素の量を、最小限とすることが推奨されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2000-1466号公報

特許文献2：US 2011/0229394 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献1の方法では、アンモニウム塩の析出は抑制できるが、第2の洗浄塔で得られる回収液を濃縮できないため、造粒工程に供給する尿素水溶液中の水分量が増加し、その結果製品固体尿素中の水分濃度が高くなる場合がある。
- [0012] 特許文献2の方法では、濃縮後の尿素水溶液に含まれるアンモニウム塩の濃度が高いため、アンモニウム塩が析出する恐れがある。特に、硫酸を酸として用いた場合、硫酸アンモニウム（硫安）が析出してしまうので、この方法は実施が困難である。
- [0013] 本発明の目的は、尿素造粒工程から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガス中の尿素とアンモニアを回収及び利用する際に、尿素造粒工程に供給する尿素水溶液中の水分量の増加を抑えつつ、アンモニウム塩の析出を防止することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明により、
- 原料尿素水溶液から空気を用いて粒状の固体尿素を製造する造粒工程、
- 造粒工程から排出される尿素ダストおよびアンモニアを含む空気から、尿素ダストおよびアンモニアを、酸を含む水溶液を用いて回収することにより、尿素およびアンモニウム塩を含む水溶液である回収尿素水溶液を得る回収工程、
- 回収工程から得られた回収尿素水溶液に、この回収尿素水溶液と比べてアンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液を混合することにより、回収尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度を調整するアンモニウム塩濃度調整工程、
- アンモニウム塩濃度調整工程から得られた回収尿素水溶液に含まれる水を蒸発させることにより、アンモニウム塩濃度調整工程から得られた回収尿素水溶液を濃縮して、濃縮回収尿素水溶液を得る濃縮工程、および、
- 原料尿素水溶液に前記濃縮回収尿素水溶液を混合する混合工程
- を含み、
- 前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度を7質量%以下にする

尿素の造粒方法が提供される。

- [0015] 濃縮回収尿素水溶液が混合される前の原料尿素水溶液の一部、あるいは、濃縮回収尿素水溶液が混合された後の原料尿素水溶液の一部を、アンモニウム塩濃度調整工程において前記アンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液として用いることができる。
- [0016] 上記造粒方法は、回収工程から得られた回収尿素水溶液にアルカリを加えることにより、回収尿素水溶液を中和する中和工程を、濃縮工程の前に有することができる。
- [0017] 上記造粒方法は、前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値に基づいて、アンモニウム塩濃度調整工程において回収尿素水溶液に混合する前記アンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液の流量を操作することにより、前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度を制御する制御工程を有することができる。
- [0018] 前記制御工程において、濃縮工程における水蒸発の温度および圧力と、前記濃縮回収尿素水溶液の温度および密度とに基づいて、前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値を求めることができる。
- [0019] 前記酸が、硫酸、硝酸およびリン酸から選ばれる少なくとも一種の酸であることができる。
- [0020] 上記造粒方法は、濃縮工程で蒸発させた水を、回収工程に供給する工程を含むことができる。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、尿素造粒工程から発生する尿素ダスト及びアンモニアを含むガス中の尿素とアンモニアを回収及び利用する際に、尿素造粒工程に供給する尿素水溶液中の水分量の増加を抑えつつ、アンモニウム塩の析出を防止することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明に係る尿素造粒方法の一形態を説明するためのプロセスフロー図である。

[図2]従来の尿素造粒方法を説明するためのプロセスフロー図である。

[図3]本発明に係る尿素造粒方法の別の形態を説明するためのプロセスフロー図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明では、造粒工程、回収工程、アンモニウム塩濃度調整工程、濃縮工程および混合工程を行う。以下、本発明の一形態につき、図面を参照しつつ、説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[0024] 本発明に係る尿素造粒プロセスに供給される原料尿素水溶液（ライン1）は、通常、尿素合成プロセスから得られた尿素水溶液が、尿素水溶液中の水分を分離することで濃縮されて、尿素濃度が高い尿素水溶液となったものである。通常、原料尿素水溶液の尿素濃度は95質量%以上98質量%以下である。尿素合成プロセスに由来して、原料尿素水溶液は微量のフリーアンモニアを含んでいる。原料尿素水溶液のアンモニア濃度は、通例、1000～1500質量ppmである。なお通常、造粒工程において、尿素水溶液中で、加水分解やビウレット生成反応によって生じた結果として、微量のアンモニアが生成される。

[0025] [造粒工程A]

図1に示すように、ライン1から供給された原料尿素水溶液が、造粒工程Aに送られる。造粒工程Aでは、空気を用いて、原料尿素水溶液から粒状の固体尿素を製造する。ただし、原料尿素水溶液（ライン1）に濃縮回収尿素水溶液（ライン9）を混合するので、造粒工程Aにおいて、原料尿素水溶液から粒状固体尿素が製造されるとともに、濃縮回収尿素水溶液からも粒状固体尿素が製造される。なお、図1に示すプロセスにおいては、原料尿素水溶液と濃縮回収尿素水溶液とを混合した液（ライン11）が分岐され、その一部（ライン12）が造粒工程Aに供給され、残部（ライン10）がアンモニウム塩濃度調整工程において回収尿素水溶液（ライン13）に混合される。したがって、ライン12から造粒工程Aに導入された尿素水溶液中の尿素が、ライン3から供給される空気により凝固および冷却されて固体尿素となり

