

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-522503

(P2015-522503A)

(43) 公表日 平成27年8月6日(2015.8.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C05C 9/00 (2006.01)	C05C 9/00	ZABA 4D002
B01D 53/58 (2006.01)	B01D 53/58	4D020
B01D 53/14 (2006.01)	B01D 53/14	2OO 4H061
B01J 2/00 (2006.01)	B01D 53/14 B01J 2/00	21O C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-510673 (P2015-510673)  
 (86) (22) 出願日 平成25年5月2日 (2013.5.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年12月8日 (2014.12.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/001292  
 (87) 國際公開番号 WO2013/167245  
 (87) 國際公開日 平成25年11月14日 (2013.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 12003585.2  
 (32) 優先日 平成24年5月8日 (2012.5.8)  
 (33) 優先権主張國 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 513058873  
 ウーデ ファーティライザー テクノロジ  
 ー ベスローテン ヴェンノーツハップ  
 U h d e F e r t i l i z e r T e c  
 h n o l o g y B. V.  
 オランダ王国 エンエル-6042 エン  
 ヴェー ルールモント, ノールトホーフエ  
 ン 19  
 (74) 代理人 110001302  
 特許業務法人北青山インターナショナル  
 ポットフ, マティアス  
 ドイツ連邦共和国 44265 ドルトム  
 ント, クノスペンヴェーク 9

最終頁に続く

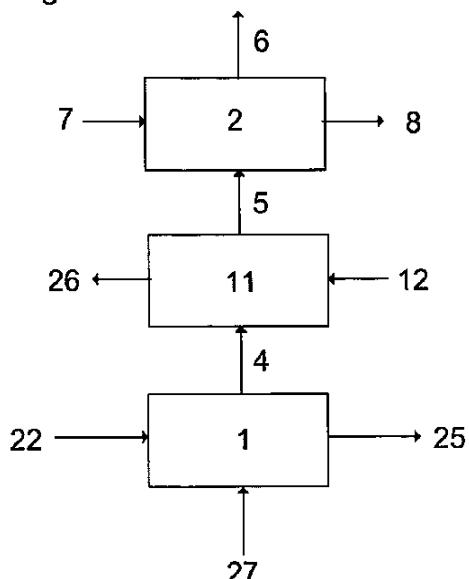
(54) 【発明の名称】スクラビングシステムによる尿素造粒方法

## (57) 【要約】

(a) ダストおよびアンモニア含有ストリーム(4)を水および/または水性尿素溶液により洗浄して、ダストを含む液体ストリーム(26)およびダストの減じたストリーム(5)を生成する工程と、(b) ダスト減少ストリーム(5)をホルムアルデヒド(7)と反応させて、ヘキサメチレンテトラミン、尿素・ホルムアルデヒドおよび清浄なオフガス(6)を含むストリーム(8)を形成する工程とを含み、ガスストリームは、まずプロセス工程(a)、次にプロセス工程(b)を通過することを含むプロセス工程の組み合わせにより処理される、ダストおよびアンモニアの除去のための少なくとも1つのガス状廃棄物ストリームを含むスクラビングシステムによる尿素造粒方法。

【選択図】図1

Fig. 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ダストおよびアンモニアの除去のための少なくとも1つのガス状廃棄物ストリームを含むスクラビングシステムによる尿素造粒方法において、前記廃棄物ストリームが、

(a) 前記ダストおよびアンモニア含有ストリーム4を水および/または水性尿素溶液で洗って、ダスト含有液体ストリーム26およびダスト減少ストリーム5を生成する工程と、

(b) 前記ダスト減少ストリーム5をホルムアルデヒド7と反応させて、ヘキサメチレンテトラミンと尿素・ホルムアルデヒドを含むストリーム8および清浄なオフガス6を形成する工程と

を含むプロセス工程の組み合わせにより処理され、前記ガスストリームが、まず工程(a)、次に工程(b)を通過する、スクラビングシステムによる尿素造粒方法。

**【請求項 2】**

請求項1に記載の方法において、前記ダスト含有液体ストリーム26の尿素濃度が、35~60重量%の範囲、好ましくは、45~55重量%の範囲に保たれ、ダスト含有液体ストリーム26を前記造粒工程前にプロセスに戻すことを特徴とする方法。

**【請求項 3】**

請求項1または2に記載の方法において、前記ダスト減少ストリーム5の合計アンモニア含量に対して、70~90重量%のアンモニアを、ホルムアルデヒド段2において、ヘキサメチレンテトラミンと反応させることを特徴とする方法。

**【請求項 4】**

請求項1~3のいずれか一項に記載の方法において、ヘキサメチレンテトラミンと尿素・ホルムアルデヒド8を含む前記ストリームを、前記造粒工程前にプロセスに戻すことを特徴とする方法。

**【請求項 5】**

請求項1~4のいずれか一項に記載の方法において、前記ダスト含有液体ストリーム26を、ヘキサメチレンテトラミンと尿素・ホルムアルデヒド8を含む前記ストリームと混合し、次いでこの混合物を前記造粒工程前にプロセスに戻すことを特徴とする方法。

**【請求項 6】**

請求項1~5のいずれか一項に記載の方法において、アンモニアを除去する追加のプロセス工程をプロセス工程(b)の下流で実施し、アンモニア含有ストリームを液相中で酸9と接触させて、スクラバー酸段3においてアンモニウム塩ストリーム10の生成により、アンモニアをそのストリームからスクラップすることを特徴とする方法。

**【請求項 7】**

請求項6に記載の方法において、ダストおよびアンモニア含有ストリーム4の合計アンモニア含量に対して94~99.9%のアンモニアを、さらなる酸性処理により、プロセス工程(a)および(b)の組み合わせにより除去することを特徴とする方法。

**【請求項 8】**

請求項6または7に記載の方法において、前記酸が、硫酸、硝酸、リン酸、クエン酸、酪酸およびシュウ酸からなる群から選択されることを特徴とする方法。

**【請求項 9】**

請求項6~8のいずれか一項に記載の方法において、前記さらなる酸処理において生成された前記アンモニウム塩ストリーム10のアンモニア塩濃度が、<40重量%、好ましくは、35~40重量%の範囲に保たれることを特徴とする方法。

