

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5442621号
(P5442621)

(45) 発行日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)

(24) 登録日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 29/82 (2006. 01)

B O 1 D 3/00 (2006. 01)

B O 1 D 1/00 (2006. 01)

C O 7 C 31/08 (2006. 01)

B O 1 D 61/36 (2006. 01)

C O 7 C 29/82

B O 1 D 3/00

B O 1 D 1/00

C O 7 C 31/08

B O 1 D 61/36

A

Z

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-528822 (P2010-528822)
 (86) (22) 出願日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)
 (65) 公表番号 特表2011-502960 (P2011-502960A)
 (43) 公表日 平成23年1月27日 (2011. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/N02008/000353
 (87) 国際公開番号 W02009/048335
 (87) 国際公開日 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)
 審査請求日 平成23年9月15日 (2011. 9. 15)
 (31) 優先権主張番号 20075207
 (32) 優先日 平成19年10月12日 (2007. 10. 12)
 (33) 優先権主張国 ノルウェー (N0)

(73) 特許権者 510101756
 エプコン・エナジー・アンド・プロセス・
 コントロール・アーエス
 EPCON ENERGY & PROC
 ESS CONTROL AS
 ノルウェー国、エン-7486 トロンハ
 イム
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100131808
 弁理士 柳橋 泰雄
 (72) 発明者 ハルヴォシェン、イエル
 ノルウェー国、エン-7500 ストジョ
 ルダル、ノテンイエト 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 主にエタノール及び水の混合物を脱水するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蒸発、蒸留、圧縮、熱交換及び蒸気透過又は分子篩を含む、主にエタノールと水との混合物を脱水するための方法であって、

主にエタノール及び水の供給流 (1) が、第 2 の部分供給流 (4) が蒸発器流入流として蒸発器ユニット (31) に向けられる一方で、還流として蒸留塔 (32) に向けられる第 1 の部分供給流 (3) に分かれ、蒸発器ユニットの上部を蒸発器流出流 (6) として離れる一方で、蒸留塔 (32) からの上部吐出流 (7) が戻されて過圧で蒸発器流出流 (6) と混合されて混合流 (8) となり、圧縮器ユニット (33) 内で、水分を多く含む透過物流 (14) と実質的に水分を含まないエタノールの形態の残余物流 (11) とに分かれる、脱水ユニット (34) に流入する混合圧縮流 (10) の形成下で圧縮され、

透過物流 (14) が、濃縮器 (39) 内で、真空ポンプ (43) によって明示される真空システムによって生成された低圧で、冷却されて濃縮された後、得られた透過物流 (15) がポンプ (42) によって、熱交換器 (36) によって熱エネルギーを供給される蒸留塔 (32) に供給される透過物流 (16) へと加圧され、水分を多く含む底吐出流 (18) と、エタノールを多く含む上部吐出流 (7) とに分かれる一方で、残余物流 (11) が、プロダクト流 (12) として排出される前に、蒸発器ユニット (31) の残余物熱交換器 (37) で熱源として用いられる方法。

【請求項 2】

供給流 (1) が分かれて、蒸留塔 (32) 及び蒸発器ユニット (31) に分配される前

に予熱される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

供給流 (1) が、熱交換器 (3 5) 内で、プロダクト流 (1 2) による熱交換で予熱される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

圧縮器ユニット (3 3) が、機械的な蒸気圧縮器である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

蒸発器ユニット (3 1) が、残余物熱交換器 (3 7) による残余物 (1 1) から供給されるエネルギーに加えて、熱交換器 (3 8) による外部熱エネルギー (2 2) を供給される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 6】

透過物流 (1 6) が、透過物流 (1 6) が蒸留供給流 (1 7) を形成する前に、蒸留塔 (3 2) からの底吐出流 (1 8) による熱交換によって、熱交換器 (4 0) で予熱される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

圧縮ユニット (3 3) からの圧縮混合プロセス流 (1 0) が、脱水ユニット (3 4) に流入する前に、直接的にあるいは間接的に冷却される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 7 0 % である、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 9】

供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 8 0 % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 0】

脱水ユニット (3 4) が分子篩である場合、供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 8 0 % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 1】

脱水ユニット (3 4) が分子篩である場合、供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 9 0 % である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 2】

