

(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2014-511257

(P2014-511257A)

(43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 29/86 (2006.01)	BO1J 29/86 Z	4G169
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1J	4H006
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 1O2	4H039
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	
C07C 5/29 (2006.01)	C07C 5/29	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-549510 (P2013-549510)	(71) 出願人	503259381 ビービー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国テキサス州77079, ヒューストン, ウェストレイク・パーク・ブルヴァード 501
(86) (22) 出願日	平成24年1月11日 (2012.1.11)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月10日 (2013.9.10)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/020916	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(87) 国際公開番号	W02012/097050	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(87) 国際公開日	平成24年7月19日 (2012.7.19)		
(31) 優先権主張番号	61/432, 018		
(32) 優先日	平成23年1月12日 (2011.1.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素転化触媒を製造及び使用する方法

(57) 【要約】

炭化水素転化反応において有用な触媒組成物を製造及び使用する方法。本触媒組成物は、水和アルミナを水性媒体中に分散させることによって製造されるアルミナゾルから製造する。アルミナゾルをホウ素含有モレキュラーシープと混合する。このようにして製造される触媒組成物は、Heardプロセスによるアルミナゾルの製造の欠点を回避する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水和アルミナを水性媒体中に分散させることによってアルミナゾルを形成し；
 ホウ素含有モレキュラーシーブをゾルと混合し；そして
 シーブ/ゾル混合物から水を除去する；
 ことを含む、触媒組成物の製造方法。

【請求項 2】

水性媒体が少なくとも約 0.3 重量%の酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

酸が酢酸を含む、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

酸が硝酸を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

アルミニウム金属を酢酸と反応させないでアルミナゾルを製造する、請求項 1 又は請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

水銀を用いないでアルミナゾルを製造する、請求項 1 又は請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

アマルガム化アルミニウムを用いないでアルミナゾルを製造する、請求項 1 又は請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8】

水和アルミナがペーマイトアルミナを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

水和アルミナが偽ペーマイトアルミナを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

水和アルミナが水酸化アルミニウムを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 11】

水和アルミナが酸化水酸化アルミニウムを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

ホウ素含有モレキュラーシーブが MFI 骨格を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

ホウ素含有モレキュラーシーブがホウケイ酸塩化合物を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

ホウケイ酸塩化合物が AMS - 1B 又は HAMS - 1B を含む、請求項 13 に記載の方法。

40

【請求項 15】

シーブ/ゾル混合物から水を除去することがシーブ/ゾル混合物をか焼することを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

か焼の前にシーブ/ゾル混合物をゲル化することを更に含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

か焼の前に昇温温度においてシーブ/ゾル混合物から水を蒸発させることを更に含む、

50

請求項 15 又は 16 に記載の方法。

【請求項 18】

昇温温度においてシープ/ゾル混合物から水を蒸発させながら、シープ/ゾル混合物に少なくとも部分的に蓋をする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

シープ/ゾル混合物から水を除去する前にホウ素含有モレキュラーシープを活性化することを更に含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

ホウ素含有モレキュラーシープを活性化することが、シープ/ゾル混合物から水を除去する前にシープ/ゾルを加熱することを含む、請求項 19 に記載の方法。

10

【請求項 21】

ホウ素含有モレキュラーシープを活性化した後で、シープ/ゾル混合物から水を除去する前に、シープ/ゾル混合物の温度を一定時間低下させる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

アルミニウムアルコキシドを加水分解することによって水和アルミナを製造する、請求項 1 又は請求項 1 ~ 21 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

アルミニウムとアルコールを反応させることによって水和アルミナを製造する、請求項 1 又は請求項 1 ~ 21 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

水和アルミナが少なくとも 50 重量%のアルミナを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 23 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 25】

水和アルミナが少なくとも 65 重量%のアルミナを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

水和アルミナが少なくとも 70 重量%のアルミナを含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】

水和アルミナが少なくとも 3 重量%の酢酸を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 26 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 28】

水和アルミナが少なくとも 2 重量%の硝酸を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 27 のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

水和アルミナが約 50 重量 ppm 未満のアルカリ金属を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

水和アルミナが少なくとも $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積を有する粒子を含む、請求項 1 又は請求項 1 ~ 29 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 31】

炭化水素を含む供給流を、請求項 1 又は請求項 1 ~ 30 のいずれかに記載の方法にしたがって製造される触媒組成物の存在下において、炭化水素を少なくとも 1 種類の生成物に化学的に転化させるのに好適な反応条件下で反応させることを含む、炭化水素を転化させる方法。

【請求項 32】

炭化水素がアルキル芳香族化合物を含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

少なくとも 1 種類の生成物がアルキル芳香族化合物の異性体を含む、請求項 32 に記載の方法。

50

【請求項 34】

アルキル芳香族化合物がパラキシレンを含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

混合キシレン類を含む供給流を、請求項 1 又は請求項 1 ~ 30 のいずれかに記載の方法にしたがって製造される触媒組成物の存在下において、パラキシレンを供給流よりも大きい濃度で含む生成物流を形成するのに好適な反応条件下で反応させることを含む、パラキシレンの製造方法。

【請求項 36】

ホウ素含有モレキュラーシープをアルミナゾルと混合し；

シープ/ゾル混合物を加熱することによってホウ素含有モレキュラーシープを活性化し；そして

シープ/ゾル混合物から水を除去する；

ことを含む触媒の製造方法。

10

【請求項 37】

シープ/ゾル混合物の活性化を 100 未満の温度において行う、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