**【請求項 10】**

請求項6~9のいずれか一項に記載の方法において、前記さらなる酸処理において生成された前記アンモニア塩ストリーム10のpHが、2~6の範囲、好ましくは、3.5~5.0の範囲、最も好ましくは、4.0~4.5の範囲に保たれることを特徴とする方法。

**【請求項 11】**

10

20

30

40

50

請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法において、生成物冷却器 13 から引かれた第 2 のガス状ダストおよびアンモニア含有ストリーム 14 が生成され、ストリームは、さらなるスクラバーダスト段 15 を通して送られ、前記さらなる酸処理の前記アンモニウム塩ストリーム 10 を用いて、前記アンモニアを、この第 2 のガス状ダストおよびアンモニア含有ストリーム 14 から除去することを特徴とする方法。

**【請求項 12】**

請求項 6 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法において、通過している前記スクラビングシステム自体が完全密閉システムであって、

・前記スクラバー酸段 3 からの前記アンモニウム塩ストリーム 10 が、前記さらなるスクラバーダスト段 15 へ供給され、

・前記さらなるスクラバーダスト段 15 からの放出溶液 17 が、蒸発ユニット 16 へ送られ、

・アンモニアを含有する前記蒸発ユニット 16 からの蒸気ストリーム 18 が、凝縮器ユニット 19 へ与えられ、液体プロセス凝縮物 20 が放出され、前記液体プロセス凝縮物 20 が前記スクラバー酸段 3 へ与えられ、

・尿素およびアンモニウム塩を含有する前記蒸発ユニット 16 において生成された濃縮液体ストリーム 21 および尿素溶融物 22 が前記尿素造粒機 1 へ搬送されることを特徴とする方法。

**【請求項 13】**

請求項 12 に記載の方法において、前記尿素溶融物 22 と、尿素およびアンモニウム塩を含有する濃縮液体ストリーム 21 の濃度が、前記尿素造粒機について、95 ~ 99.8 重量% の範囲、好ましくは、96 ~ 97.5 重量% の範囲に保たれていることを特徴とする方法。

**【請求項 14】**

請求項 12 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法において、尿素溶融物 22 の一部が、前記蒸発ユニット 16 へ供給されることを特徴とする方法。

**【請求項 15】**

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法において、清浄なオフガス 6 が、大気へ放出され、5 ~ 30 mg / Nm<sup>3</sup> の範囲の NH<sub>3</sub> 濃度を示し、好ましくは、< 10 mg / Nm<sup>3</sup> の NH<sub>3</sub> 濃度を示すことを特徴とする方法。

**【請求項 16】**

ダストおよびアンモニアの除去のための少なくとも 1 つのガス状廃棄物ストリームを含む、スクラビングシステムによる尿素造粒装置において、

・ダストおよびアンモニア含有ストリームからダストを洗い落とすスクラバーダスト段 11 と、

・アンモニア含有空気 4 のアンモニアの一部を、ホルムアルデヒド 7 と反応させて、ヘキサメチレンテトラミンを形成するホルムアルデヒド段 2 とを含み、

前記スクラバーダスト段 11 が、前記ホルムアルデヒド段 2 の上流に配置される、スクラビングシステムによる尿素造粒装置。

**【請求項 17】**

請求項 16 に記載のスクラビングシステムによる尿素造粒装置において、追加のスクラバー酸段 3 が、前記ホルムアルデヒド段 2 の下流の前記スクラビングシステムへ統合されていることを特徴とするスクラビングシステムによる尿素造粒装置。

**【請求項 18】**

請求項 16 または 17 に記載のスクラビングシステムによる尿素造粒装置において、第 2 のガス状アンモニア含有ストリーム 14 が生成される生成物冷却器 13 を含み、生成物冷却器 13 が、さらなるスクラバーダスト段 15 と接続され、前記スクラバーダスト段 15 が、前記スクラバー酸段 3 から前記さらなるスクラバー段 15 へとアンモニウム塩溶液ストリーム 10 を搬送するための手段と接続されていることを特徴とするスクラビングシステムによる尿素造粒装置。

**【請求項 1 9】**

請求項 1 6 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の装置において、尿素溶融物 2 2 の一部を蒸発ユニットへ搬送する手段を含むことを特徴とする装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、尿素造粒方法およびかかる方法を実行するのに好適な装置に関する。本発明は、オフガスをスクラビングすることによる従来の尿素製造プロセスにより現在放出されている尿素造粒プラントからのアンモニア放出を削減する方法を統合するものである。スクラビングシステムは、オフガス中のアンモニアの量を削減でき、さらに、アンモニウム塩の生成を削減できるという利点を有している。10

**【0 0 0 2】**

液体組成物から顆粒を製造する一般的なプロセスは、米国特許第 5,779,945 号明細書に記載されている。米国特許第 5,779,945 号明細書の焦点は、異なるサイズで生成された顆粒の処理と分類である。ここでは、サイクロンやスクラバー等のガス/固体分離装置を用いて、固体材料を装置のオフガストリームから分離している。オフガストリームの最新技術による処理については、さらには考慮されていない。

**【0 0 0 3】**

米国特許第 4,370,198 号明細書において、造粒ユニットのオフガスは、集塵サイクロン、続いて、連続ウェットスクラバーへと送られる。両者共、オフガストリームのスクラビングに寄与している。用いられるスクラビング液体は、処理される溶液や懸濁液の一部であり、ウェットスクラバーから出るスクラビング液は、造粒ユニットへ戻される。典型的に、記載されたプロセスでは、塩化ナトリウム、尿素、サッカロースまたは酸化鉄をそれぞれ製造することができる。これによって、スクラビング液は、処理される溶液や懸濁液の一部であり、造粒ユニットへ戻される。このプロセスは、ダストスクラビングについてのみ達成され、アンモニアスクラビングについては不向きである。20