30

制限された液体流が、蒸留塔 (3 2) に流入する蒸留供給 (1 6 又は 1 7) を介して、又は還流 (3) を介して、蒸発器ユニット (3 1) の液体溜めから蒸留塔 (3 2) に導かれる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

残余物流 (1 1) が、最大 2 % の水を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 4】

残余物流 (1 1) が、最大 0 . 3 % の水を含む、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

40

本発明は、請求項 1 の特徴部分によって定義されたような、主にエタノール及び水を含む混合物を脱水するための方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

工業的に、水及びエタノールは、これらの化合物のうちいずれか 1 つをさらに用いるためには最適ではない組み合わせで存在する。原料としてのエタノールは、複数のプロセスのための溶剤として好適である。一例として、水及びエタノールの組み合わせは、生物原料から作り出されるエネルギー源として、実質的に水を含まないエタノールを提供することを目的として有するプロセスにおいて、さまざまな比率で存在する。これに関連して、このエタノールは、一般的にバイオエタノールと呼ばれる。

50

【 0 0 0 3 】

従来の蒸留プロセスは、一般的に組成物の共沸点よりもいくらか高い含水量を有するエタノールの製造のために用いられる。エタノール/水組成物の含水量をさらに低減させて、エタノールの有用性及びその製品としての価値を高めるために、以下の項で記載されたような異なる方法が試みられてきた。

【 0 0 0 4 】

多成分系蒸留（共沸蒸留とも呼ばれる）は、これまで、そして現在もなおこの目的のために用いられている。比較的高エネルギーの消費及び化学製品の使用は、この技術の特性である。エネルギー回収、これにより包含されるプロセス蒸気の機械的再圧縮が含まれる、多成分蒸留のための既知のプロセス溶液がある。日本国特許第 5 9 1 9 6 8 3 3 号、仏国特許第 2 8 5 5 1 7 0 号及び日本国特許第 6 0 2 2 6 8 3 7 号に例が見られ、プロセス蒸気の再圧縮と組み合わせてカスケード状に稼働する蒸留塔を記載している。

10

【 0 0 0 5 】

別の方法は、いわゆる抽出蒸留である。この方法もまた、抽出工程用の化学製品の使用を含む。米国特許第 5 , 2 9 4 , 3 0 4 号及び日本国特許第 6 1 2 5 4 1 7 7 号には、そのようなプロセスが記載され、全エネルギーシステムにプロセス蒸気の再圧縮が含まれている。

【 0 0 0 6 】

他 2 つの技術は、分子篩及び蒸気透過であり、上流側蒸気は、蒸発器内で生成されるか、又は従来の蒸留プロセスから直接取り出される。そのような技術での吐出流は残余物（実質的に水を含まないエタノール）及び、一般的には濃縮された後蒸留塔内で回収されるより多くの又はより少ないエタノールを伴う、水を含有する透過物である。蒸発器による従来のプロセスは、透過物の蒸留工程での還流液の生成を含む、供給液の蒸発及び透過物のエタノール部分の回収のためにエネルギーを消費する。

20

【 0 0 0 7 】

米国特許第 2 0 0 7 0 0 0 7 6 9 号には、プロセス蒸気を再圧縮しない従来の分子篩プロセスが記載されている。分子篩と蒸気透過との間の主な違いは、分子篩では脱水工程自体はパッチ式で行われることであり、一般的に多くの分子篩タンクが相互交換され、稼働中ではないタンクが回収工程の影響を受けやすい原因となる。このように、プロセス上流及び下流は、継続的な方法で作用し、分子篩の脱水ユニットからの吐出流は、蒸気透過による残余物及び透過物のようなものである。

30

【 0 0 0 8 】

膜を通した液状の供給による膜分離、いわゆる浸透気化法もまた用いられる技術である。また、この技術により、吐出透過物流は蒸気の形態であるが、一方で残余物は液相である。エネルギー消費は、従来の蒸気透過と比較して比較的低いが、これは供給の残余物部分を蒸発させるためのエネルギー供給の必要がないためである。供給されたエネルギーは、代わりに透過物を蒸発させて、透過物のエタノール部分を回収するために用いられ、また透過物の蒸留工程に対する還流液の生成も含まれる。浸透気化法は、膜の寿命に関して頑強さに劣る技術であるが、これは膜が原材料にあり得る不純物にさらされるためである。浸透気化法を含む既知のプロセスがあり、そこにはプロセス蒸気の機械的な再加圧が含まれる。一例として、日本国特許第 6 3 0 5 9 3 0 8 号は、エタノールの浸透気化法のためのプロセスを記載している。膜からの透過物は、供給蒸気として蒸留工程に供給される前に、蒸気圧縮工程を介して流れる。このプロセス中のプロセス蒸気の圧縮は、結果として、透過物が蒸留塔内に蒸気として残るため、透過物からエタノールを回収するために必要であるエネルギー量を減少させる可能性がある。