シープ/ゾル混合物の活性化を 50 より高い温度において行う、請求項 36 又は 37 に記載の方法。

【請求項 39】

シープ/ゾル混合物から水を除去することが、シープ/ゾル混合物をか焼することを含む、請求項 36 又は請求項 36 ~ 38 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 40】

か焼の前にシープ/ゾル混合物をゲル化することを更に含む、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

か焼の前に昇温温度においてシープ/ゾル混合物から水を蒸発させることを更に含む、請求項 39 又は 40 に記載の方法。

【請求項 42】

昇温温度においてシープ/ゾル混合物から水を蒸発させながら、シープ/ゾル混合物に少なくとも部分的に蓋をする、請求項 41 に記載の方法。

30

【請求項 43】

シープ/ゾル混合物を活性化した後で、シープ/ゾル混合物から水を除去する前に、温度を一定時間低下させることを更に含む、請求項 36 又は請求項 36 ~ 42 のいずれかに記載の方法。

【請求項 44】

請求項 1 ~ 30 及び 36 ~ 43 のいずれかに記載の方法によって製造される触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本出願は、2011年1月12日出願の米国仮特許出願 61 / 432 , 018 (その全部を参照として本明細書中に包含する) の利益を主張する。

本発明は、炭化水素転化触媒を製造及び使用する方法、特に水和アルミナ及びホウ素含有モレキュラーシープから製造される触媒組成物を製造及び使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミナを含む触媒は、種々の炭化水素転化用途のために化学及び精製産業において長く用いられている。かかる用途の例としては、ナフサの改質、アルキル芳香族化合物の異性化、及びアルキル芳香族化合物のトランスアルキル化が挙げられる。

50

【 0 0 0 3 】

1つの特定の用途においては、パラキシレンの製造においてアルミナを含む触媒が完全に成功裏に用いられている。パラキシレンは、ポリエステルフィルム及び繊維の製造における重要な前駆体である。パラキシレンは、主としてC₈芳香族炭化水素を含む石油精製供給材料から製造される。このC₈芳香族炭化水素供給材料は、時には「混合キシレン供給材料」と呼ばれ、通常は主としてオルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、及びエチルベンゼンを含む。アルミナを含む触媒は、混合キシレン供給材料中のオルトキシレン及びメタキシレンを異性化してパラキシレンを形成するために用いられている。これらのアルミナ触媒の幾つかはまた、同時にエチルベンゼンをパラキシレン生成物からより容易に分離することができる他の芳香族化合物に転化させるようにも開発されている。

10

【 0 0 0 4 】

上記に記載のアルミナを含む触媒は、しばしばケイ素含有化合物又はホウ素含有化合物を含む。1つの従来の触媒組成物においては、アルミナは、ホウケイ酸塩モレキュラーシーブを有する触媒組成物中においてバインダーとして機能する。かかる触媒組成物中のホウケイ酸塩モレキュラーシーブは、エチルベンゼン転化及びキシレン異性化反応に関して低い固有の活性を有する可能性がある。しかしながら、アルミナバインダー中にシーブを配置し、蒸発及びか焼によって水を除去することによって、シーブを活性にすることができる。

【 0 0 0 5 】

1つの特定のアルミナ及びホウ素含有触媒組成物は、米国特許4,327,236に開示されている。この特許における1つの例においては、結晶質のホウケイ酸塩モレキュラーシーブを、PHFアルミナゾルと呼ばれるアルミナゾル中でスラリー化することによって、アルミナ上の結晶質ホウケイ酸塩モレキュラーシーブの触媒を製造することが教示されている。スラリーに水酸化アンモニウムを加えてゲルを形成し、次に乾燥及びか焼する。触媒組成物中においてPHFアルミナゾルを用いることによって、混合キシレン類のパラキシレンへの優れた転化率が得られる。

20

【 0 0 0 6 】

米国特許4,664,781によれば、PHFアルミナゾルを、従来技術の触媒組成物におけるアルミナゾルの多くと同様に、高純度のアルミニウムをアマルガム化し、次にこのアマルガム化した金属を、水を含む酢酸と反応させてアルミナゾルを生成させることによって製造している。これは「Heardプロセス」として知られているものである。Heardプロセス及び種々の改良は、米国特許2,449,847、米国特許2,686,159、米国特許2,696,474、及びUS-RE22,196に記載されている。

30

【 0 0 0 7 】

Heardプロセスは幾つかの明らかな欠点を有する。Heardプロセスは水銀を取り扱うことが必要である。この金属と酢酸との反応によって遊離水素ガスが形成され、したがってこれは酸素の実質的な不存在下において行わなければならない。未反応のアルミニウム及び水銀の両方を反応媒体から回収しなければならない。

【 0 0 0 8 】

ホウケイ酸塩触媒組成物の製造においてHeardタイプのアルミナを用いることはまた、Heardタイプのアルミナを、しばしば触媒組成物を製造する箇所から離れた箇所において特別な装置を用いて製造しなければならないという欠点も有する。Heardプロセスによって製造されるアルミナは約90%の水を含むゾルの形態であるので、輸送及び貯蔵のコストは、アルミナが乾燥粉末である場合に考えられるものよりも非常に高い。更に、Heardタイプのアルミナゾルは低温において不安定になる可能性があり、このために冬期の間に輸送することは困難である。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 4 , 3 2 7 , 2 3 6 号明細書