、ライン2から製品として取り出される。

[0026] 造粒工程Aでは、公知の造粒装置を適宜用いて、固体尿素を製造することができる。造粒装置としては、例えば、流動層又は流動・噴流層を用いた尿素造粒装置等が使用される。造粒装置としてプリル尿素製造装置（例えばP r i l l i n g T o w e r）を使用してもよい。固体尿素の粒の形状や大きさは特に制限されず、適宜決めることができる。

[0027] 造粒工程Aから、尿素ダストおよびアンモニアを含んだ空気（造粒出口ガス）が抜き出される（ライン4）。典型的には、ライン4のガス中、尿素ダスト濃度は3000～10000質量ppmであり、アンモニア濃度は100～300質量ppmである。

[0028] なお、造粒装置とは別に、造粒工程Aから排出される固体尿素を冷却する冷却器をライン2に設けてもよい。この冷却器における冷却も空気で行うことができる。冷却器から排出される空気にも尿素ダスト、さらにはアンモニアが含まれる可能性がある。したがって、冷却器から排出される空気も、造粒工程から排出される空気と同様に、回収工程で処理することができる。

[0029] 固体尿素の組成は、個々の要求仕様にも依存するが、典型的には例えば、尿素が98.5～99.5質量%、水分が0.1～0.5質量%、アンモニウム塩が0.2～1.0質量%である。

[0030] 〔回収工程B〕

回収工程Bでは、造粒出口ガス（ライン4）から、尿素ダストおよびアンモニアを、酸を含む水溶液を用いて回収することにより、回収尿素水溶液（ライン13）を得る。

[0031] 回収装置には、充填物を充填した充填層方式やベンチュリー方式等の、公知の洗浄塔を用いることができる。通常、洗浄塔内で洗浄液を循環させて、造粒出口ガスと洗浄液とを気液接触させることにより、尿素ダストとアンモニアが洗浄液中に回収される。尿素およびアンモニウム塩を回収装置から排出するために、回収装置から、洗浄液（尿素、アンモニウム塩および酸を含む混合水溶液）の一部が、回収尿素水溶液（ライン13）として取り出され

る（残部は回収装置内に循環され、造粒出口ガスと接触する）。一方、回収装置には酸を含む水（補給水）が添加される。回収工程Bでは要するに、造粒出口ガス中の尿素ダストおよびアンモニアを、酸を含む水溶液中に吸収させる。このときアンモニアは、アンモニウム塩として吸収される。

[0032] 典型的には、酸を用いて洗浄液（尿素ダストおよびアンモニアを含むガスと接触する液）のpHを2～7程度に調節することができる。酸としては、硫酸、硝酸およびリン酸から選ばれる少なくとも一種の酸を用いることができ、特には硫酸を用いることができる。

[0033] 回収工程Bから、尿素およびアンモニア濃度が低減された空気が排ガスとして排出される（ライン6）。

[0034] 図1に示したプロセスでは、補給水として、酸を添加した補給水（ライン5）と、濃縮工程Cから得られる水（ライン8。尿素、アンモニウム塩およびアンモニアを低濃度で含んでもよい）も、回収工程に供給する補給水として用いる。

[0035] 造粒出口ガスに接触させる洗浄液について、尿素濃度は例えば40～60質量%、アンモニウム塩濃度は例えば1～10質量%であり、pHは例えば2～7である。回収尿素水溶液（ライン13）についても同様である。

[0036] ライン5からの補給水およびライン8からの補給水は、造粒出口ガスに接触させる洗浄液を薄めるという目的で使用する。したがって、補給水の尿素濃度およびアンモニア濃度はこの洗浄液よりも薄ければよい。例えば、補給水の尿素濃度およびアンモニア濃度は、それぞれ1質量%以下であってよい。より詳細には、ライン8の水については、例えば、尿素が0～0.5質量%、アンモニアが0～0.5質量%、アンモニウム塩が0～0.01質量%である。ライン5の補給水については、例えば、尿素が0～5質量ppm、アンモニアが0～5質量ppmである。

[0037] 排ガス中の尿素、アンモニア濃度については、通常例えば、尿素が30～50質量ppm、アンモニアが30～50質量ppmである。

[0038] [アンモニウム塩濃度調整工程]

回収工程から得られた回収尿素水溶液（ライン13）に、この回収尿素水溶液と比べてアンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液（以下、「低アンモニウム塩濃度尿素水溶液」と呼ぶことがある）を混合することにより、回収尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度を調整する。つまり、回収尿素水溶液（ライン13）よりもアンモニウム塩濃度が低い尿素水溶液（ライン10）を、回収尿素水溶液（ライン13）に加え、アンモニウム塩濃度が低下した回収尿素水溶液（ライン7）を得る。低アンモニウム塩濃度尿素水溶液の混合量は、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）中のアンモニウム塩濃度が7質量%以下になるように、決める。

[0039] 図1に示すプロセスにおいては、低アンモニウム塩濃度尿素水溶液として、原料尿素水溶液（ライン1）と濃縮回収尿素水溶液（ライン9）との混合液（ライン11）の一部（ライン10）が用いられる。つまり、濃縮回収尿素水溶液が混合された後の原料尿素水溶液の一部（ライン10）を、アンモニウム塩濃度調整工程において低アンモニウム塩濃度尿素水溶液として用いる。

[0040] あるいは、図3に示すように、原料尿素水溶液（ライン1）を分岐し、その一部（ライン16）を低アンモニウム塩濃度尿素水溶液として回収尿素水溶液（ライン13）に混合してもよい。つまり、濃縮回収尿素水溶液が混合される前の原料尿素水溶液の一部（ライン16）を、アンモニウム塩濃度調整工程において低アンモニウム塩濃度尿素水溶液として用いることができる。このとき、原料尿素水溶液の残部（ライン15）は濃縮回収尿素水溶液（ライン9）と混合し、得られた混合液（ライン11）を造粒工程Aに供給することができる。

