

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-192338

(P2012-192338A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O2C	4D002
BO1J 23/30 (2006.01)	BO1J 23/30 ZABA	4D048
BO1J 23/652 (2006.01)	BO1J 23/64 1O3Z	4G169
BO1J 23/78 (2006.01)	BO1J 23/78 A	
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 E	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-57914 (P2011-57914)
 (22) 出願日 平成23年3月16日 (2011.3.16)

(71) 出願人 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (72) 発明者 仁科 彰
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 森田 敦
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 桐敷 賢
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 森島 淳
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内

最終頁に続く

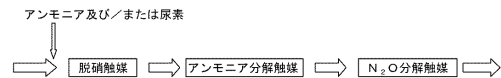
(54) 【発明の名称】 排ガス処理方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、排ガス中の窒素酸化物を高効率かつ高度に処理する方法であり、特にNO₂、NOを処理できる脱硝触媒を用いても残存するN₂Oを効率良く除去すること、通常の脱硝処理では余剰となるアンモニアの分解を目的とするものである。

【解決手段】本発明は、窒素酸化物を含む排ガスにアンモニア及び/または尿素を添加した後、脱硝触媒により処理し、次いでアンモニア分解触媒により処理し、更にN₂O分解触媒により処理することを特徴とする排ガス処理方法である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

窒素酸化物を含む排ガスにアンモニア及び/または尿素を添加し脱硝触媒により処理し、次いでアンモニア分解触媒により処理し、更に亜酸化窒素分解触媒により処理することを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項 2】

当該アンモニア及び/または尿素の添加量は当該排ガス中の一酸化窒素及び二酸化窒素を窒素に分解することができる当量に対して 1.0 ~ 2.0 倍であることを特徴とする請求項 1 記載の排ガス処理方法。

【請求項 3】

当該排ガス処理方法において、亜酸化窒素分解触媒入口の排ガス中に含まれる一酸化窒素及び二酸化窒素の合計の濃度が 0.001 容量% 以下である請求項 1 及び 2 記載の排ガス処理方法。

【請求項 4】

当該排ガス処理方法において、亜酸化窒素分解触媒入口の排ガス中に含まれるアンモニアの濃度が 0.001 容量% 以下である請求項 1 ~ 3 記載の排ガス処理方法。

【請求項 5】

当該亜酸化窒素分解触媒の活性成分が、コバルト、ニッケル及び鉄からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素またはその化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の排ガス処理方法。

【請求項 6】

当該亜酸化窒素分解触媒の助触媒成分が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の中から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素またはその化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の排ガス処理方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、窒素酸化物が含まれる排ガス処理に関するものであり、特に亜酸化窒素（以下「 N_2O 」という。）が含まれる排ガス処理に関する技術である。

【背景技術】**【0002】**

従来から排ガスに含まれる窒素酸化物の処理においては多く提案されている。しかしながら近年大気汚染や地球温暖化の防止を目的とし従来よりも高度の窒素酸化物の処理が望まれるようになった。窒素酸化物を処理する方法としては、窒素酸化物をアンモニアとともに脱硝触媒上で接触させて、窒素、水に分解する方法が提案されている（特許文献 1 参照）。しかし、この方法では一酸化窒素や二酸化窒素（以下、まとめて「 NO_x 」という。）は処理できるものの、 N_2O を処理するには適していない。一方で、 N_2O を効率的に除去する方法も提案されている（非特許文献 1 参照）が、この方法では、排ガス中に NO_x やアンモニアが共存していると、 N_2O 除去率が大幅に低下する事が問題となる。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開昭 54 - 1978857 号公報

【非特許文献】**【0004】**

【非特許文献 1】アプライド・キャタリシス B エンバイロメンタル 75 (2007) 167 - 174

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

10

20

30

40

50

本発明は、排ガスに含まれる窒素酸化物である二酸化窒素（以下 NO_2 ）、一酸化窒素（以下 NO ）、 N_2O を窒素、水及び酸素にまで分解する技術であり、特に N_2O を効率的に分解することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明にかかる課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、下記構成を見出し、発明を関係したものである。以下に発明は特定されるものである。

【0007】

窒素酸化物を含む排ガスにアンモニア及び/または尿素を添加し、 NO_x を脱硝触媒により処理し、次いでアンモニア分解触媒によりアンモニアを処理し、更に N_2O 分解触媒により N_2O を処理することを特徴とする排ガス処理方法である。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明を用いることで、通常の排ガス処理技術に比べ、排ガス中の窒素酸化物を高度に窒素、水に分解できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は本発明の処理方法を示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、窒素酸化物を含む排ガスにアンモニア及び/または尿素を添加し脱硝触媒により処理し、次いでアンモニア分解触媒により処理し、更に N_2O 分解触媒により処理することを特徴とする排ガス処理方法である。以下に本発明を具体的に説明する。