50

【特許文献2】米国特許第4,664,781号明細書

【特許文献3】米国特許第2,449,847号明細書

【特許文献4】米国特許第2,686,159号明細書

【特許文献5】米国特許第2,696,474号明細書

【特許文献6】US-RE22,196

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

これらのもろもろの欠点にもかかわらず、Heardタイプのアルミナゾルのみが、ホウ素含有モレキュラーシープを、パラキシレンの異性化のような特定の化学反応において商業的に適当な収率を達成するために必要な程度に十分に活性化すると長い間考えられている。したがって、改良された触媒活性及び生成物収率を達成するホウ素含有炭化水素触媒組成物において用いるための代替のアルミナ及びアルミナゾルを見出す必要性が未だ存在する。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一形態においては、触媒組成物の製造方法が提供される。水和アルミナを水性媒体中に分散させることによってアルミナゾルを形成する。このゾルをホウ素含有モレキュラーシープと混合する。次に、シープ/ゾル混合物から水を除去して触媒組成物を形成する。

20

【0012】

本発明の他の形態によれば、炭化水素を少なくとも1種類の生成物に転化させる方法が提供される。炭化水素を含む供給流を、炭化水素を少なくとも1種類の生成物に化学的に転化させるのに好適な反応条件下において触媒組成物の存在下に配置する。触媒組成物は、水和アルミナを水性媒体中に分散させることによりアルミナゾルを形成することによって製造する。このゾルをホウ素含有モレキュラーシープと混合する。次に、シープ/ゾル混合物から水を除去して触媒組成物を形成する。

【0013】

本発明の他の形態によれば、触媒組成物の製造方法が提供される。ホウ素含有モレキュラーシープをアルミナゾルと混合する。シープ/ゾル混合物を加熱することによって、ホウ素含有モレキュラーシープを活性化する。次に、シープ/ゾル混合物から水を除去する。

30

【0014】

上記の形態は本発明によって達成することができるものの例示であり、網羅的であるか又は実現することができる可能な有利性を限定することは意図しない。而して、本発明のこれら及び他の形態は、本明細書中の記載から明らかになるか、或いは本明細書において具現化されているか、又は当業者に明らかな任意の変化を考慮して修正される両方の本発明の実施から教示を受けることができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の一態様による方法は、炭化水素転化触媒として有用な触媒組成物の製造に関する。この触媒組成物は、水和アルミナを水性媒体中に分散させることによってアルミナゾルを形成し；ホウ素含有モレキュラーシープをゾルと混合し；そしてシープ/ゾル混合物から水を除去して触媒組成物を形成する；ことによって製造される。

40

【0016】

本明細書において用いる「水和アルミナ」とは、それに水和水が結合している酸化アルミニウム、或いはアルミニウムカチオン並びに1以上の酸素原子及び1以上の水素原子を有する化合物のいずれかを意味する。好適な水和アルミナの例としては、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ （ペーサイトアルミナ）、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ （ここで $2 > n > 1$ である）（偽ペーサイトアルミナ）、ギブサイト及びパイエライトのようなその任意の形態の水酸化アル

50

ミナ、並びにダイアスポア、ペーマイト、及び偽ペーマイトのようなその任意の形態の酸化水酸化アルミニウムが挙げられる。1つの特定の態様においては、水和アルミナはペーマイト又は偽ペーマイトアルミナのいずれかである。

【0017】

一態様においては、ゾルを製造するために用いる水和アルミナは固相である。水和アルミナは粒子形態であってよく、幾つかの態様においては、水和アルミナは粉末形態である。より大きい表面積（これによって増加した活性を導くことができる）を与えるために、小さい微結晶寸法及び小さい凝集体粒子寸法を有する水和アルミナを用いることが有利である。一態様においては、水和アルミナの粒子は、好ましくは少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $230\text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは少なくとも $260\text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは少なくとも $270\text{ m}^2/\text{g}$ の平均表面積を有する。他の態様においては、水和アルミナの粒子は、好ましくは、少なくとも $280\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ の平均表面積を有する。平均表面積は、BET法のような任意の公知の方法によって求めることができる。

10

【0018】

本発明の一態様においては、水和アルミナは、少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、更により好ましくは少なくとも65重量%のアルミナ含量を有する。他の態様においては、水和アルミナは少なくとも70重量%のアルミナである。

【0019】

触媒組成物の製造において比較的純粋な水和アルミナを用いて高い触媒活性の触媒組成物を達成することが有利である。アルカリ金属は触媒組成物中の活性部位を被毒する可能性があるため、触媒組成物を製造するために用いる比較的純粋な水和アルミナは好ましくは低いアルカリ金属含量を有する。一態様においては、水和アルミナは、100重量ppm未満、より好ましくは50重量ppm未満のアルカリ金属含量を有する。他の態様においては、水和アルミナは25重量ppm未満のアルカリ金属含量を有する。