[0041] [濃縮工程C]

濃縮工程では、アンモニウム塩濃度調整工程から得られた回収尿素水溶液（ライン7）に含まれる水を蒸発させることにより、この回収尿素水溶液を濃縮して、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）を得る。

[0042] アンモニウム塩の析出を防止する観点から、濃縮回収尿素水溶液（ライン

9) 中のアンモニウム塩（特には、硫酸アンモニウム）濃度は7質量%以下であることが好ましい。このように濃縮回収尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度を抑えるために、アンモニウム塩濃度調整工程において、液中のアンモニウム塩濃度を調整する（特には低下させる）。濃縮回収尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度は、例えば0.01質量%以上であってよい。

[0043] 造粒工程で好適に処理できる液（図1ではライン12）を得る観点から、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）中の水濃度は、5質量%以下が好ましい。また、真空濃縮法などの適宜の濃縮法を用いることにより、例えば、濃縮回収尿素水溶液中の水濃度を、0.2質量%以上の濃度まで濃縮することができる。

[0044] 濃縮工程Cで回収尿素水溶液から蒸発した水は、尿素、アンモニウム塩および濃縮工程Cで発生したアンモニアを含んでいるが、それらの濃度が低いため、ライン8を経由して回収工程Bの補給水として利用することができる。このような構成を取ることでアンモニウム塩を含む水を系内に閉じ込めることができる。なおライン8の水は、凝縮させた後に液体の水として回収工程Bに供給してもよいし、あるいは、水蒸気の形で回収工程Bに供給してもよい（この場合、回収工程で用いる装置内で水蒸気が凝縮する）。

[0045] 濃縮工程では、水を蒸発させることのできる公知の蒸発装置を適宜用いることができる。例えば伝熱管を有する蒸発器などを用い、加熱によって水を蒸発させることができる。

[0046] [混合工程]

濃縮工程Cで濃縮した濃縮回収尿素水溶液（ライン9）を、ライン1から供給される原料尿素水溶液と混合する。図1に示すプロセスでは、原料尿素水溶液（ライン1）の全部と濃縮回収尿素水溶液（ライン9）とが混合され、得られる混合液（ライン11）の一部（ライン12）が造粒工程Aに供給される。図3に示すプロセスでは、原料尿素水溶液の一部（ライン15）と濃縮回収尿素水溶液（ライン9）とが混合され、得られる混合液（11）の全部が造粒工程Aに供給される。

[0047] 混合工程では、液体同士を混合する公知の混合技術を適宜利用することができる。

[0048] [中和工程]

必要に応じ、回収工程Bから得られた回収尿素水溶液（ライン13）にアルカリを加えることにより、回収尿素水溶液を中和することができる。

[0049] 回収工程Bでアンモニアを吸収するために使用される酸を、アンモニアの量と比較して過剰に用いることで、吸収効率を上げることができる。一方、特に硫酸を使用した場合、濃縮工程で掛かる熱と残留硫酸によってステンレス鋼が腐食する恐れがあるため、濃縮工程で使用する濃縮装置にステンレス鋼が使用できず、非常に高価なジルコニウムを使用しなければならない可能性がある。このような場合、濃縮工程の前に中和工程を行い、酸を中和しておくことにより、ステンレス鋼を使用可能とすることができる。

[0050] 中和の方法としては、アルカリによって酸を中和する公知の中和方法を適宜利用することができる。特に、低アンモニウム塩濃度尿素水溶液（ライン10）と回収尿素水溶液（ライン13）とを混合する前に、回収尿素水溶液（ライン13）にアンモニアを添加して、回収尿素水溶液を中和することができる。

[0051] [制御工程]

濃縮回収尿素水溶液（ライン9）のアンモニウム塩濃度の現在値（PV）に基づいて、アンモニウム塩濃度調整工程において回収尿素水溶液（ライン13）に混合する低アンモニウム塩濃度尿素水溶液（図1のライン10、図3のライン16）の流量を操作することにより、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）のアンモニウム塩濃度を目標値（SV）に制御することができる。

[0052] そのために、濃縮工程の水蒸発の温度および圧力と、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）の温度および密度に基づいて、濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値（PV）を求めることができる。

[0053] 濃縮工程の水蒸発の温度および圧力は適宜知ることができる。例えば、濃縮に用いる水蒸発器内に設けた適宜の温度計および圧力計を用いて、これらの

温度および圧力を測定することができる。濃縮回収尿素水溶液の温度および密度も、適宜知ることができる。例えば、ライン9に温度計および密度計を設けて、これら温度および密度を測定することができる。なお、水蒸発温度と濃縮回収尿素水溶液温度との差異を無視できる場合、水蒸発温度および濃縮回収尿素水溶液温度の何れか一方を測定し、その測定値を両方の温度として使用することができる。

[0054] これらの温度、圧力および密度に基づいて、濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値を求めることができる。また、これらの温度、圧力および密度は、オンラインでリアルタイムに計測することが容易である。したがって、これらの値から、濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度（現在値PV）を求めることにより、濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度をリアルタイムで目標値（SV）に制御することができる。

[0055] 低アンモニウム塩濃度尿素水溶液（図1のライン10、図3のライン16）の流量を操作するためには、流量調節弁など、公知の流量調節手段を適宜利用することができる。