**【0 0 0 4】**

水平クロスフロースクラバーにおけるウェットタイプ同時クリーニングおよびダスト除去ガス処理のための装置および方法についての更なる例は、欧州特許出願公開第 0853971A1 号明細書に開示されている。この発明は、充填塔における汚染物質およびダストの除去を行うものである。30

**【0 0 0 5】**

尿素プラントにおいて、流動床を備えた尿素造粒機から出る使用済み空気は、尿素ダストに加えアンモニアも含有している。このアンモニア汚染は、オフガストリームを大気中へと排気する前に除去する必要がある。

**【0 0 0 6】**

アンモニアをオフガストリームから除去するのは周知の技術である。通常、オフガストリームは、酸性スクラビング溶液で処理される。このスクラビング溶液は、硝酸や硫酸等の酸を水に添加することにより容易に製造することができる。アンモニアは、化学吸収によりガストリームから除去され、対応のアンモニウム塩へと変換される。それぞれ、硝酸の使用により、硝酸アンモニウム (AN) が生成され、硫酸の使用により、硫酸アンモニウム (AS) が生成される。これらのアンモニウム塩含有溶液は、硫酸アンモニウム肥料またはNPK肥料の製造に用いることができ、このための技術は最新のものである。40

**【0 0 0 7】**

尿素プラントにおいて、アンモニウム塩は、そのプロセスでは生じず、既存の尿素施設では容易に処理できない。従来の尿素製造施設において、造粒プラントからガス状アンモニア放出を減じるための選択肢には、以下のものしかない。

・希釈したアンモニウム塩溶液を廃水ストリームへ放出する

・希釈したアンモニウム塩溶液を他のプラント、たとえば、NPKで利用できる濃度まで

10

20

30

40

50

濃縮する

- ・高硫黄含量のUAS(尿素 / 硫酸アンモニウム)肥料を生成する
- ・UAN溶液(尿素 / 硫酸アンモニウム)を生成する

これらの選択肢は全て、相当な投資ならびに操作条件の変更や生成物組成および特徴の変更を必要とする。上記の選択肢は全て、新たな製品とするために、輸送や取扱いのための追加の設備や莫大な量のエネルギー利用を必要とする。従って、目下、尿素設備は、重大な環境問題を引き起こすアンモニアの効率的な除去をすることなく操業している。従って、尿素設備からのアンモニア除去は解決すべき難題である。

#### 【0008】

別の解決策が国際公開第03/099721号パンフレットに記載されている。この発明は、有機酸と共にアンモニアを含有するガス中のアンモニアをアンモニウム塩へと変換することにより、有機酸と共にアンモニアを含有するガスからアンモニアを除去するプロセスに関するものである。ただし、得られたアンモニウム塩は、高温で、過酸化物と接触する。そこでは、アンモニウム塩は、分解装置において、NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O含有混合物へと変換され、尿素合成ユニットにおいて容易に再処理することができる。過酸化物は、一般的なプロセスに追加されるものであり、他のマイナス付隨点に結びつく恐れがある。また、アンモニウム塩のNH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oへの変換については、通常のプラントレイアウトに加えて、別個の分解装置が必要とされる。この発生ガストリームは、造粒ユニットでは再処理できないが、尿素合成ユニットにおいてはリサイクルする必要がある。

10

#### 【0009】

アンモニア排出を減じることは、M Pottlöff, Nitrogen + Syngas [オンライン]、2008年7、8月、39～41頁にも記載されている。図1に、結合ダストおよび酸性スクラバーシステムが示されている。アンモニアは、酸性スクラビングセクションで吸収され、硫酸アンモニウムへと変換される。硫酸アンモニウム溶液は、蒸発セクションに戻る再生フローへ添加される。このユニットにおいて、尿素合成ユニットからの尿素溶融物と混合される。蒸発からの濃縮溶液ストリームは尿素造粒機へ搬送される。蒸発ユニットから出た凝縮物は、結合ダスト / アンモニアスクラビングシステムを作るために利用される。このいわゆるアンモニア変換技術により、オフガス中のアンモニアを30mg/Nm<sup>3</sup>まで減じることができる。Brochure Urea [オンライン]、12-2007、1～24頁に示される酸性スクラビングなしの技術では、オフガス中のアンモニアは、僅かおよそ160mg/m<sup>3</sup>の値まで減じられる。

20

#### 【0010】

M Pottlöff, Nitrogen + Syngas [オンライン]、2008年7、8月、39～41頁に記載されたアンモニア変換技術にも尚いくつかの欠点がある。まず第一に、このシステムにおける水收支は重要なパラメータである。これが乱されると、尿素合成が、硫酸アンモニウムで汚染されたり、あるいは大量の廃水を処理したりする必要がでてくる。さらに、酸性溶液を蒸発ユニット中の濃縮尿素溶融物と混合するのは、造粒に悪影響を及ぼす。さらに、この技術では、ダストおよび酸性スクラビング技術をはじめとする、様々なスクラバーに分配する必要のある硫酸アンモニウムで汚染された大量的の凝縮物が生成される。また、この技術により得られるオフガス中の残留アンモニア濃度では、最新技術による尿素造粒プラントについて、尚、十分または満足いくものではない。

30

#### 【0011】

国際公開第2010/060535A1号パンフレットにおいて、M Pottlöff, Nitrogen + Syngas [オンライン]、2008年7、8月、39～41頁に記載されたアンモニア変換技術は、10mg/Nm<sup>3</sup>のオフガス中のアンモニア濃度を達成するために改善されている。国際公開第2010/060535A1号パンフレットには、プロセス冷却器に接続されたスクラバーダスト段が、尿素造粒機に接続されたスクラバー酸段で生成されたアンモニウム塩溶液ストリームを通して操作されることが教示