20

【0020】

しかしながら、水和アルミナの粒子又は粉末に、水和アルミナを水性媒体中に分散させるのを助ける酸を含ませるか又は一定量の酸をそれに加えることができる。好適な酸としては、とりわけ酢酸、硝酸、ギ酸、酒石酸、及びクエン酸のような一価の無機又は有機酸が挙げられる。これらの酸は、含侵又は当業者に公知の他の方法によって水和アルミナ粒子に加えることができる。かかる酸を「予め装填」した水和アルミナは、水中における高い分散を達成し、更なる酸を加える必要なしにより少ない固形分沈降性を示す。本発明の一態様においては、水和アルミナは、少なくとも2重量%の酢酸、より好ましくは少なくとも3重量%の酢酸、より好ましくは少なくとも4重量%の酢酸、更により好ましくは少なくとも5重量%の酢酸を含む。他の態様においては、水和アルミナは、2.0重量%～約8.0重量%、より好ましくは5.5重量%～7.5重量%の酢酸を含む。他の態様においては、水和アルミナは、少なくとも2重量%の硝酸、より好ましくは少なくとも3重量%の硝酸、より好ましくは少なくとも4重量%の硝酸を含む。他の態様においては、水和アルミナは、2重量%～5重量%の硝酸、好ましくは3重量%～4重量%の硝酸を含む。酢酸を予め装填した1つの好適な水和アルミナは、Houston, TXのSasol North Americaによって販売されているDISPERAL P3アルミナである。硝酸を予め装填した1つの好適な水和アルミナは、同じくHouston, TXのSasol North Americaによって販売されているDISPERAL P2アルミナである。DISPERALは、Hamburg, ドイツのSasol Germany GmbHの登録商標である。

30

40

【0021】

本発明において用いるのに好適な水和アルミナは、当該技術において公知の任意の数多くの方法によって製造することができる。例えば、水和アルミナは、チーグラーププロセスとして知られるものにおける副生成物として、アルミニウムアルコキシドの加水分解によって製造することができる。Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical TechnologyにおけるAluminum Oxide (Alumina) Hydratedに関するセクションにおいて記載されているよう

50

に、チーグラープロセスは、中間段階においてアルミニウムアルコキシドの形成を伴う。アルコキシドの加水分解によって、偽ベーマイト構造を有する水酸化アルミニウムが生成する。この水酸化物生成物を更に処理して残留アルコールを除去し、次に乾燥する。このようにして製造されるアルミナ粉末の化学的純度は一般に高く、そして特にこれらのアルミナのアルカリ金属含量は一般に非常に低いが、アルミナは時には若干程度のチタン不純物を有する可能性がある。水和アルミナはまた、アルミニウムとアルコールを反応させることによって製造することができる（これは非常に高い純度のアルミナ及び非常に微量のチタンを生成させる）。

【0022】

アルミナゾルを製造するために用いる水性媒体は、純粹又は実質的に純粹な水であってよい。しかしながら、一態様においては、水性媒体に酸を加えて水和アルミナの分散を助ける。好適な酸としては、とりわけ酢酸、硝酸、ギ酸、酒石酸、及びクエン酸のような一価の無機又は有機酸が挙げられる。一態様においては、水性媒体中の酸の濃度は、少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.3重量%、より好ましくは少なくとも0.6重量%である。水溶液中の酸の濃度は、有利には3重量%未満、好ましくは1.2重量%未満である。1つの特定の態様においては、水性媒体は、0.3重量%～1.2重量%、より好ましくは0.6～1.0重量%の酢酸濃度を有する。他の特定の態様においては、水性媒体は、0.3重量%～1.2重量%、より好ましくは0.6～1.0重量%の硝酸濃度を有する。

10

【0023】

アルミナゾルは、水和アルミナを水性媒体に攪拌しながら加えることによって製造する。特に、アルミナゾルはHeardプロセス以外の方法によって製造する。一態様においては、アルミナゾルはアルミニウム金属を酢酸と反応させないで製造する。他の態様においては、アルミナゾルは水銀を使用しないで製造する。他の態様においては、アルミナゾルはまた、アマルガム化アルミニウムを使用しないで製造する。幾つかの態様においては、アルミナゾルは水素ガスを放出させないで製造する。

20

【0024】

本発明の触媒組成物においては、任意の複数のホウ素含有モレキュラーシーブを用いることができる。得られる触媒組成物は、5重量%～80重量%のホウケイ酸塩材料、及び20重量%～95重量%のアルミナを含む。1つの特定の好適なホウケイ酸塩は米国特許4,327,236に記載されている。好適なホウケイ酸塩の他の例は、米国特許4,269,813に記載されているAMS-1Bである。他の好適なホウケイ酸塩は、HAM S-1Bとして知られるAMS-1Bの水素形態である。

30

【0025】

好適なAMS-1B結晶質ホウケイ酸塩は、一般に、ホウ素、ナトリウムのようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属、及びケイ素の酸化物の水性媒体を、アルキルアンモニウムカチオン又はアルキルアンモニウムカチオンの前駆体、例えばアルキルアミン、アルキルアミンとアルキル水酸化物、アルキルアミンとアルキルハロゲン化物、又はアルキルアミンとアルキルアセテートと一緒に混合することによって製造することができる。アルキルアンモニウムカチオンにおけるアルキル基は、テトラエチル-、又はジエチル-ジプロピル-アンモニウムカチオンのように同一であっても又は混合形態であってもよい。種々の反応物質のモル比を大きく変化させてAMS-1B結晶質ホウケイ酸塩を製造することができる。AMS-1B結晶質ホウケイ酸塩はまた、米国特許5,053,211に記載されているように金属又はアンモニウム水酸化物の実質的な不存在下において製造することもできる。