[0056] 濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値（PV）を求める具体的な手順は以下のとおりである。まず、回収尿素水溶液は、実質的に尿素、アンモニウム塩（例えば硫酸アンモニウム）、水の3成分系であると考えることができる。

[0057] ・濃縮回収尿素水溶液の水濃度の決定

回収尿素水溶液（ライン7）や濃縮回収尿素水溶液（ライン9）のような、実質的に尿素、アンモニウム塩および水からなる3成分尿素水溶液の水の蒸気圧は、3成分尿素水溶液の温度と水濃度によって決まる。温度と圧力が一定であれば、水の分圧が蒸気圧と同じになるまで3成分尿素水溶液中の水は蒸発し、したがって3成分尿素水溶液の濃縮が進む。このとき、3成分尿素水溶液から蒸発する物のほとんどは水なので（無視可能な量のアンモニアや二酸化炭素も蒸発するが）、水の分圧と運転圧力が等しいと見なすことができる。したがって、濃縮工程における水蒸発の温度・圧力が決まると

、濃縮回収尿素水溶液中の水の濃度を推算することができる。このとき、3成分尿素水溶液の温度と、水の蒸気圧と、水分濃度との間の相関を用いることができる。この相関は予備実験によって求めることができる。

[0058] ・濃縮回収尿素水溶液の尿素濃度およびアンモニウム塩濃度の決定

上記のようにして濃縮回収尿素水溶液の水濃度が分かるため、濃縮回収尿素水溶液の残りの成分の濃度（尿素とアンモニウム塩の合計濃度）が分かる。また、アンモニウム塩と尿素の密度は異なる。したがって、濃縮回収尿素水溶液の密度が分かれば、尿素とアンモニウム塩の比率が推算できる。また、温度による密度への影響を補正するため、温度を密度と一緒に測定することができる。尿素とアンモニウム塩の比率を推算するために、尿素と水とからなる2成分混合液の水濃度と密度と温度との相関、および硫酸アンモニウムの密度と温度との相関、を用いることができる。これらの相関は予備実験によって求めることができる。

[0059] 制御工程は、適宜の計装制御システムを用いて、自動的に実施することができる。

[0060] 本発明によれば、アンモニウム塩の析出を防ぐことができる。したがって、例えば、濃縮された尿素水溶液を移送するポンプのストレーナーや、造粒工程で用いるスプレーノズルの詰りを防ぐことができ、長期間の連続運転が可能となる。また、アンモニウム塩を含んだ尿素水溶液を濃縮することによって、造粒工程に送られる尿素水溶液の水含有量の増加を抑制することができる。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[0062] 〔実施例1〕

図1に示すプロセスフローにつき、プロセスシミュレーションを行った。その結果を表1に示す。

[0063] 温度132℃、圧力10.0 kg/cm²G (0.981 MPa G)、流量

128.9 t/hの原料尿素水溶液（尿素：95.9質量%、アンモニア：0.1質量%、水4.0質量%）を、ライン1から供給した。圧力単位における「G」はゲージ圧を意味する。

[0064] なお、原料尿素水溶液（ライン1）には、もともと遊離アンモニアが1000質量ppm（0.128 t/h）含まれることとした。また、造粒工程Aにおいて、ビレット生成反応によって遊離アンモニアが0.03 t/h生成するとした。造粒工程Aにおいて、これらのアンモニアの全量（0.158 t/h）が全て空気側に移動し、ライン4のガス中に含まれることとした。

[0065] 温度132℃、圧力10.0 kg/cm²G（0.981 MPaG）、流量18.3 t/hの濃縮回収尿素水溶液（ライン9）と、原料尿素水溶液（ライン1）とを混合した。得られた混合液（ライン11）を、流量12.5 t/hの流れ（ライン10）と流量134.8 t/hの流れ（ライン12）とに分岐し、前者を低アンモニウム塩濃度尿素水溶液として使用し、後者は造粒工程Aに供給した。造粒工程Aからは、0.5質量%の尿素ダストと0.01質量%のアンモニアを含み、さらに1.5質量%の水分を含む空気（ライン4）が排出され、回収工程Bに送られた。また造粒工程Aから、水0.2質量%および硫酸アンモニウム0.5質量%を含む固体尿素（ライン2）が製品として得られた。

[0066] 回収工程Bには、硫酸を含む補給水（ライン5）に加えて、ライン8からの水も補給水として供給した。回収工程Bからライン6に排出される排気ガス中の尿素およびアンモニアの濃度はいずれも30～50質量ppmとした。回収工程では、ライン4のガスに含まれていた尿素およびアンモニアは、回収尿素水溶液（ライン13）中に回収される。ただしこのとき、ガス中のアンモニアは、ライン5から供給される硫酸と反応して、回収尿素水溶液中に硫酸アンモニウムとして回収される。

[0067] 回収尿素水溶液（ライン13）と低アンモニウム塩濃度尿素水溶液（ライン10）が混合され（アンモニウム塩濃度調整工程）、得られた混合液（ア

ンモニウム塩濃度が調整された尿素水溶液) がライン 7 から濃縮工程に供給される。ライン 10 の低アンモニウム塩濃度尿素水溶液の硫酸アンモニウム濃度は 0.5 質量%であり、ライン 13 の回収尿素水溶液の硫酸アンモニウム濃度は 4.9 質量%であり、前者は後者より低い (およそ 1 / 10 である)。