40

50

されている。従って、国際公開第2010/060535A1号パンフレットに示されたスクラビングシステムは、本発明の請求項1の特徴部に記載されているとおり、それ自体は完全密閉システムを表している。この技術は、完全密閉スクラビングシステムを構築することによって、尿素合成ユニットにおいて生成された尿素溶融物の汚染を排除するものである。このシステムの欠点は、その性能が非常に複雑であるということである。

#### 【0012】

米国特許第5,686,647号明細書において、ある量のホルムアルデヒドをガス状アンモニアを含有するオフガスストリームに添加してヘキサメチレンテトラアミンを形成し、造粒工程前に、これをプロセスに戻す尿素を製造するプロセスが記載されている。このホルムアルデヒド添加は、液体尿素溶液による洗浄工程前または最中に実施でき、この洗浄工程が、ダストスクラビングデバイスの役割を果たす。この技術の欠点は、国際公開第2010/060535A1号パンフレットに示された技術に比べて、およそ90mg/Nm<sup>3</sup>という比較的大量のアンモニアがオフガス中にあるということである。

10

#### 【0013】

本発明の目的は、尿素造粒プロセスにより生成されるオフガスの既存のスクラビング技術を統合し最適化するプロセスを提供することである。プロセスは、上述した従来の技術に関係する問題を防ぎ、最新技術の既存のスクラビングシステムに容易に統合できるものでなければならない。また、本発明の目的は、かかるプロセスを実施するのに好適な装置を提供することである。

20

#### 【0014】

これは、ダストおよびアンモニアの除去のための少なくとも1つのガス状廃棄物ストリームを含み、この廃棄物ストリームが、  
 (a) ダストおよびアンモニア含有ストリーム4を水および/または水性尿素溶液で洗って、ダスト含有液体ストリーム26およびダスト減少ストリーム5を生成し、  
 (b) ダスト減少ストリーム5をホルムアルデヒド7と反応させて、ヘキサメチレンテトラミンと尿素 - ホルムアルデヒドを含むストリーム8および清浄なオフガス6を形成することを含むプロセス工程の組み合わせにより処理され、ガスストリームが、まず工程(a)、次に工程(b)を通過する、スクラビングシステムによる尿素造粒プロセスを用いることにより達成される。

30

#### 【0015】

意外にも、請求項1のプロセス工程のシーケンスによって、プロセス工程が逆の米国特許第5,686,647号明細書に記載された技術に比べて、造粒プラントからのさらなるアンモニア放出を減じることができる。プロセス工程(b)を、プロセス工程(a)のダストスクラビングの前に行うと、反応アンモニアホルムアルデヒドが、標準尿素 - ホルムアルデヒド反応と競合して、スクラバーにおいて得られる希釈尿素溶液が優先される。従って、このプロセス工程における効率は失われ、アンモニア減少は限定される。

30

#### 【0016】

ダスト含有液体ストリーム26の尿素濃度は、35~60重量%の範囲、好ましくは、45~55重量%の範囲に保たれ、ダスト含有液体ストリーム26は、造粒工程前にプロセスに戻される。

40

#### 【0017】

さらに、ダスト減少ストリーム5の合計アンモニア含量に対して、70~90重量%のアンモニアを、ホルムアルデヒド段2において、ヘキサメチレンテトラミンと反応させる。

#### 【0018】

任意で、ヘキサメチレンテトラミンと尿素 - ホルムアルデヒド8を含むストリームを、造粒工程前にプロセスに戻す。ヘキサメチレンテトラミンは、尿素 - ホルムアルデヒドを含むため、造粒添加剤として通常用いられる尿素 / ホルムアルデヒド溶液の少なくとも一部と置換される。

#### 【0019】

50

本プロセスのさらなる実施形態において、ダスト含有液体ストリーム 26 を、ヘキサメチレンテトラミンと尿素 - ホルムアルデヒド 8 を含むストリームと混合し、次いでこの混合物を造粒工程前にプロセスに戻す。

#### 【0020】

本発明のさらなる実施形態において、アンモニアを除去する追加のプロセス工程をプロセス工程 (b) の下流で実施し、アンモニア含有ストリームを液相中で酸 9 と接触させて、スクラバー酸段 3 においてアンモニウム塩ストリーム 10 の生成により、アンモニアをそのストリームからスクラップする。

#### 【0021】

これら 3 つのプロセス工程の組み合わせには、スクラバー酸段 3 で生成されるアンモニウム塩の量が大幅に減少して、これらの塩が造粒システムや尿素合成システムの 1 つに再利用される場合も、こうしたシステムを阻害しないという利点がある。また、このシステムにより減少するアンモニアの量も改善することができる。

#### 【0022】

ダストおよびアンモニア含有ストリーム 4 の合計アンモニア含量に対して 94 ~ 99.9% のアンモニアを、さらなる酸性処理により、プロセス工程 (a) および (b) の組み合わせにより除去する。

#### 【0023】

本発明の実施形態において、酸は、硫酸、硝酸、リン酸、クエン酸、酪酸およびシュウ酸からなる群から選択される。不揮発性であれば、他の酸を用いることができる。入手容易であることと、極めて需要のある養分と考えられる硫黄を供給するので、硫酸を用いるのが好ましい。

#### 【0024】

スクラバー酸段で生成されるアンモニウム塩のアンモニア塩濃度は、<40重量%、好ましくは、35 ~ 40重量% の範囲に保たれる。

#### 【0025】

造粒機スクラバー酸段において生成されたアンモニア塩ストリームの pH は、2 ~ 6 の範囲、好ましくは、3.5 ~ 5.0 の範囲、最も好ましくは、4.0 ~ 4.5 の範囲に保たれる。

#### 【0026】

任意の実施形態において、生成物冷却器 13 から引かれた第 2 のガス状ダストおよびアンモニア含有ストリーム 14 が生成され、ストリームは、さらなるスクラバーダスト段 15 を通して送られ、さらなる酸処理のアンモニウム塩ストリーム 10 を用いて、アンモニアを、この第 2 のガス状ダストおよびアンモニア含有ストリーム 14 から除去する。