40

【 0 0 0 9 】

透過物の再圧縮の別の例は、日本国特許第 5 1 3 7 9 6 9 号に記載されており、そこでは、エネルギーが要求される冷蔵ユニットによって作り出される冷却媒体を使用しなければならないことに代えて、蒸気状の透過物の圧力増大を用いて、有効な冷却水温度で濃縮する。

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、主にエタノール及び水の液体混合物から水を分離するための低エネルギーな方法を提供することである。

【0011】

さらなる目的は、工業的な条件下で、すなわち可能な限り高い稼働能力を有する、費用効率の高い本格的規模のプラントで、第1の目的を達成することを可能にすることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的は、請求項1によって定義された本発明の方法によって達成される。

【0013】

本発明の好ましい実施形態は、従属項によって開示される。

【0014】

主にエタノールと水との混合物を脱水するための方法は、蒸発、蒸留、圧縮、熱交換及び蒸気透過又は分子篩を含み、主に液相のエタノール及び水の供給は、別の部分供給流が蒸発器供給流として蒸発器に供給される一方で、還流として蒸留塔に充填される第1の部分供給流に分かれ、蒸発器の上部を蒸発器吐出流として離れる一方で、蒸留塔からの上部吐出流は戻されて、過圧で蒸発器吐出流と混合されて混合流となり、機械的圧縮器ユニット内で、水分を多く含む透過物流と、実質的に水分を含まない残余物流と、に分かれる脱水ユニットに流入する圧縮混合流に圧縮され、透過物流は、濃縮器内で、真空システムによって生成された低圧で実質的に濃縮された後、液体状で加圧されて、熱交換器を介して外部熱エネルギーを受ける蒸留塔に供給流として充填され、実質的に水である底吐出流と、エタノールを多く含む上部吐出流とに分かれる一方で、残余物流は、液体のプロダクト流として排出される前に、蒸発器ユニットの残余物熱交換器で熱源として用いられる。

【0015】

当業者においては、混合物が、エタノール及び水以外のより少ない量の成分、たとえば変性剤及び少量のフーゼル油ならびに高濃度のアルコールを含有することができ、通常は含有することが認識されよう。

【0016】

本発明によれば、外部エネルギーは、蒸留塔のみに強制的に供給される。このプロセスは、このエネルギーが、透過物のエタノール部分の回収に加えて、供給液の蒸発のために十分に用いられるように設計される。外部エネルギーを蒸発器にも供給する可能性は除外しないが、必須ではない。蒸気透過での脱水ユニットの駆動力は、残余物と透過物側との間の水蒸気圧の差であり、実際には、過度の圧力で供給蒸気を供給しながら、低圧で透過物を除去することによって達成される。

【0017】

以下に、本プロセスを、好ましい実施形態の形で、添付の図面を参照してより完全に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の好ましい実施形態のフロー図である。

【図2】本発明のより簡単な実施形態のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下の特定の図の形式での例示は、何も表示されていない場合、蒸気透過に基づく脱水ユニット34を含むプラントに関することを理解すべきである。プロセス流の相対量の表示はすべて、特に明記されない限り重量%である。

【0020】

図 1 は、供給されたエタノールを多く含む供給流 1 が、どのようにして熱交換器 3 5 内で予熱供給流 2 に予熱され、その後第 1 の部分供給流 3 と、熱交換器 4 1 内でさらに予熱される内部流 5 を有する第 2 の部分供給流 4 に分かれるかを示す。第 1 の部分供給流 3 は、蒸留塔 3 2 に充填され、ここで還流液として流入する一方で、第 2 の部分供給流 4 は蒸発器ユニット 3 1 に流入する。第 1 の部分供給流 3 は、通常は供給流 1 の 20 % 未満に相当する。蒸発器ユニット 3 1 からの蒸発器流出流 6 は、蒸留塔 3 2 からの吐出流 7 と結合する。供給流 1 は、一般的には 70 % 以上、より好ましくは 80 % 以上のエタノール濃度を有する。分子篩による脱水の場合、相当する数値は 80 % 以上、より好ましくは 90 % 以上である。