[0068] 回収尿素水溶液 (ライン 13) の温度は 40℃、濃縮工程 C に供給される段階の混合液 (ライン 7) の温度は、115℃である。腐食は温度が高いと起きるため、濃縮工程に供給される尿素水溶液中の酸を中和する工程を行う場合、温度がより低いうちに中和することが好ましく、具体的には 40℃の回収尿素水溶液 (ライン 13) にアルカリ (例えばアンモニア) を添加することが好ましい。

[0069] 濃縮工程では、アンモニウム塩濃度が調整された尿素水溶液 (ライン 7) を加熱して水を蒸発させ、尿素が濃縮された濃縮回収尿素水溶液 (ライン 9) を得た。上記低アンモニウム塩濃度尿素水溶液 (ライン 10) の流量は、ライン 9 における硫酸アンモニウム濃度が 3.7 質量%となるように、決めた。

[0070] 水を蒸発させて得た水蒸気 (尿素、アンモニウム塩、酸をいずれも含まない) を、ライン 8 から回収工程 B に供給した。

[0071] なお、図 1 および図 3 には示していないが、流体の加熱、冷却、加圧、減圧は、適宜の手段 (熱交換器、ポンプ、ブロワ、減圧弁など) によって必要に応じて行うものとした。具体的には、回収尿素水溶液 (ライン 13) と低アンモニウム塩濃度尿素水溶液 (ライン 10) とを混合する前に回収尿素水溶液を熱交換器によって加熱した (ライン 7 の液温度が 115℃になるように)。また、濃縮工程 C では、イジェクターによって負圧にされた蒸発器を用いて、水を蒸発させた。得られた濃縮回収尿素水溶液はポンプで 10.0 kg/cm²G (0.981 MPa G) に昇圧してライン 9 に送り出した。造粒工程 A で使用した造粒器およびライン 4 も負圧に保たれており、回収工程 B を出たガスをブロワーで昇圧してライン 6 に排出した。

- [0072] 以下に、濃縮回収尿素水溶液（ライン9）に関して、温度、圧力、密度からアンモニウム塩濃度を推定する手順について説明する。
- [0073] 濃縮回収尿素水溶液は尿素、硫酸アンモニウム、水の3成分からなる。尿素、アンモニウム塩および水からなる3成分尿素水溶液の温度と、水の蒸気圧と、水濃度との間の相関（予備実験にて求めた）を用いて、132℃の3成分尿素水溶液中の水の蒸気圧が、濃縮工程Cの圧力「 $-0.7 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ （ -0.068 MPa G ）」と一致する水濃度を求めたところ、4質量%であった。すなわち、濃縮回収尿素水溶液の水濃度は4質量%であった。
- [0074] 4質量%の水と尿素（96質量%）とからなる2成分混合液の密度、および硫酸アンモニウム（純物質）の密度は、温度が決まれば、推算することができる。そして、前記2成分混合液と硫酸アンモニウムとを混合して濃縮回収尿素水溶液と同じ組成の液が得られる場合の前記2成分混合液と硫酸アンモニウムとの混合比率を、上記のように推算した密度と、濃縮回収尿素水溶液の密度（測定値）とから推算することができる。例えば、濃縮回収尿素水溶液の密度（測定値）が 1204.8 kg/m^3 、温度が132℃であったとする。一方、温度132℃のとき、前記2成分混合液の密度は 1193.6 kg/m^3 、硫酸アンモニウムの密度は 1499.6 kg/m^3 である。2成分混合液の水濃度と密度と温度との相関、および硫酸アンモニウムの密度と温度との相関、は予備実験によって求めた。
- [0075] 前記2成分混合液と硫酸アンモニウムとを混合して濃縮回収尿素水溶液と同じ組成の液が得られる場合、次式が成り立つので、「前記2成分混合液と硫酸アンモニウムとの合計質量（すなわち濃縮回収尿素水溶液の質量）に対する、硫酸アンモニウムの質量割合」 c を求めると、0.037（3.7質量%）となる。
- $$1193.6 \times (1 - c) + 1499.6 \times c = 1204.8$$
- すなわち、濃縮回収尿素水溶液において、水の濃度は4質量%であり、硫酸アンモニウムの濃度は3.7質量%であることが求めた。したがって、尿素濃度は92.3質量%である。

[0076] 〔比較例 1〕

ライン 10 の流れの流量をゼロとしたこと以外は実施例 1 と同様にプロセスシミュレーションを行った。すなわち、回収工程から得られた回収尿素水溶液を、そのアンモニウム塩濃度を調整することなく、濃縮工程に供給した。

[0077] 比較例 1 では、濃縮回収尿素水溶液（ライン 9）の硫酸アンモニウム濃度が 10.5 質量%となった。このとき、濃縮工程、ライン 9 以降のライン、あるいは造粒工程において、硫酸アンモニウムが析出する恐れがある。

[0078] 実施例 1 では、濃縮回収尿素水溶液（ライン 9）の硫酸アンモニウム濃度は 3.7 質量%であった。実施例 1 では、硫酸アンモニウム析出を防止することができる。

[0079] 実施例 1 と比較例 1 の比較から明らかなように、本発明では、濃縮工程の前に、回収尿素水溶液に低アンモニウム塩濃度尿素水溶液を混合することにより、尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度を低下させる。その上で、濃縮工程において水を除去する。これによって、アンモニウム塩が析出することを防止することができる。

[0080] なお、濃縮回収尿素水溶液（ライン 9）の密度は、実施例 1 では 1205 kg/m³、比較例 1 では 1226 kg/m³であった。

[0081]

[表1]