#### 【0027】

通過しているスクラビングシステム自体が完全密閉システムであり、  
 ・スクラバー酸段 3 からのアンモニウム塩ストリーム 10 が、さらなるスクラバーダスト段 15 へ供給され、  
 ・さらなるスクラバーダスト段 15 からの放出溶液 17 が、蒸発ユニット 16 へ送られ、  
 ・アンモニアを含有する蒸発ユニット 16 からの蒸気ストリーム 18 が、凝縮器ユニット 19 へ与えられ、前記液体プロセス凝縮物 20 が放出され、液体プロセス凝縮物 20 がスクラバー酸段 3 へ与えられ、  
 ・尿素およびアンモニウム塩を含有する蒸発ユニット 16 において生成された濃縮液体ストリーム 21 および尿素溶融物 22 が尿素造粒機 1 へ搬送される。

#### 【0028】

スクラビングシステム自体は完全密閉システムであるため、尿素合成からは完全に分離されている。これにより、尿素溶融物の汚染が完全に排除される。

#### 【0029】

有利には、尿素溶融物 22 と、尿素およびアンモニウム塩を含有する濃縮液体ストリーム 21 の濃度が、尿素造粒機について、95 ~ 99.8 重量% の範囲、好ましくは、96

10

20

30

40

50

~ 97.5 重量 % の範囲に保たれている。

【0030】

任意で、尿素溶融物 22 の一部は、蒸発ユニット 16 へ供給される。

【0031】

さらに、清浄なオフガス 6 が、大気へ放出され、5 ~ 30 mg / Nm<sup>3</sup> の範囲の NH<sub>3</sub> 濃度を示し、好ましくは、< 10 mg / Nm<sup>3</sup> の NH<sub>3</sub> 濃度を示す。

【0032】

本発明はまた、

- ・ダストおよびアンモニア含有ストリームからダストを洗い落とすスクラバーダスト段 11 と、
- ・アンモニア含有空気 4 のアンモニアの一部を、ホルムアルデヒド 7 と反応させて、ヘキサメチレンテトラミンを形成するホルムアルデヒド段 12 とを含み、

スクラバーダスト段 11 が、ホルムアルデヒド段 2 の上流に配置されている、ダストおよびアンモニアの除去のための少なくとも 1 つのガス状廃棄物ストリームを含む、スクラビングシステムによる尿素造粒装置も含む。

【0033】

さらに、追加のスクラバー酸段 3 が、ホルムアルデヒド段 2 の下流のスクラビングシステムへ統合されている。

【0034】

任意で、スクラビングシステムによる造粒装置はまた、第 2 のガス状アンモニア含有ストリーム 14 が生成される生成物冷却器 13 を含み、生成物冷却器 13 が、さらなるスクラバーダスト段 15 と接続され、これが、スクラバー酸段 3 からさらなるスクラバー段 15 へとアンモニウム塩溶液ストリーム 10 を搬送するための手段と接続されている。

【0035】

尿素造粒装置のさらなる実施形態において、廃棄物ストリームの完全密閉システムを構築するように接続されたスクラビングシステムの装置は、

- アンモニウム塩ストリーム 10 を、スクラバー酸段 3 からさらなるスクラバーダスト段 10 まで搬送する手段と、
- 溶液 17 を、さらなるスクラバーダスト段 15 から蒸発ユニット 16 まで搬送する手段と、
- 蒸発ユニット 16 のスチーム蒸気 18 を凝縮器ユニット 19 へ搬送する手段と、
- プロセス凝縮物 20 を、凝縮器ユニット 19 から造粒機スクラバー酸段 3 まで搬送する手段と、
- 尿素溶融物 22 を搬送する手段と、尿素およびアンモニウム塩を含有する濃縮液体ストリーム 21 を尿素造粒機 1 へ搬送する手段とを含む。

【0036】

さらに、装置は、尿素溶融物の一部を蒸発ユニット 16 へ搬送する手段を含む。

【0037】

本技術において用いるのに有利なスクラバーは、水平スクラバーである。

【0038】

以下に、例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】図 1 は、本発明のアンモニアホルムアルデヒド変換プロセス工程のブロック図を示す。

【図 2】図 2 は、スクラバー酸段を含むアンモニアホルムアルデヒド変換プロセス工程を含む本発明のプロセス工程のブロック図を示す。

【図 3】図 3 は、それ自体が閉鎖スクラビングシステムを含む本発明のプロセスのブロック図を示す。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0040】

図1は、尿素溶融物または尿素水溶液22を供給する尿素造粒機1を示す。尿素造粒機1において、尿素顆粒が流動床にて形成され、気流27により流動化される。ダストおよびアンモニア含有ストリーム4が引かれる。スクラバーダスト段11における最初のスクラブであり、尿素ダストが除去される。処理水または希釈尿素溶液12のストリームがスクラバーダスト段11へ添加され、ダスト含有ストリーム26はスクラバーダスト段11から引かれる。ダスト減少ストリーム5は、次に、ホルムアルデヒド段2へ送られる。本発明によれば、ホルムアルデヒド7は、ホルムアルデヒド段2へ導入される。ヘキサメチレンテトラミンおよびホルムアルデヒド含有ストリーム8がホルムアルデヒド段2から引かれる。このヘキサメチレンテトラミンは、造粒工程前に造粒プロセスへ戻すことができる。清浄なオフガス6が大気中へ送られる。

10

## 【0041】

図2は、図1と比較して、ホルムアルデヒド段2の下流に追加のスクラバー酸段3を有している。ホルムアルデヒド段2からのアンモニアの減じたストリーム29は、スクラバー酸段3へ送られ、そこでアンモニアの残りが除去され、清浄なオフガスストリーム6を引くことができる。スクラバー酸段3のためのスクラビング溶液は、処理水と液相の酸9からなる。造粒機スクラバー酸段3において、酸溶液は、アンモニアと反応して、アンモニウム塩ストリーム10を生成する。このアンモニウム塩10は、図3に示すとおりさらに処理し、尿素造粒システムから引くことができる。