【0021】

プロセス流 6 及び 7 による混合流 8 は、圧縮機ユニット 3 3 に流入し、圧縮混合流 9 は、気体冷却器 4 1 に流入し、ここから、結果として冷却されたプロセス流 10 は、一般的には 2 ~ 8 bar a (蒸気透過が脱水のために用いられる場合、脱水方法に依存し、膜のタイプにもよる) の範囲の圧力を有しており、一般的には分子篩又は蒸気透過に基づく脱水ユニット 3 4 に流入する。実質的に水を含まない残余物流 1 1 及び水を多く含む透過物流 1 4 は、脱水ユニット 3 4 から排出される。残余物流 1 1 は、一般的には最大 2 % の水を有する。バイオエタノール用に、残余物内の水分含有量の要件は < 0.3 % であり、これは、本方法によって、脱水ユニット向けの通常プロセス条件下で得られる。圧縮機ユニット 3 3 は、エタノールを多く含む残余物流が、蒸発器ユニット 3 1 内で蒸発温度よりも高い温度であることを確実にし、プロセス流中の潜在エネルギーが、蒸発器ユニット 3 1 に接続された熱交換器 3 7 での熱交換によるプロセスで使用される。熱交換器 3 7 からの濃縮された残余物流 1 2 は、すでに説明されたように熱交換器 3 5 内の供給流 1 による熱交換で、エネルギーをさらに放出することができる。実質的に水を含まないエタノールの生成物流 1 3 は、熱交換器 3 5 を離れる。

【0022】

水を多く含む透過物流 1 4 は、一般的に 5 ~ 40 % のエタノールを含有し、濃縮器 3 9 内で、真空ポンプ 4 3 によって図示された真空システムによって生成された低い圧力 (0 ~ 1 bar a) で濃縮され、その後液体の透過物流 1 5 は、加圧透過物流 1 6 へと加圧されて、熱交換器 4 0 で予熱され、その後プロセス流 1 7 として、蒸留塔 3 2 に液体供給として充填される。蒸留塔 3 2 からの底吐出流 1 8 は、一般的に 99 % を上回る実質的に浄水の吐出流 1 9 としてプロセスを離れる前に、熱交換器 4 0 内の加圧透過物流 1 6 に対して熱を放出する。

【0023】

外部熱エネルギーは、より具体的には、蒸留塔 3 2 に関連する熱交換器 3 6 によって、蒸留塔 3 2 と接続するプロセスに供給される。さらなるエネルギーは、任意には、以下に述べられる熱交換器 3 8 によって、蒸留器ユニット 3 1 に関連して供給される。それぞれ熱交換器 3 6 及び熱交換器 3 8 内への熱媒体 2 0 及び 2 2 は、一般的には高温の液体又は蒸気である。

【0024】

蒸気透過に関する脱水ユニット 3 4 の寿命は、その供給蒸気に存在するいずれかの不純物に影響される。蒸留塔 3 2 内に、フーゼル油等の望ましくない揮発成分が堆積することを回避するために、塔からの側面出口 (図示せず) が設けられてもよい。望ましくない成分、たとえば塩が堆積することを回避するために、蒸発器ユニット 3 1 の液体溜めの他の固形物質及び高濃度の (高沸点の) アルコール、一般的には供給流 1 の 5 % 未満の微量の液体流 (図示せず) が、蒸発器ユニット 3 1 から、蒸留塔 3 2 への少量の供給又は還流として含まれるプロセス流 1 7 に、又は還流 3 に排出され、蒸留塔からは、望ましくない成分が底吐出流 1 8 とともに出るか、又はこれに代えて塔からの前述の側面出口を介して出る。本プロセスによって、上述の微量の液体流が、蒸留器ユニット 3 1 の液体溜めから蒸留塔 3 2 に取り出された場合、エネルギー消費は増大しない。