20

【0011】

本発明は、3段階の工程により構成され、第1工程は脱硝触媒を用いて NO_x を処理する工程であり、第2工程は工程1の下流側でアンモニア分解触媒によりアンモニアを処理する工程であり、第3工程は工程2の下流側で N_2O 分解触媒により N_2O を処理する工程である。

【0012】

（工程1）

本工程では排ガス中に含まれる NO_x を低減することを目的とする。 NO_x とは、 NO_2 、 NO である。排ガス中に含まれる当該 NO_x の量は、0.001～5%（容量基準、以下ガス体について同じ）、好ましくは0.005～2%である。なお本発明にかかる技術を実施するに差し支えない量であれば他に成分が含まれていても問題はない。排ガスに含まれる他の成分としては、排出されるガスにより異なるが酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水、二酸化硫黄、炭化水素、有機化合物、アンモニア、ダストなどがある。また当該成分の中で、還元作用を有する成分、例えば一酸化炭素、炭化水素、アンモニアなどの還元物質が含まれていることが好ましい。

30

【0013】

排ガスに添加するガスとしてはアンモニア、尿素を用いることができる。当該アンモニア及び/または尿素の添加量は、 NO_x を窒素と水に分解できる当量に対して1.0～2.0倍、好ましくは1.0～1.5倍、より好ましくは1.0～1.2倍が望ましい。アンモニア及び/または尿素の添加量が NO_x を窒素と水に分解できる当量に対して1.0倍未満だと NO_2 、 NO が残存してしまう。アンモニア及び/または尿素の添加量が NO_x を窒素と水に分解できる当量に対して2倍を超えると、工程2の後の排ガス中にアンモニアが残存してしまい、 N_2O 分解触媒の性能に悪影響を与えてしまう。なお NO_x を窒素と水に分解できる当量とは次のようになる。すなわち対象物質が NO の場合は、 NO 1モルに対してアンモニアは1モルであり、尿素は0.5モルとなる。また対象物質が NO_2 の場合は、 NO_2 1モルに対してアンモニアは2モルであり、尿素は1モルとなる。

40

【0014】

50

脱硝触媒はNO_xを効率よく処理できるものであれば良いが、具体的にはモリブデン、バナジウム、タングステン、ニッケル、コバルト、鉄を活性成分として含むものであり、好ましくはモリブデン、バナジウム、タングステンから選ばれる1種以上の元素またはその化合物を活性成分として含むものである。また、上記活性成分をチタン、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの酸化物や、これらの中から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物からなる基材に担持させて用いる事もできる。

【0015】

脱硝触媒の調製法としては各種金属塩を用いた一般的な調製方法を用いる事ができ、例えば、含浸法、共沈法、混練法、アルコキシド法などが用いられる。

【0016】

各触媒成分の出発原料としては、各元素の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩などが用いられる。具体的にはアンモニウム塩、シュウ酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物などが挙げられ、例えばチタン供給源としては、硫酸チタニル、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネートなどが用いられ、ケイ素供給源としてはシリカゾル、水ガラス、四塩化ケイ素などを用いる事ができる。またバナジウム源としては、メタタングステンバナジン酸アンモニウムなどが用いられ、タングステン源としてはメタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムなどが用いられ、モリブデン源としてはパラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸などが用いられる。

【0017】

脱硝触媒は、押し出し成形、打錠成形、転動造粒などにより、サドル状、ペレット、球体、八ニカム状に成形して用いることができる。またサドル状、ペレット、球体、八ニカム状の一般的な基材に脱硝触媒の成分を被覆して用いる事もできる。排ガスの圧力損失を少なくするには八ニカム状が好ましい。

【0018】

(工程2)

本工程では脱硝触媒の上流側で添加したアンモニア及び/または尿素から発生したアンモニアを分解する事を目的とする。また、排ガスに当初から含まれるアンモニアを分解対象とすることもできる。

【0019】

アンモニア分解触媒はアンモニアを窒素と水に分解することができるものであれば何れの組成であっても良いが、具体的には白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、銅、銀、コバルト、鉄、ニッケルから選ばれる1種以上の元素またはその化合物を活性成分として含むものであり、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、コバルトから選ばれる1種以上の元素またはその化合物を活性成分として含むものである。また、上記活性成分をチタン、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの酸化物や、これらの中から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物からなる基材に担持させて用いる事もできる。さらに、第2活性成分として、モリブデン、バナジウム、タングステン、ニッケル、コバルト、鉄から選ばれる1種以上の元素またはその化合物を含む事が好ましい。