20

## 【0042】

本発明のプロセスによって、スクラバー酸段3で生成されたアンモニウム塩を減少させることができるが、尿素造粒プラントからのアンモニア放出を減少するのに非常に効率的である。アンモニウム塩は、重大な環境問題を引き起こし、高濃度で造粒プロセスに加わると、尿素顆粒品質に問題を引き起こすため非常に望ましくない。

## 【0043】

図3は、図2と比較して、本発明のプロセス工程を含む、それ自体は密閉スクラビングシステムを有している。図2に加えて、生成物冷却器13が示されており、生成された熱顆粒25が搬送される。空気28は、最終生成物25を冷却する。ダスト含有空気ストリーム14は、さらなるスクラバーダスト段15に搬送され、そこで、尿素ダストは洗い落とされ、空気はスクラバー中の水の蒸発により冷やされる。清浄なオフガス23は、スクラバーダスト段15から大気へ出る。

30

## 【0044】

スクラバーダスト段15から得られた溶液は、造粒機スクラバーダスト段11からのダスト含有ストリーム26と混合されて、得られた混合物は、蒸発ユニット16へ搬送され、そこで濃縮される。蒸発ユニット16からの濃縮液体ストリーム21は、尿素造粒機1へ供給されて、生成されたアンモニウム塩を造粒プロセスへ統合される。尿素溶融物22の一部を蒸発ユニット16に添加して(図示せず)、濃縮液体ストリーム21の尿素濃度および硫酸アンモニウム濃度を正確な比率に保つことができる。蒸発ユニット16から引かれたスチーム蒸気18は、凝縮器ユニット19に搬送され、そこで外部冷却水により冷却される。凝縮中に生成された液体プロセス凝縮物20は、スクラバー酸段3へ送られる。スクラビングサイクルを終了するために、スクラバー酸段3から引いたアンモニウム塩ストリーム10をスクラバーダスト段15へ送る。

40

## 【0045】

従って、廃棄物ストリームの密閉サークルが形成され、全廃棄物ストリームが再生される。さらに、生成されたアンモニウム塩は、尿素造粒プロセスに統合される。また、外部処理水消費が最低限まで減少する。同時に、この組み合わせは、その環境適合性を特徴としている。また、硫酸を酸9として用い、顆粒の硫黄含量が増大する場合、問題となる、生成した尿素顆粒中のアンモニウム塩の含量が減少する。

## 【0046】

実施例1

50

実施例 1において、以前実施された米国特許第 5,686,647 号明細書に記載されたホルムアルデヒド処理と比べた、あるいはスクラバーダスト段および本発明の技術と組み合わせた、B r o c h u r e U h d e、U r e a [オンライン] 2011 に記載されたような最新技術の尿素造粒プロセスにおけるアンモニアに関するいくつかの典型的な数字を示す。ホルムアルデヒドスクラビングによる尿素造粒プロセスにおいて、ホルムアルデヒド含有溶液を、アンモニア含有空気またはホルムアルデヒド段に添加する。スクラビングに用いるホルムアルデヒド含有溶液にヘキサメチレンテトラミンを充填し、上述した尿素プロセスへ部分的に再導入する。基本的に、適切な圧力および温度にした後、この混合物は、プロセスの各フェーズにおいて再生できる。

## 【0047】

10

蒸発ユニットにおいて生成された濃縮液体ストリームを造粒機に導入する場合、蒸発ユニットに配置された造粒ユニットの上流に平衡が形成される結果として、造粒ユニットに供給される 500 ~ 600 重量 ppm のアンモニアの量は、多かれ少なかれ避けられない。約 90 ppm のアンモニアを、尿素溶液に、ビウレット形成により添加し、これを造粒機に供給して、合計で約 590 ~ 690 ppm が造粒ユニットへ入るようにする。約 50 ppm のこのアンモニアは最終生成物に含まれ、残りは、スタックを介して造粒ユニットから気流と共に造粒プラントから出る。この結果、B r o c h u r e U r e a [オンライン] 2011 に示された最新技術における最終濃度は約 130 ~ 160 mg / Nm<sup>3</sup> となる。米国特許第 5,686,647 号明細書に記載された技術において、約 86 mg / Nm<sup>3</sup> の最終濃度に達しえる。尿素がほぼ除去されたダストスクラバーの後でホルムアルデヒド段が実行される場合、図 1 に示す本発明が示唆するとおり、組み合わせたスタックにおいては、約 30 mg / Nm<sup>3</sup> の最終濃度のアンモニアとなる。図 2 に示す以下の酸スクラビング段と組み合わせた本発明の技術によれば、用いる酸の量を最小にして、10 mg / Nm<sup>3</sup> のアンモニア濃度を得ることができる。従って、本技術を用いて、大きな改善が達成される。

20

表1:本発明と比べた最新技術

	最新技術 (Brochure Urea, 2011)	スクラバーダスト段前の米国特許第 5686647 号明細書に記載されたホルムアルデヒド処理	図1に示す本発明のホルムアルデヒド処理	図2に示す本発明のホルムアルデヒド処理
蒸発ユニットからの遊離アンモニア		≈ 500~600 ppm wt.		
ピウレット形成からのアンモニア		≈ 90 ppm wt.		
造粒機入口での合計遊離アンモニア		≈ 590~690 ppm wt.		
最終生成物中の遊離アンモニア		≈ 50 ppm wt.		
放出された遊離アンモニア (尿素溶液をベースとする)		≈ 540~640 ppm wt.		
アンモニア-ホルムアルデヒド段	なし	あり	あり	あり
7 kg/ton の UFC としてのホルムアルデヒド投与量		4	4	4
組み合わせスタック中の典型的なアンモニア濃度	≈ 130~160 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.6 to 0.7 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 86 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.40 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 30 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.14 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 10 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.05 kg/ton <sub>product</sub>
ホルムアルデヒド効率		45,00%	75,00%	75,00%
生成した硫酸アンモニウム				≈ 0.35 kg/ton <sub>product</sub>