表1 実施例1のシミュレーション結果

ライン番号	1		2		3		4		5		6		13	
	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%
尿素	123.6	95.9	123.6	99.3	0.0	0.0	5.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	40.1
NH3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
水	5.2	4.0	0.3	0.2	11.7	1.1	16.8	1.5	0.0	0.0	2.0	4.1	6.9	55.0
硫酸	0.0	0.0	0.6	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9
硫酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	98.0	0.0	0.0	0.0
空気	0.0	0.0	0.0	0.0	1060.5	98.9	1060.5	98.0	0.0	0.0	0.0	1060.5	95.9	0.0
合計	128.9	100.0	124.5	100.0	1072.2	100.0	1082.4	100.0	0.5	100.0	1105.5	100.0	12.5	100.0
圧力	10.0 kg/cm2G	0.0 kg/cm2G	0.0 kg/cm2G	0.04 kg/cm2G	0.04 kg/cm2G	-0.002 kg/cm2G	-0.0002 MPaG	3.0 kg/cm2G	0.294 MPaG	0.000 MPaG	0.000 MPaG	3.0 kg/cm2G	0.294 MPaG	3.0 kg/cm2G
温度	132 °C	50 °C	50 °C	35 °C	100 °C	100 °C	30 °C	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C
密度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ライン番号	7		8		9		10		11		12	
	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%
尿素	16.9	67.8	0.0	0.0	16.9	92.3	11.9	95.5	140.5	95.5	128.6	95.5
NH3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	7.4	29.5	6.6	99.8	0.7	4.0	0.5	4.0	5.9	4.0	5.4	4.0
硫酸	0.7	2.7	0.0	0.0	0.7	3.7	0.1	0.5	0.7	0.5	0.6	0.5
硫酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
空気	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	24.9	100.0	6.6	100.0	18.3	100.0	12.5	100.0	147.2	100.0	134.8	100.0
圧力	3.0 kg/cm2G	-0.068 MPaG	-0.7 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G	10.0 kg/cm2G
温度	115 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C	132 °C
密度	-	-	-	-	1205 kg/m3	-	-	-	-	-	-	-

[0082] [表2]

表2 比較例1のシミュレーション結果

ライン番号	1		2		3		4		5		6		13	
	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%
尿素	123.6	95.9	123.6	99.3	0.0	0.0	5.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	40.1
NH3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
水	5.2	4.0	0.3	0.2	11.7	1.1	16.8	1.5	0.0	2.0	45.0	4.1	6.9	55.0
硫酸	0.0	0.0	0.6	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9
硫酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	98.0	0.0	0.0	0.0	0.0
空気	0.0	0.0	0.0	0.0	1060.5	98.9	1060.5	98.0	0.0	0.0	1060.5	95.9	0.0	0.0
合計	128.9	100.0	124.5	100.0	1072.2	100.0	1082.4	100.0	0.5	100.0	1105.5	100.0	12.5	100.0
圧力	10.0 kg/cm2G		0.0 kg/cm2G		0.04 kg/cm2G		-0.002 kg/cm2G		3.0 kg/cm2G		0.0 kg/cm2G		3.0 kg/cm2G	
温度	0.981 MPaG		0.000 MPaG		0.004 MPaG		0.000 MPaG		0.294 MPaG		0.000 MPaG		0.294 MPaG	
密度	132 °C		50 °C		35 °C		100 °C		30 °C		40 °C		40 °C	

ライン番号	7		8		9		10		11		12	
	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%	t/h	質量%
尿素	5.0	40.1	0.0	0.0	5.0	85.5	0.0	0.0	128.6	95.5	128.6	95.5
NH3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
水	6.9	55.0	6.6	100.0	0.2	4.0	0.0	0.0	5.4	4.0	5.4	4.0
硫酸	0.6	4.9	0.0	0.0	0.6	10.5	0.0	0.0	0.6	0.5	0.6	0.5
硫酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
空気	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	12.5	100.0	6.6	100.0	5.8	100.0	0.0	0.0	134.8	100.0	134.8	100.0
圧力	3.0 kg/cm2G		-0.7 kg/cm2G		10.0 kg/cm2G		-	kg/cm2G	10.0 kg/cm2G		10.0 kg/cm2G	
温度	0.294 MPaG		-0.068 MPaG		0.981 MPaG		-	MPaG	0.981 MPaG		0.981 MPaG	
密度	115 °C		132 °C		132 °C		-	°C	132 °C		132 °C	

符号の説明

- [0083] A 造粒工程
- B 回収工程
- C 濃縮工程
- 1 原料尿素水溶液
- 2 粒状固体尿素
- 3 空気
- 4 造粒出口ガス（尿素ダストおよびアンモニアを含む空気）
- 5 補給水（酸を含む）
- 6 排ガス
- 7 回収尿素水溶液（濃縮工程に供給される）
- 8 濃縮工程から生じる水
- 9 濃縮回収尿素水溶液（アンモニウム塩を含む）
- 10 低アンモニウム塩濃度尿素水溶液
- 11 濃縮回収尿素水溶液が混合された原料尿素水溶液
- 12 ライン11の液からライン10の液が分岐された残りの液
- 13 回収尿素水溶液（回収工程から得られる）
- 15 原料尿素水溶液の一部（造粒工程に送られる）
- 16 原料尿素水溶液の残部（低アンモニウム塩濃度尿素水溶液）