40

【0026】

他の態様においては、ホウ素含有モレキュラーシーブは、国際ゼオライト協会の構造委員会によって定められたMFI骨格タイプを有するホウケイ酸塩モレキュラーシーブである。他の態様においては、ホウ素含有モレキュラーシーブはまたアルミニウムを含み、したがってポロアルミノシリケートモレキュラーシーブとして知られるものであってよい。

50

【0027】

ホウ素含有モレキュラーシープは、攪拌によってアルミナゾルと混合してシープ/ゾル混合物を形成する。次に、か焼又は蒸発のような当業者に公知の任意の方法でシープ/ゾル混合物から水を除去することができる。シープは、雰囲気温度又は昇温温度において攪拌しながらアルミナゾルと混合することができる。

【0028】

一態様においては、か焼によって水をシープ/ゾル混合物から除去することができる。混合物のか焼は、800 °F (426.7) ~ 1100 °F (593.3) において約1 ~ 24時間行う。一態様においては、か焼は900 °F (482.2) ~ 1000 °F (537.8) において約2 ~ 約6時間行う。他の態様においては、か焼の前に水を蒸発させることもできる。蒸発は、200 °F (93.3) ~ 400 °F (204.4) の上昇設定温度において約1 ~ 24時間行う。一態様においては、シープ/ゾル混合物中の水は、200 °F (93.3) ~ 約400 °F (204.4)、より好ましくは約325 °F (162.8) ~ 約400 °F (204.4) の間の設定温度において乾燥することによって除去する。シープ/ゾルを保持する容器又はトレイは、蒸発中において蓋をしないでおくことができ、或いは少なくとも部分的に蓋をすることができる。

10

【0029】

ホウ素含有モレキュラーシープは、通常は蒸発及び/又はか焼によってシープ/ゾル混合物から水を除去する間に活性化される。本明細書において用いる活性化とは、シープを含む触媒組成物がかかる活性化の前に有していたものよりも高い触媒活性を有するような幾つかの方法でシープ又はその周囲環境を変化させることを意味する。しかしながら、本発明の他の態様によれば、ホウ素含有モレキュラーシープは、水除去の前にシープ/ゾル混合物を加熱することによって活性化することができる。熱を一定時間上昇させ、その後温度を更に高く上昇させて蒸発及びか焼を開始させることができる。この態様においては、シープ/ゾル混合物を100 未満の温度に加熱して、水を有意に蒸発させずに活性化を行う。シープ/ゾル混合物は、少なくとも50、より好ましくは70 ~ 90 の間に加熱する。また、活性化の後で水除去の前にシープ/ゾル混合物の温度を低下させることもできる。水除去の前の活性化は、特定の乾燥及びか焼手順によって引き起こされる可能性がある活性の変動性が排除されるという有利性を有する。

20

30

【0030】

また、か焼及び/又は蒸発の前にシープ/ゾル混合物をゲル化することもできる。一態様においては、混合物から水を除去する前にシープ/ゾル混合物にゲル化剤を加えることによってシープ/ゾル混合物をゲル化する。他の態様においては、シープ/ゾル混合物を加熱してホウ素含有化合物を活性化した後に、シープ/ゾル混合物をゲル化する。1つの好適なゲル化剤は、アルミナゾルを乾燥及びか焼した後に存在するアルミナ固形分1gあたり約0.5 ~ 約1.5 ccの量で加える濃水酸化アンモニウム(通常は28 ~ 30重量%のアンモニア)である。他の好適なゲル化剤は当業者に公知である。一態様においては、好適なゲル化剤としては、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、及び炭酸アンモニウムのような他の凝集性の塩が挙げられる。

40

【0031】

また、触媒組成物に触媒活性金属を個々か又は組み合わせて加えることもできる。触媒活性金属は、触媒組成物に水素化-脱水素化機能を与えることができる。触媒活性金属としては、タングステン、バナジウム、モリブデン、レニウム、ニッケル、コバルト、クロム、或いは白金又はパラジウムのような貴金属が挙げられるが、これらに限定されない。かかる金属は、当業者に公知の含浸及び/又はカチオン交換法によって触媒組成物中に導入することができる。一態様においては、金属は、ゲル化の後であるがか焼の前にシープ/ゾル混合物に加える。他の態様においては、金属は、ゲル化したシープ/ゾル混合物を乾燥及びか焼した後に加える。

50

【0032】

本発明にしたがって製造される触媒組成物は、任意の複数の炭化水素転化反応において用いることができる。例としては、流動接触分解；水素化分解；n-パラフィン及びナフテン類の異性化；ナフサ及びガソリン沸点範囲の供給材料の改質；芳香族化合物の異性化、特にキシレン類のようなアルキル芳香族化合物の異性化；ベンゼン、キシレン、及び他の高度にメチル置換されたベンゼン類などの他のより価値のある生成物の混合物を形成するためのトルエンのような芳香族化合物の不均化；水素化処理；アルキル化；及び水素化脱アルキル化；が挙げられる。幾つかのイオン交換形態のAMS-1Bホウケイ酸塩は、メタノール又はエタノールのようなアルコールを芳香族化合物又はオレフィンのような有用な生成物に転化させるために用いることができる。