## 【0048】

アンモニアを排除するホルムアルデヒドの効率は、ダストスクラビング前にプロセスを行うと、僅か 45 % にまで大きく減じる。ダストスクラビングと組み合わせて行うと、ホルムアルデヒド効率は 75 % である。反応アンモニア - ホルムアルデヒドは、標準尿素 - ホルムアルデヒド反応と競合し、スクラバーで得られる希釀尿素溶液が優先される。従って、米国特許第 5,686,647 号明細書の教示に関して、本発明のプロセス工程の流を変えると、オフガス中のアンモニア含量に関して、非常に良い影響が得られる。ホルムアルデヒド段の下流のスクラバー酸段の図 2 に示す組み合わせには、ホルムアルデヒド段のない国際公開第 2010/060535 A1 号パンフレット(表 2)の技術と比べて、生成されるアンモニウム塩ストリームの濃度が非常に低いという利点がある。従って、このアンモニウム塩ストリームは、造粒システムから取り出す、または図 3 に示すとおりさらに処理することができる。

## 【0049】

## 実施例 2

実施例 2において、図 3 に示す本発明の密閉スクラバー技術に比べた、それ自体はストリームをスクラビングする完全密閉システムを構築していく、生成されるアンモニウム塩ストリームが造粒プロセスに再導入される国際公開第 2010/060535 A1 号パン

10

20

30

40

50

フレットに記載された尿素造粒プロセス技術におけるアンモニアに関するいくつかの典型的な数字を表に示す。図3に示すスクラバーシステムによる尿素造粒プロセスにおいて、ホルムアルデヒド含有溶液は、7を介して、ホルムアルデヒド段2へ添加される。ホルムアルデヒド段2においてスクラビングするのに用いられるホルムアルデヒド含入溶液は、ヘキサメチレンテトラミンで充填され、標準尿素プロセスへ部分的に再導入される。基本的に、適切な圧力および温度にされた後、この混合物は、プロセスの各フェーズにおいて再生することができる。

表2:図3に示す本発明と比べた最新技術

10

	最新技術 (Brochure Urea, 2011)	アンモニア変換技術 国際公開第 2010060535A1号 パンフレット	本発明の技術 (図3)
蒸発セクションからの遊離アンモニア	≈ 500~600 ppm wt.		
ビウレット形成からのアンモニア	≈ 90 ppm wt.		
造粒機入口での合計遊離アンモニア	≈ 590~690 ppm wt.		
最終生成物中の遊離アンモニア	≈ 50 ppm wt.		
放出された遊離アンモニア (尿素溶液をベースとする)	≈ 540~640 ppm wt.		
アンモニア- ホルムアルデヒド段	なし	なし	あり
7 kg/ton での UFC としての ホルムアルデヒド投与量			4
ホルムアルデヒド効率			75,00%
酸スクラバ一段	なし	あり	あり
組み合わせスタック中の典型的なアンモニア濃度	≈ 130 to 160 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.6 to 0.7 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 10 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.05 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 10 mg/Nm <sup>3</sup> ≈ 0.05 kg/ton <sub>product</sub>
硫酸消費		≈ 2.0 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 0.27 kg/ton <sub>product</sub>
生成した硫酸アンモニウム		≈ 2.3 kg/ton <sub>product</sub>	≈ 0.35 kg/ton <sub>product</sub>

20

30

40

### 【0050】

このように、国際公開第2010/060535A1号パンフレットに記載された技術により達成したものに匹敵する、オフガス中アンモニア濃度を示す溶液が生成される。しかし、さらに、国際公開第2010/060535A1号パンフレットに記載された技術より約8倍低い、非常に低い濃度のアンモニウム塩が生成される。また、硫酸消費は8倍低く、大幅なコスト削減となる。このように少量のアンモニウム塩を加えるだけで、製品仕様にも品質にも大きな変化はない。尿素製品のN含量は46%Nを超えていため、製品はなお典型的な尿素肥料である。

### 【0051】

提案したプロセスの利点は、次のとおりである。

- ・環境へのアンモニア放出が非常に少ない

50

- ・尿素顆粒のアンモニウム塩濃度が非常に低い
- ・アンモニアおよび酸消費を減じることによって費用対効果が達成される
- ・単純なやり方で、既存の尿素造粒プラントにおいてアンモニア含有ガスストリームが処理される
- ・証明された低コストの技術プロセスを用いて、流動床造粒による尿素造粒プラントからのオフガスストリームからアンモニアが除去される
- ・回収されたアンモニアが生成物中に含まれているので、尿素生成が増大し、経済的な利点が増大する。
- ・典型的な尿素肥料等級の生成物が生成される。

【0052】

10

## 参照項目

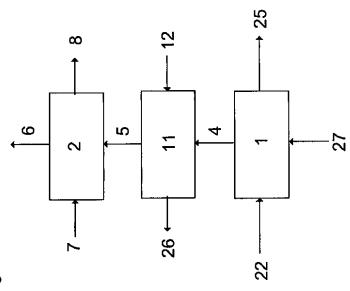
- 1 尿素造粒機
- 2 ホルムアルデヒド段
- 3 スクラバー酸段
- 4 ダストおよびアンモニア含有ストリーム
- 5 ダスト減少ストリーム
- 6 清浄なオフガス
- 7 ホルムアルデヒド
- 8 ヘキサメチレンテトラミンおよび尿素 - ホルムアルデヒドを含むストリーム
- 9 酸
- 10 アンモニウム塩ストリーム
- 11 スクラバーダスト段
- 12 処理水 / 尿素溶液
- 13 生成物冷却器
- 14 ガス状アンモニア含有ストリーム
- 15 さらなるスクラバーダスト段
- 16 蒸発ユニット
- 17 溶液
- 18 スチーム蒸気
- 19 蒸発ユニット
- 20 液体プロセス凝縮物
- 21 濃縮液体ストリーム
- 22 尿素溶融物 / 尿素溶液
- 23 清浄なオフガス
- 24 最終生成物
- 25 熱顆粒
- 26 ダスト含有ストリーム
- 27、28 空気
- 29 アンモニア減少ストリーム