請求の範囲

- [請求項1] 原料尿素水溶液から空気を用いて粒状の固体尿素を製造する造粒工程、
- 造粒工程から排出される尿素ダストおよびアンモニアを含む空気から、尿素ダストおよびアンモニアを、酸を含む水溶液を用いて回収することにより、尿素およびアンモニウム塩を含む水溶液である回収尿素水溶液を得る回収工程、
- 回収工程から得られた回収尿素水溶液に、この回収尿素水溶液と比べてアンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液を混合することにより、回収尿素水溶液中のアンモニウム塩濃度を調整するアンモニウム塩濃度調整工程、
- アンモニウム塩濃度調整工程から得られた回収尿素水溶液に含まれる水を蒸発させることにより、アンモニウム塩濃度調整工程から得られた回収尿素水溶液を濃縮して、濃縮回収尿素水溶液を得る濃縮工程、および、
- 原料尿素水溶液に前記濃縮回収尿素水溶液を混合する混合工程を含み、
- 前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度を7質量%以下にする
- 尿素の造粒方法。
- [請求項2] 濃縮回収尿素水溶液が混合される前の原料尿素水溶液の一部、あるいは、濃縮回収尿素水溶液が混合された後の原料尿素水溶液の一部を、アンモニウム塩濃度調整工程において前記アンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液として用いる、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 回収工程から得られた回収尿素水溶液にアルカリを加えることにより、回収尿素水溶液を中和する中和工程を、濃縮工程の前に有する、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値に基づいて

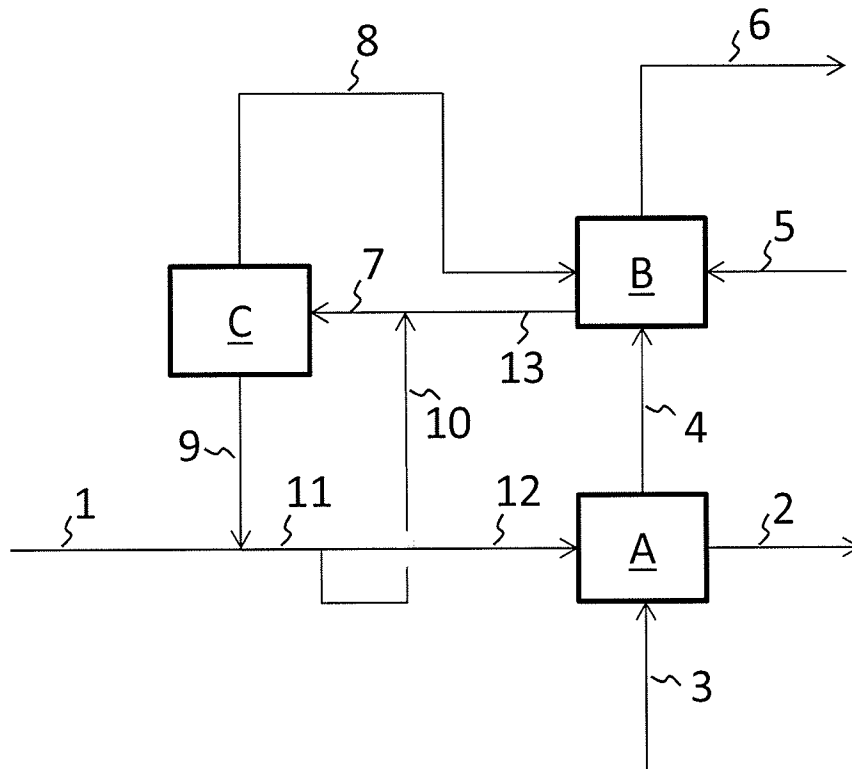
、アンモニウム塩濃度調整工程において回収尿素水溶液に混合する前記アンモニウム塩濃度が相対的に低い尿素水溶液の流量を操作することにより、前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度を制御する制御工程を有する、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の方法。

[請求項5] 前記制御工程において、濃縮工程における水蒸発の温度および圧力と、前記濃縮回収尿素水溶液の温度および密度とに基づいて、前記濃縮回収尿素水溶液のアンモニウム塩濃度の現在値を求める、請求項 4 に記載の方法。

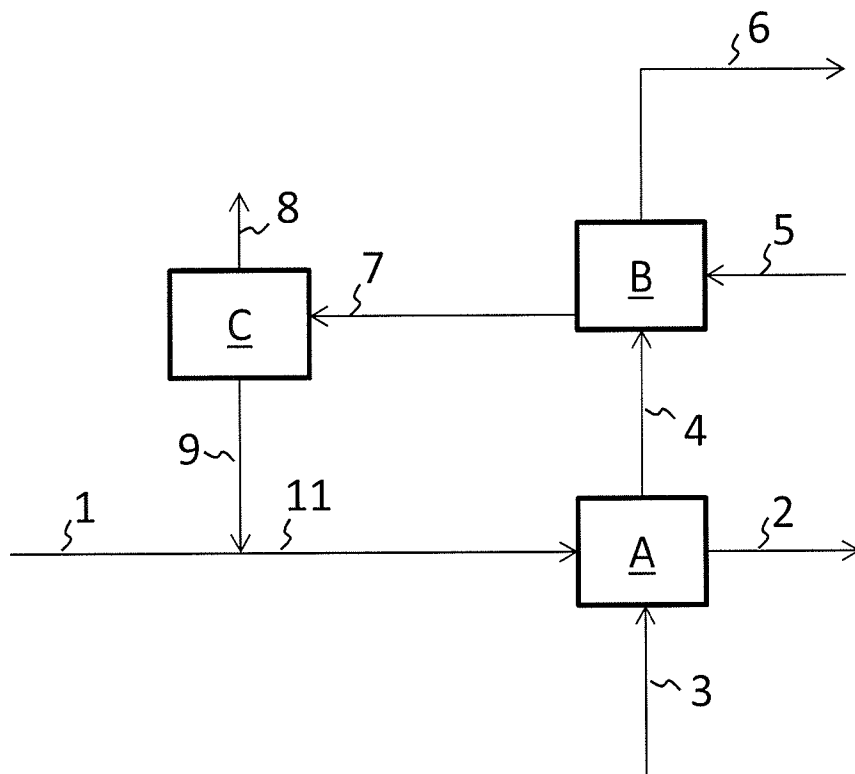
[請求項6] 前記酸が、硫酸、硝酸およびリン酸から選ばれる少なくとも一種の酸である、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の方法。