10

【0033】

本発明の一態様による方法は、本発明にしたがって製造される触媒組成物の存在下、炭化水素を少なくとも1種類の生成物に化学的に転化させるのに好適な反応条件下での炭化水素を含む供給流を含む。一態様においては、供給流はアルキル芳香族化合物を含み、生成物はアルキル芳香族化合物の異性体である。1つの特定の態様においては、供給流は、C₈芳香族化合物、或いはオルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、及びエチルベンゼンを含む混合キシレン類を含む。混合キシレン供給流を、エチルベンゼン転化/キシレン異性化条件において反応させて、供給流中よりも高い濃度のパラキシレンを含む生成物流を形成する。反応は、液相、蒸気相、又は気相（超臨界相）中で、水素の存在下又は実質的な不存在下で行うことができる。通常蒸気相反応条件は、約500°F（260°C）～約1000°F（537.8°C）の温度、約0 psig～約500 psigの圧力、約0～10のH₂/炭化水素モル比、及び約1～約100の液体重量空間速度（LWHSV）を含む。商業的なパラキシレンプラントにおけるキシレン異性化に関して好ましい蒸気相反応条件は、約600°F（315.6°C）～約850°F（454.4°C）の温度、約100～約300 psigの圧力、約0.5～約4のH₂/炭化水素モル比、及び約5～約15のLWHSVを含む。エチルベンゼン転化/キシレン異性化に関する通常及び好ましい蒸気相条件は、例えば米国特許4,327,236において更に記載されている。エチルベンゼン転化/キシレン異性化に関する通常及び好ましい液相条件は、例えば米国特許4,962,258に記載されている。超臨界温度及び圧力条件におけるエチルベンゼン転化/キシレン異性化に関する通常及び好ましい条件は、例えば米国特許5,030,788に記載されている。

20

30

【0034】

本発明の他の態様によれば、本発明方法によって触媒組成物を製造する。

本発明によるアルミナを含む触媒組成物の新規な製造方法によって、Heardプロセスによって製造されるアルミナゾルを用いる欠点が回避される。Heardプロセスによって製造されるアルミナゾルは、通常はおよそ10重量%のアルミナ固形分しか含んでおらず、したがってゾル100gあたり90gの溶液を触媒の製造者に輸送しなければならない。本明細書に記載する方法においては、その重量の水和アルミナ固形物しか輸送及び貯蔵する必要がない。また、本発明方法によれば、予めアマルガム化した金属を酸素の実質的な不存在下で取り扱う必要性が排除される。また本発明方法によれば、水銀を取り扱う必要性が排除され、並びに反応混合物中の水銀及び未反応のアルミニウムを回収しなければならない必要性が排除される。

40

【0035】

本発明方法はまた、予期しなかったことに、実施例1によって示されるようにHeardプロセスによって与えられるものと同等の炭化水素転化収率を与える。

【実施例】

【0036】

実施例1：触媒収率の比較：

下記に示す触媒を、蒸気相固定床反応器を有するパイロットプラント内でのキシレン異性体の異性化における活性に関して試験した。それぞれの実験において約4gの触媒を用

50

いた。約 2 g のアルミナ上 2 重量% モリブデンを、触媒の頂部上の保護床として用いた。混合キシレン類供給材料は下記の組成（重量%）を有していた。

【0037】

非芳香族化合物：3.03；
 ベンゼン：0.46；
 トルエン：3.34；
 エチルベンゼン：6.00；
 パラキシレン：9.70；
 メタキシレン：52.21；
 オルトキシレン：23.53；
 C₉ 芳香族化合物：1.57；
 C₁₀+ 芳香族化合物：0.17。

10

【0038】

試験条件はほぼ以下の通りであった。
 温度：600 °F (315.6)；
 圧力：250 psig；
 H₂ / Hc モル比：1.5；
 LHSV：38。

【0039】

これらの条件は、触媒をキシレン異性体の異性化に関するそれらの活性に基づいて比較することができるように選択したものであり、エチルベンゼン転化に関して最適な条件ではなかった。しかしながら、全ての場合において、エチルベンゼンの多少の転化が観察された。殆どの場合において、キシレン異性体の異性化は、エチルベンゼンの転化と比較してより技術的に困難な反応である可能性がある。

20

【0040】

非常に高い触媒活性又は非常に高い反応器の厳しさ（例えば高い反応器温度又は低い LHSV）においては、キシレン異性体は平衡に近づく。触媒のランク付けのための反応器条件は、対象触媒に関してはキシレン類が平衡よりも十分に低くて、新しい触媒がキシレン異性体の異性化に関してより高い活性のものであるか又はより低い活性のものであるかを求めることができるように選択した。この反応に関する活性の指標は、反応器流出流中のパラキシレン（pX）、メタキシレン（mX）、及びオルトキシレン（oX）を含む全てのキシレン類（XYL）の中でのパラキシレンの重量%である（% pX / XYL = 重量% pX / (重量% pX + 重量% mX + 重量% oX) として計算）。この温度においては、% pX / XYL の平衡値は約 24% である。% pX / XYL のより高い値は、キシレン異性体の異性化に関するより高い活性を意味する。反応器流出流中の % pX / XYL は、上記に規定した反応器条件（これらの条件において反応器を制御する能力内）における運転 2 日目に関して報告する。