【0025】

図 2 は、本発明の、図 1 よりも簡易な実施形態を示す。差異は、図 2 で省略されているもの、すなわち通常は商用プラント内に存在するが、本発明の基本的な利点を達成するためには必須ではない熱交換器 35、38、40 及び 41 の説明によって、最も簡易に説明することができる。熱交換器（予熱器）35 及び 40 で回収されるエネルギーは、一例として、他の目的に用いられることができる。別の例では、供給流 1 は流入するときに既に高温であるため、プロセス流 12 は他の流れと、又は他の目的のために熱を交換する必要がある。

【0026】

図 2 及び図 1 のプロセス流を比較することによって、図 2 のプロセス流 12 が、図 1 のプロセス流 12 及び 13 の両方に相当し、図 2 のプロセス流 16 が図 1 のプロセス流 16 及び 17 の両方に相当し、図 2 のプロセス流 18 が図 1 のプロセス流 18 及び 19 の両方に相当することが観察されるはずである。

10

【0027】

図 1 に関して述べたように、供給流 1 は一般的に、分かれて蒸留塔 32 と蒸発器ユニット 31 との間で共有される前に予熱される。この予熱は、好ましくは図 1 の熱交換器 35 での、残余物流 12 との熱交換で生じる。

【0028】

さらに好ましくは、圧縮機ユニット 33 は、機械的な蒸気圧縮機である。これに代えて、圧縮機ユニットは、エゼクタに対する駆動蒸気として高圧のエタノール蒸気を用いる蒸気エゼクタによるプロセス蒸気の熱的な再圧縮に基づいてもよい。代替の方法は、より少ない程度のエネルギー回収を提供する。

20

【0029】

残余物からの潜在エネルギー（熱交換器 37 によって供給される）に加えて、外部エネルギーが蒸発器ユニット 31 にも供給されることが可能であり、また好ましいことが多い。この外部エネルギーは、熱媒体 22 を受け取る熱交換器 38 で供給されることができる。

【0030】

透過物流 14 は、蒸留塔 32 への流入（供給）流 17 の基盤を形成する。透過物流 14 は、熱交換器 39 及び冷却媒体 24 として図示されているように、まず冷却されて 1 つ以上の熱交換器内で低圧力で濃縮された後、ポンプ 42 で図示されているような 1 つ以上のポンプによって、加圧透過物流 16 へと加圧される。低圧（真空）は、水除去のための重要な駆動力であり、熱交換器 39 の排出側で真空ポンプ 43 で図示される真空システムによって達成される。さらに好ましくは、プロセスのエネルギー消費を最適化するために、蒸留塔 32 からの底吐出流 18 に対向する濃縮透過物流 16 は、結果として加熱透過物流 17 が蒸留塔 32 に流入する前に熱交換する。

30

【0031】

蒸発器ユニット 31 の下流で、蒸発器流出流 6 は、蒸留塔 32 からの上部吐出流 7 と混合され、混合流 8 は圧縮されて、これが圧縮混合流 10 の過熱につながる。この流れを、脱水ユニット 34 に流入する前に冷却することが好ましい場合がある。冷却は、たとえば熱交換器 41 内で、冷却媒体 5 によって行われてもよく、これがプロセスへの供給流の「支流」であることがあり、こうして正味の供給熱は、プロセス内の別の場所を用いて回収される。

40

【0032】

供給流 1 は、残余物流 12 からの顕熱によって予熱される。大半の供給は、蒸発器ユニット 31 で蒸発する。少量の供給は、蒸留塔 32 内で還流液 3 として用いられることによって蒸発する。供給流 1 の第 3 の小部分 5 は、蒸発器ユニット 31 に向けられる前に、熱交換器 41 でさらに予熱されることができる。これに代えて、プロセス流 5 は、圧縮された過熱気体流 9 に直接加えられることによって、圧縮機ユニット 33 内で蒸発する。

【0033】

エネルギー回収の大部分は、好適な圧縮機器内でのプロセス蒸気の機械的な再加圧によって達成される。圧縮機器の駆動エネルギーは、電気又は熱エネルギーにすることができる。熱

50

エネルギーが用いられる場合、用いられている機器から浪費されるエネルギーは、特許されたプロセスのためのエネルギー供給として、全体的に又は部分的に用いられてもよい。圧縮機器の電気モータに供給されたエネルギーのほとんど（およそ 90 ~ 95 %）は、全プロセスの有効エネルギーを成す。