[請求項7] 濃縮工程で蒸発させた水を、回収工程に供給する工程を含む、請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載の方法。

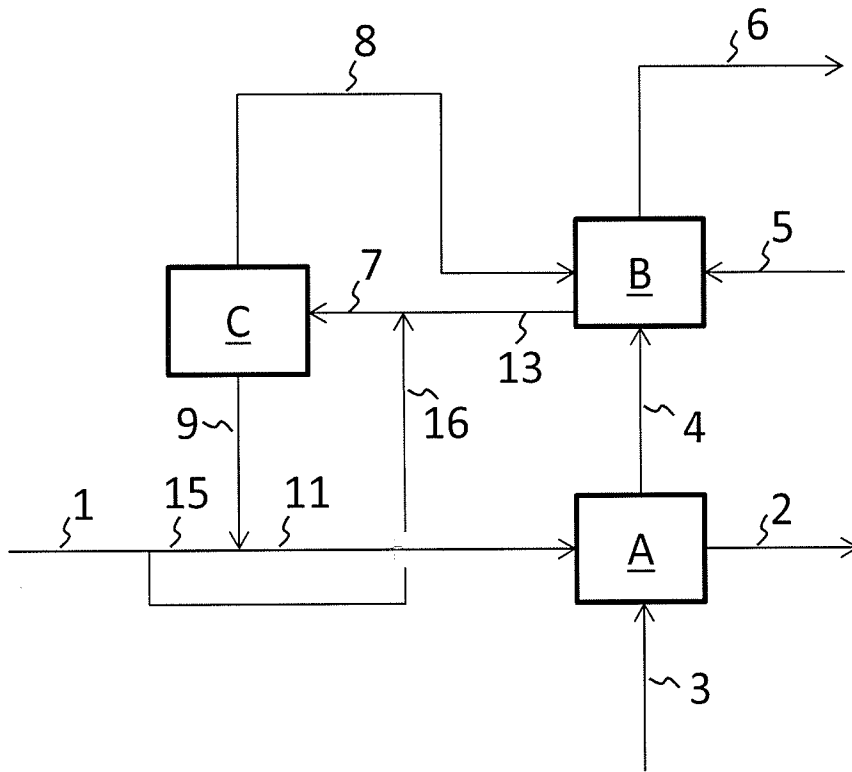
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2018/008574
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C07C273/16 (2006.01) i, C07C275/00 (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)
 Int.Cl. C07C273/16, C07C275/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-1466 A (TOYO ENGINEERING CORPORATION) 07 January 2000, claims, fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 9-227493 A (TOYO ENGINEERING CORPORATION) 02 September 1997, claims, fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-509833 A (UHDE FERTILIZER TECHNOLOGY B.V.) 26 April 2012, claims, fig. 1 & US 2011/0229394 A1, claims, fig. 1 & WO 2010/060535 A1 & EP 2192099 A1 & CA 2743488 A & CN 102227392 A & PE 2432012 A & RU 2011126345 A	1-7
A	WO 2016/159336 A1 (TOYO ENGINEERING CORPORATION) 06 October 2016, claims, fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2015-520741 A (STAMICARBON B.V.) 23 July 2015, claims, fig. 1, 2 & US 2015/0133690 A1, claims, fig. 1, 2 & WO 2013/165245 A1 & EP 2844640 A1 & CA 2871771 A & CN 104284883 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 March 2018 (22.03.2018)	Date of mailing of the international search report 03 April 2018 (03.04.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C273/16(2006.01)i, C07C275/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C273/16, C07C275/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2000-1466 A (東洋エンジニアリング株式会社) 2000.01.07, 特許請求の範囲、【図1】、【図2】 (ファミリーなし)	1-7									
A	JP 9-227493 A (東洋エンジニアリング株式会社) 1997.09.02, 特許請求の範囲、【図1】 (ファミリーなし)	1-7									
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 22.03.2018		国際調査報告の発送日 03.04.2018									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 水島 英一郎	4H 3968								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-509833 A (ウーデ・フェルティリツァー・テヒノロジー・ベスローテン・フェンノートシャップ) 2012.04.26, 特許請求の範囲、【図1】 & US 2011/0229394 A1, Claims, Fig. 1 & WO 2010/060535 A1 & EP 2192099 A1 & CA 2743488 A & CN 102227392 A & PE 2432012 A & RU 2011126345 A	1-7
A	WO 2016/159336 A1 (東洋エンジニアリング株式会社) 2016.10.06, 請求の範囲、【図1】、【図2】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-520741 A (スタミカーボン・ベー・フェー) 2015.07.23, 特許請求の範囲、【図1】、【図2】 & US 2015/0133690 A1, Claims, Fig. 1, Fig. 2 & WO 2013/165245 A1 & EP 2844640 A1 & CA 2871771 A & CN 104284883 A	1-7