30

【0041】

本実施例は、アルミナバインダー上の HAMS - 1B ホウケイ酸塩モレキュラーシーブを含む従来技術の触媒に関する通常の製造条件を示し、その源は Houston, TX の Criterion Catalysts and Technologies から入手できる PHF アルミナである。HAMS - 1B とは AMS - 1B の水素形態を指す。

40

【0042】

まず、HAMS - 1B の商業的に製造されたホウケイ酸塩モレキュラーシーブ 20 g を、60 g の脱イオン及び蒸留した水中でスラリー化した。このスラリーをホモジナイズした。このホモジナイズしたスラリーを、10.1 重量% の固形分含量を有する 800 g の PHF アルミナゾルに加えて、5 分間激しく攪拌した。次に、80 cc の濃水酸化アンモニウム（28 ~ 30% のアンモニア）を加えることによって、この混合物をゲル化した。混合を 5 分間継続した。ゲルをガラス皿に移し、次に 328 °F (164.4) において 4 時間乾燥し、4 時間かけて 900 °F (482.2) に昇温し、次に 900 °F (

50

482.2)において4時間か焼した。

【0043】

この触媒は、約20重量%のHAMS-1B、及び80重量%のアルミナバインダーの見かけの全組成を有する。これをここでは従来技術の触媒Xと示す。

他の対照試料として、約20重量%の商業的なHAMS-1B、及び80重量%のPHFアルミナバインダーの見かけの全組成を含む商業的に製造された触媒を選択した。これをここでは従来技術の触媒Yと示す。

【0044】

これらの2種類の触媒を、混合キシレン類供給材料を用いて上記に示した反応器条件において、キシレン異性体の異性化に関する活性に関してパイロットプラント内で試験した。

10

【0045】

従来技術の触媒Xは、22.35%の% p X / X Y Lを達成した。

従来技術の触媒Yは、6つの実験に関して23.00%の平均% p X / X Y Lを達成した。これらの6つの実験に関して、最も高く測定された% p X / X Y Lは23.24%であった。最も低く測定された% p X / X Y Lは22.77%であった。この範囲は、反応条件からの僅かな逸脱、及び/又は試験中の触媒の失活のために予測することができる測定の精度を示す。

【0046】

比較目的のために、本発明によるアルミナも調製した。

20

100.3gのDISPERAL P3アルミナ粉末(Sasol North America, Houston, TXから入手できる)を、900.4gの0.6重量%酢酸溶液中に攪拌しながら15分間分散させてアルミナゾルを形成した。このゾルは4.2のpHを有していた。これを室温において2時間熟成させた。固形分の沈降は観察されず、これはアルミナ粉末の高い分散性を示した。

【0047】

20.0gの商業的に製造されたHAMS-1Bシーブを、60.0gの脱イオン化及び蒸留した水中でスラリー化した。この混合物を3分間ホモジナイズして、室温において更に1分間放置した。

【0048】

30

800.9gのアルミナゾル(80gの見かけのDISPERAL P3アルミナ固形分)を、水混合物中のシーブに加え、この混合物を5分間ホモジナイズし、30分間放置した。このアルミナゾル混合物中のHAMS-1Bシーブをミキサーに移し、攪拌しながら80mLの濃水酸化アンモニウムでゲル化した(ゲル化比=アルミナ固形分1あたり1ccの濃水酸化アンモニウム)。この混合物を5分間混合した後、ガラス皿に移した。混合物を329°F(165.0)において4時間乾燥し、4時間かけて900°F(482.2)に昇温し、次に900°F(482.2)において4時間か焼した。

【0049】

この触媒を触媒Aと名付けた。これは、20重量%のシーブ、及び80重量%のアルミナバインダーの見かけの全組成を有する。

40

水性媒体の酸濃度及びゲル化比を変化させた他は、触媒Aに関して上記に記載したようにして本発明の一般的な方法にしたがって他の触媒を調製した。これらの触媒をここでは触媒B~Hと示す。これらの触媒は全て、約20重量%のHAMS-1B-3、及び80重量%のアルミナバインダーの見かけの全組成を有する。これらは全て、アルミニウムアルコキッド中間体を経て製造されたDISPERAL P3アルミナ粉末から調製される。

【0050】

結果を下表にまとめる。

【0051】

【表 1】

表 1

触媒	酸濃度 (重量%)	ゲル化比	反応器流出流中の %pX/%XYL
従来技術X	不明	1	22.35
従来技術Y	不明	不明	23.00
A (第1実験)	0.6	1	22.92
A (第2実験)	0.6	1	22.93
B	0.6	0.75	23.18
C (第1実験)	0.6	2	22.98
C (第2実験)	0.6	2	22.95
D	0.3	0.75	22.66
E	1.2	0.75	22.21
F	0.3	1.5	21.97
G	1.2	1.5	21.40

この表における触媒に関する % p X / X Y L を、従来技術にしたがって調製された触媒によって達成された結果によって達成されたものと比較すると、幾つかの結論を行うことができる。本発明方法にしたがって調製された触媒は、Heardプロセスによって製造されたアルミナゾルを用いて従来技術にしたがって製造された触媒に匹敵するか又はそれよりも高い活性を有することができる。この実施例において示される触媒の中で、最も良好な結果は、0.6重量%の酢酸中に分散しているDISPERAL P3アルミナ及び0.75のゲル化比を用いて得られた。しかしながら、一定範囲の濃度の酢酸中、及び更には更なる酸を含まない水中に分散された場合、及び一定範囲のゲル化比を用いた場合に、DISPERAL P3アルミナによって良好な結果が得られた。