【0020】

当該アンモニア分解触媒の形状は、粉体、粒体、サドル状、ペレット、球体、八ニカム状に成形して用いることができる他、球体、サドル状、八ニカム状の触媒用基材に当該アンモニア分解触媒を被覆して用いることができる。排ガスの圧力損失を少なくするには八ニカム状が好ましい。

【0021】

アンモニア分解触媒の調製法としては各種金属塩を用いた一般的な調製方法を用いる事ができ、例えば、含浸法、共沈法、混練法、アルコキシド法などが用いられる。

【0022】

各触媒成分の出発原料としては、各元素の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩などが用いられる。具体的にはアンモニウム塩、シュウ酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など

10

20

30

40

50

が挙げられる。例えば、チタン供給源としては、硫酸チタニル、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネートなどが用いられ、ケイ素供給源としてはシリカゾル、水ガラス、四塩化ケイ素などを用いる事ができる。また白金源としては、ヘキサクロロ白金酸六水和物、ジアンミンジニトロ白金硝酸溶液、ヘキサアンミン白金クロライド溶液、テトラアンミン白金クロライド、テトラアンミン白金水酸塩溶液などが用いられ、パラジウム源としては、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、ジアンミンジニトロパラジウム、テトラアンミンパラジウムクロライド、テトラアンミンパラジウム水酸塩溶液、酢酸パラジウムなどが用いられ、バナジウム源としては、メタタングステンバナジン酸アンモニウムなどが用いられ、タングステン源としてはメタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムなどが用いられ、モリブデン源としてはパラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸などが用いられる。

10

【0023】

アンモニア分解触媒は、押し出し成形、打錠成形、転動造粒などにより、サドル状、ペレット、球体、ハニカム状に成形して用いることができる。またサドル状、ペレット、球体、ハニカム状の一般的な基材にアンモニア分解触媒の成分を被覆して用いる事もできる。排ガスの圧力損失を少なくするにはハニカム状が好ましい。

【0024】

(工程3)

本工程では工程1、工程2で処理できなかった N_2O を分解処理する事を目的とする。

【0025】

N_2O 分解触媒は N_2O を効率よく処理できるものであれ良いが、具体的にはコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる1種以上の元素またはその化合物を活性成分として含むものであり、より好ましくはコバルト、ニッケルから選ばれる1種以上の元素またはその化合物を活性成分として含むものである。また上記の活性成分と共に助触媒成分を含んでいることが好ましい。助触媒成分としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の中から選ばれる少なくとも1種類以上の元素またはその化合物である。また、上記成分をチタン、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの酸化物や、これらの中から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物からなる基材に担持させて用いる事もできる。 N_2O 分解触媒の形状は、粉体、粒体、サドル状、ペレット、球体、ハニカム状に成形して用いることができる他、球体、サドル状、ハニカム状の触媒用基材に N_2O 分解触媒を被覆して用いることができる。排ガスの圧力損失を少なくするにはハニカム状が好ましい。

20

30

【0026】

当該 N_2O 分解触媒の調製法としては各種金属塩を用いた一般的な調製方法を用いる事ができ、例えば、含浸法、共沈法、混錬法、アルコキシド法などが用いられる。

【0027】

各触媒成分の出発原料としては、各元素の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩などが用いられる。具体的にはアンモニウム塩、シュウ酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物などが挙げられる。例えばコバルト供給源は酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト、水酸化コバルトなどが用いられる。 N_2O 分解触媒は、押し出し成形、打錠成形、転動造粒などにより、サドル状、ペレット、球体、ハニカム状に成形して用いることができる。またサドル状、ペレット、球体、ハニカム状の一般的な基材に N_2O 分解触媒の成分を被覆して用いる事もできる。排ガスの圧力損失を少なくするにはハニカム状が好ましい。

40

【0028】

排ガスの温度は、100～650、好ましくは200～600である。100未満であれば触媒の処理効率が低下し、650を超える場合には触媒の劣化が促進され好ましくはないからである。