【 0 0 3 4 】

計算例

従来の、M V R を用いず、内部で生成された還流液（*）による蒸気透過（**）：

- 供給濃度：水中のエタノール 85 %
- 製品容量：10,000 kg / h
- 全熱エネルギー消費：3200 kW
- 全電気エネルギー消費：25 kW

10

- 供給濃度：水中のエタノール 95 %
- 製品容量：10,000 kg / h
- 全熱エネルギー消費：2400 kW
- 全電気エネルギー消費：25 kW

【 0 0 3 5 】

蒸気透過（*）（**）の場合の本プロセス：

- 供給濃度：水中のエタノール 85 %
- 製品容量：10,000 kg / h
- 全熱エネルギー消費：1150 kW
- 全電気エネルギー消費：175 kW

20

- 供給濃度：水中のエタノール 95 %
- 製品容量：10,000 kg / h
- 全熱エネルギー消費：375 kW
- 全電気エネルギー消費：175 kW

【 0 0 3 6 】

供給におけるエタノール 85 % に対する減少エネルギー消費 = およそ 60 %

供給におけるエタノール 95 % に対する減少エネルギー消費 = およそ 80 %

30

【 0 0 3 7 】

（*）：熱損失、及び濃縮器への冷却媒体の製造のための冷蔵システムに供給されるあらゆるエネルギーを除く。

【 0 0 3 8 】

（**）：分子篩では、エネルギー消費の減少は、主に比較的エネルギーを要求する再生プロセスに起因して、蒸気透過のケースと比較して少ない。

FIG. 1

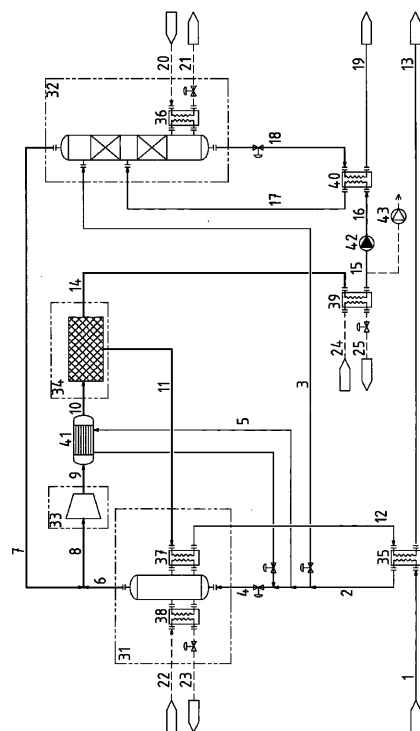
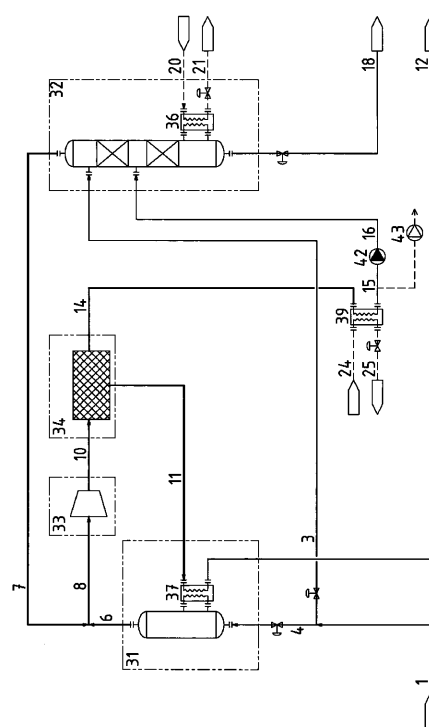


FIG. 2



フロントページの続き

- (72)発明者 エヴェンモ, ヒューティル
ノルウェー国、エン - 7 0 4 9 トロンハイム、オレ・ノーゴスヴェイ 2 4 セー
- (72)発明者 ゴタース, カール・イヴァル
ノルウェー国、エン - 7 0 2 0 トロンハイム、バックボラン 8

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 5 8 6 0 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 2 7 5 1 7 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 5 4 9 8 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 2 9 /
C 0 7 C 3 1 /
B 0 1 D 1 /
B 0 1 D 3 /
B 0 1 D 6 1 /