【0052】

実施例2：ハウ素含有モレキュラーシーブの活性化：

200.0gのDISPERAL P3アルミナを1800gの0.6重量%酢酸に加えることによって、本発明による触媒を調製した。40gのHAMS-1B-3シーブを120.0gのD&D水に加えた。1600gのこの混合物を6Lのフラスコに加えた。混合物を80に1時間加熱した。1時間後、加熱を停止し、120mLの濃水酸化アンモニウムを加えることによって混合物をゲル化した。ゲルは最初は濃厚化した、その後は薄化した。次に、ゲルを3つの部分に分けた。869.8gのゲルを329°F(165.0)において4時間乾燥し、4時間かけて900°F(482.2)に昇温し、次に900°F(482.2)において4時間か焼した。実施例1において用いたものと同じ供給材料を用いて、触媒を、T=602.1°F(316.7)、P=250psig、H₂/Hc=1.51、LWHSV=38.35において、キシレン異性体活性に関してスクリーニングした。反応器流出流は、運転1.6日目において、第2留分に関して22.12%のpX/(pX+mX+oX)を有していた。

【0053】

本発明は広範な有用性及び用途を受け入れることができることは、当業者によって容易に理解される。本明細書に記載したもの以外の本発明の多くの態様及び適用、並びに多く

の変更、修正、及び同等の配置は、本発明の本質又は範囲から逸脱することなく、本発明及び上記のその記載から明らかであるか、又はこれによって妥当に示唆されるであろう。

【 0 0 5 4 】

したがって、本明細書において具体的な態様に関連して本発明を詳細に記載したが、この開示は本発明の単なる例示及び例証であり、単に発明の完全で実施可能な開示を与える目的で行うものであることを理解すべきである。上記の開示は、本発明を限定するか、或いは任意のかかる他の態様、適用、変更、修正、及び同等の配置を他の形態で排除することは意図しておらず、又はそのように解釈されず、本発明は特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/020916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J29/86	B01J37/00
	B01J35/00	C07C5/27
		C07C15/08
		B01J37/04
		B01J37/08
		B01J21/04
ADD.		
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)		
B01J C07C		
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 practical, search terms used)		
EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 770 175 A (ZONES STACEY I [US]) 23 June 1998 (1998-06-23) abstract column 5, line 43 - line 47 column 5, line 57 - line 63 column 8, line 7 - line 14 column 16, line 39 - line 55 example 21	1-44
X	EP 0 251 564 A2 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 7 January 1988 (1988-01-07) abstract page 4, line 13 - line 46 page 6, line 12 - line 36 example 1	1-44
	----- -/--	
<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 :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 April 2012		17/04/2012
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 Omegna, Anna

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/020916

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 670 616 A (DE SIMONE RICHARD E [US] ET AL) 2 June 1987 (1987-06-02) abstract column 5, line 56 - column 6, line 1 examples 4-6 examples 10-17 column 9; tables</p> <p>-----</p>	1-44
X	<p>US 2004/225170 A1 (DALLORO LEONARDO [IT] ET AL) 11 November 2004 (2004-11-11) abstract paragraphs [0014] - [0016], [0023] - [0025], [0033] example 1</p> <p>-----</p>	1-44
X	<p>US 5 053 211 A (HADDAD MUIN S [US]) 1 October 1991 (1991-10-01) cited in the application abstract column 6, line 45 - line 60 column 7, line 1 - line 11 column 8, line 10 - line 20 examples</p> <p>-----</p>	1-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/020916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5770175	A	23-06-1998	US 5770175 A 23-06-1998
			US 5846400 A 08-12-1998
EP 0251564	A2	07-01-1988	CA 1291471 C 29-10-1991
			DE 3768155 D1 04-04-1991
			EP 0251564 A2 07-01-1988
			JP 2582261 B2 19-02-1997
			JP 63072350 A 02-04-1988
US 4670616	A	02-06-1987	NONE
US 2004225170	A1	11-11-2004	CN 1537837 A 20-10-2004
			EP 1452513 A2 01-09-2004
			JP 2004256543 A 16-09-2004
			US 2004225170 A1 11-11-2004
US 5053211	A	01-10-1991	NONE

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 C 15/08 (2006.01)		C 0 7 C 15/08		
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(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, MD, RU, T J, 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, R O, RS, 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, 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, H U, 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, 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, VN

(74) 代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72) 発明者 アメルセ, ジェフリー

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 5 6 3 , ネイパーヴィル, ウェスト・ワレンヴィル・ロード 1 5 0 , メール・コード 2 0 0 - 1 ダブリュー

F ターム (参考) 4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BA01C BA07A BA07B BA21C BA27C BA37
 BA38 BB04A BB04B BB04C BB12C BC01C BC16A BC16B BC16C BC59B
 BD03A BD03B BE08C CB41 CB42 CC04 CC07 CC14 DA06 EA01Y
 EC03X FA01 FB05 FB06 FB08 FB30 FC02 FC05 FC07 FC08
 FC10 ZA01A ZA01B ZA11A ZA12A ZA16A ZA43A ZA43B ZF02B
 4H006 AA02 AC27 BA09 BA30 BA31 BA33 BA62 BA71 BA81 BA85
 DA15
 4H039 CA11 CJ10