【0029】

処理に際して空間速度は1,000～1,000,000 hr^{-1} 、好ましくは2,000～100,000 hr^{-1} である。

50

【0030】

当該 N_2O 分解触媒は、排ガス中に NO_x が共存すると性能が低下する事から、 N_2O 分解触媒入口の排ガスに含まれる NO_x の濃度は0.001%以下、好ましくは0.0005%以下、より好ましくは0.0001%である事が望ましい。そのため工程1での排ガスの温度は、100~650、好ましくは200~600であることが望ましい。100未満であれば触媒の処理効率が低下し、650を超える場合には触媒の劣化が促進され好ましくはないからである。また工程1の脱硝反応における空間速度は1,000~100,000 hr^{-1} 、好ましくは2,000~50,000 hr^{-1} 、より好ましくは3,000~20,000 hr^{-1} が望ましい。空間速度が100,000 hr^{-1} を超える場合には NO_x を0.001%以下まで除去するのが困難であり、空間速度が1,000 hr^{-1} 未満であれば触媒性能は大きく変わらないが装置が大きくなって非効率だからである。

10

【0031】

また当該 N_2O 分解触媒は排ガス中にアンモニアが共存すると性能が低下する事から、 N_2O 分解触媒入口の排ガスに含まれるアンモニアの濃度は0.001%以下、好ましくは0.0005%以下、より好ましくは0.0001%である事が望ましい。そのため工程2での排ガスの温度は、100~650、好ましくは200~600であることが望ましい。100未満であれば触媒の処理効率が低下し、650を超える場合には触媒の劣化が促進され好ましくはないからである。また工程2のアンモニア分解反応における空間速度は1,000~100,000 hr^{-1} 、好ましくは2,000~50,000 hr^{-1} 、より好ましくは3,000~20,000 hr^{-1} が望ましい。空間速度が100,000 hr^{-1} を超える場合にはアンモニアを0.001%以下まで除去するのが困難であり、空間速度が1,000 hr^{-1} 未満であれば触媒性能は大きく変わらないが装置が大きくなって非効率だからである。

20

【0032】

また排ガス中に NO_x 及びアンモニアが両方共存している場合は、どちらもそれぞれ濃度が0.001%以下、好ましくは0.0005%以下、より好ましくは0.0001%である事が望ましい。

【0033】

本発明に係る各触媒同士の容量は、排ガス中の被処理成分により左右されるものであるが、通常、脱硝触媒/アンモニア分解触媒の容量比は0.1~10が好ましい。アンモニア分解触媒/ N_2O 分解触媒との容量比は、0.1~10であることが好ましい。 N_2O 分解触媒/脱硝触媒の容量比は、0.1~10であることが好ましい。

30

【実施例】

【0034】

以下に実施例により発明を詳細に説明するが本発明の効果を奏するものであれば以下の実施例に限定されるものではない。以下、実施例及び比較例に使用する触媒、各ガスの濃度測定法について記載する。各ガスの測定は各触媒の作用を考慮し、 NO_x 及びアンモニアガスについては N_2O 分解触媒入口で測定し、 N_2O については N_2O 分解触媒の出口で測定した。

40

【0035】

- 脱硝触媒 -

< チタン-ケイ素複合酸化物粉体の調製 >

シリカゾル(SiO_2 として30質量%含有)16kgと25質量%アンモニア水270kgと水180Lを混合した液に、硫酸チタニルの硫酸溶液(TiO_2 として70g/L、硫酸濃度285g/L)500Lをよく攪拌しながら徐々に滴下し、沈澱を生成させた。このスラリーを熟成、ろ過、洗浄した後、150で10時間乾燥した。これを500で5時間焼成し、さらにハンマーミルを用いて粉碎し、チタン-ケイ素複合酸化物(以下ではTi-Si複合酸化物と記す)を得た。

【0036】

50

<バナジウムおよびタングステンの添加>

メタバナジン酸アンモニウム 2.0 kg、シュウ酸 2.6 kg、モノエタノールアミン 0.8 kg を水 3 L に混合・溶解させ、均一溶液を調製した。このバナジウム含有溶液とパラタングステン酸アンモニウムの 10 質量%メチルアミン水溶液 (WO_3 として 400 g/L) 2.8 L を成形助剤と適量の水とともに、先に調製した Ti-Si 複合酸化物粉体 20 kg に加え、ニーダーで混練した後、外形 80 mm 角、長さ 500 mm、目開き 2.9 mm、肉厚 0.4 mm のハニカム状に押し出し成形した。その後、80 で乾燥した後、450 で 3 時間焼成し、触媒 1 を得た。

【0037】

触媒 1 の組成は (Ti-Si 複合酸化物) : V_2O_5 : WO_3 = 88 : 7 : 5 (質量比) であった。

10

【0038】

- アンモニア分解触媒 -

<パラジウム・バナジウム・タングステン・チタン・ケイ素複合酸化物の調製>

先に調製した触媒 1 に硝酸パラジウム溶液を含浸し、80 で乾燥した後、400 で 2 時間焼成し、触媒 2 を得た。触媒 2 の組成は (Ti-Si 複合酸化物) : V_2O_5 : WO_3 : Pd = 87.6 : 7 : 5 : 0.4 (質量比) であった。