20

30

【図 1】

Fig. 1



【図 3】

Fig. 3

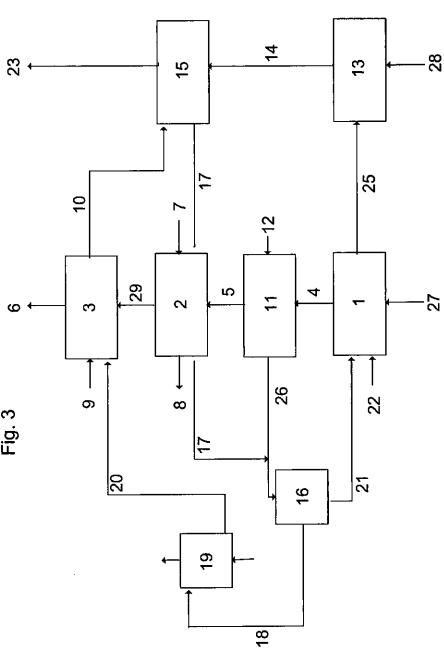
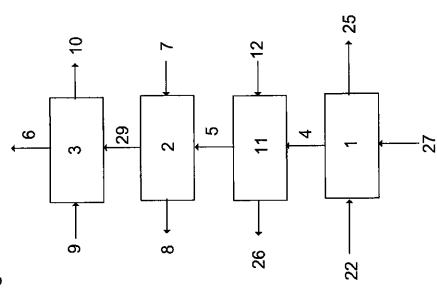


Fig. 2



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2013/001292															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C05C9/00 C07C273/16 B01J2/00 ADD.																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C05C C07C 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																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2010/060535 A1 (UHDE FERTILIZER TECHNOLOGY B V [NL]; NIEHUES PAUL [DE]; FRANZRAHE HARA) 3 June 2010 (2010-06-03) cited in the application claim 1</td> <td style="padding: 2px;">16-19</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- US 5 686 647 A (CHYS JAN [BE]) 11 November 1997 (1997-11-11) cited in the application claim 1</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- US 4 507 129 A (STOREN HARALD [NO]) 26 March 1985 (1985-03-26) cited in the application claim 1</td> <td style="padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">----- -/-</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2010/060535 A1 (UHDE FERTILIZER TECHNOLOGY B V [NL]; NIEHUES PAUL [DE]; FRANZRAHE HARA) 3 June 2010 (2010-06-03) cited in the application claim 1	16-19	A	----- US 5 686 647 A (CHYS JAN [BE]) 11 November 1997 (1997-11-11) cited in the application claim 1	1-15	A	----- US 4 507 129 A (STOREN HARALD [NO]) 26 March 1985 (1985-03-26) cited in the application claim 1	1-19		----- -/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	WO 2010/060535 A1 (UHDE FERTILIZER TECHNOLOGY B V [NL]; NIEHUES PAUL [DE]; FRANZRAHE HARA) 3 June 2010 (2010-06-03) cited in the application claim 1	16-19															
A	----- US 5 686 647 A (CHYS JAN [BE]) 11 November 1997 (1997-11-11) cited in the application claim 1	1-15															
A	----- US 4 507 129 A (STOREN HARALD [NO]) 26 March 1985 (1985-03-26) cited in the application claim 1	1-19															
	----- -/-																
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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																	
Date of the actual completion of the international search  10 September 2013		Date of mailing of the international search report  23/09/2013															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Voyiazoglou, D															

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2013/001292

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Anonymous: "Injectors remove dust from gas stream in urea plant", Spraying Systems</p> <p>15 October 2010 (2010-10-15), XP002695749, Retrieved from the Internet: URL:<a href="http://www.spray.com/literature_pdfs/C_S116_Ammonia_Abatement_Urea_Plant.pdf">http://www.spray.com/literature_pdfs/C_S116_Ammonia_Abatement_Urea_Plant.pdf</a> [retrieved on 2013-04-21] the whole document</p> <p>-----</p>	1-19

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) [April 2005]

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/001292
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2010060535	A1 03-06-2010	AR 075554 A1		20-04-2011
		CA 2743488 A1		03-06-2010
		CN 102227392 A		26-10-2011
		EP 2192099 A1		02-06-2010
		EP 2362863 A1		07-09-2011
		JP 2012509833 A		26-04-2012
		PE 02432012 A1		14-04-2012
		RU 2011126345 A		10-01-2013
		US 2011229394 A1		22-09-2011
		WO 2010060535 A1		03-06-2010
US 5686647	A 11-11-1997	AT 168994 T		15-08-1998
		CA 2158826 A1		19-05-1996
		DE 69412100 D1		03-09-1998
		DE 69412100 T2		01-04-1999
		EP 0712839 A1		22-05-1996
		ES 2119071 T3		01-10-1998
		US 5686647 A		11-11-1997
US 4507129	A 26-03-1985	BR 8300031 A		13-09-1983
		CA 1192381 A1		27-08-1985
		DE 3269530 D1		03-04-1986
		EP 0084669 A1		03-08-1983
		IN 158998 A1		07-03-1987
		NO 820030 A		08-07-1983
		US 4507129 A		26-03-1985

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 フランツラーエ , ハーラルト

ドイツ連邦共和国 4 4 2 8 9 ドルトムント , ボーディエックシュトラーセ 6 7

(72)発明者 ヴァンマルケ , ルク アルベルト

ベルギー王国 ベー - 9 9 7 1 レンベーケ , グラヴィン マド . ダルカンタララーン 4 3

F ターム(参考) 4D002 AA13 AC10 BA02 BA14 CA13 DA19 DA26 DA57 DA70 EA02  
FA10 GA01 GB02 GB08 GB09 GB20  
4D020 AA10 BA12 BA15 BA16 BA19 BB03 BC06 CC02 CD02 DA03  
DB03 DB07 DB08 DB20  
4H061 AA02 AA03 BB15 FF08 GG26 GG28 GG51 GG67