【0039】

- N_2O 分解触媒 -

<Co・Cs 酸化物の調製>

市販の炭酸コバルト (ナカライテスク社製) 25 g に硝酸セシウム 0.47 g を含む水溶液を加え、ホットスターラーで水分が十分に蒸発するまで 100 で 1 時間攪拌加熱した。120 で 2 時間乾燥した後、400 で 4 時間の焼成を行って触媒を得た (Cs/Co (モル比) = 0.01)。

20

【0040】

- アンモニア濃度の測定法 -

ガス中のアンモニア濃度は以下のように算出した。0.5 質量%のホウ酸溶液を含む吸収瓶に一定量のガスを通気させてガス中に含まれるアンモニアをホウ酸溶液に吸収させ、吸収操作後のアンモニアを含むホウ酸水溶液を純水にて所定量に調節した後、東ソー製陽イオンクロマトグラフにて液中のアンモニウムイオンを定量することでアンモニア濃度を測定した。

30

【0041】

- NO_x 濃度の測定法 -

ガス中の NO_x 濃度は日本サーモエレクトロン製 NO_x 計を用いて、化学発光法にて測定した。

【0042】

- N_2O 濃度の測定法 -

ガス中の N_2O 濃度はガスクロマトグラフ (島津製作所製、GC-8A、カラム: porapak Q) にて測定した。

【0043】

(実施例 1)

反応管には入口側より脱硝触媒、アンモニア分解触媒、 N_2O 分解触媒の順に充填した。反応ガスとして、 NO_x が 0.05% (500 ppm)、 N_2O が 0.03% (300 ppm)、 H_2O が 10%、 O_2 が 16%、アンモニア (還元剤) が 0.055% (550 ppm)、残りが N_2 であるものを用いた。常圧下、300 で反応ガスを触媒が充填された反応管に流通させて、評価試験を実施した。各反応における $SV (hr^{-1})$ は以下の通りである。脱硝反応は 5,000、アンモニア分解反応が 7,500、 N_2O 分解反応が 10,000 である。

40

【0044】

評価試験の結果、 N_2O 分解触媒入口の排ガス中に含まれる NO_x の濃度は 0.000

50

0.2 (0.2 ppm)、アンモニアの濃度は0.00066% (6.6 ppm)であった。またN₂O分解触媒出口後のN₂O濃度は0.00621% (62.1 ppm)であり、N₂O除去率は79.3%であった。

【0045】

(比較例1)

反応管には入口側より脱硝触媒、N₂O分解触媒の順に充填した。反応ガスとして、NO_xが0.05% (500 ppm)、N₂Oが0.03% (300 ppm)、H₂Oが10%、O₂が16%、アンモニア(還元剤)が0.055% (550 ppm)、残りがN₂であるものを用いた。常圧下、300 で反応ガスを触媒が充填された反応管に流通させて、評価試験を実施した。各反応におけるSV (hr⁻¹)は以下の通りである。脱硝反応は5,000、N₂O分解反応は10,000である。

10

【0046】

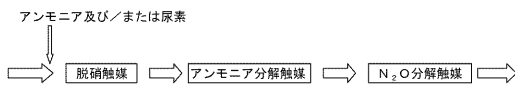
評価試験の結果、N₂O分解触媒入口の排ガス中に含まれるアンモニアの濃度は0.00321% (32.1 ppm)であった。またN₂O分解触媒出口後のN₂O濃度は0.0291% (29.1 ppm)であり、N₂O除去率は3.0%であった。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明は排ガスの処理に用いることができ、特に窒素酸化物を含む排ガス処理分野に用いることができる。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/56 (2006.01) B 0 1 D 53/34 1 2 9 B

Fターム(参考) 4D002 AA12 BA06 DA07 DA57 DA70 EA02 GA01 GB02 GB06 HA02
 4D048 AA06 AA07 AA08 AB01 AB02 AB03 AC03 AC04 BA06X BA07X
 BA14X BA23X BA27X BA31X BA37X CC32 CC36 CC44 CC46
 4G169 AA02 AA03 AA08 BA02B BA04B BA37 BB06B BB10B BB12B BC01A
 BC06A BC06B BC08A BC50B BC54B BC66A BC67A BC67B BC68A BC72B
 BD05B BE06B BE08B BE14B BE17B CA02 CA03 CA07 CA08 CA10
 CA11 CA13 DA05 EE05 EE08 FA01 FA02 FB08 FB30 FB78
 FB79 FC08