

(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2014-511258  
(P2014-511258A)

(43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B01J 37/00</b> (2006.01)	B01J 37/00	4G169
<b>B01J 37/08</b> (2006.01)	B01J 37/08	4H006
<b>B01J 35/10</b> (2006.01)	B01J 35/10	301G
<b>B01J 23/62</b> (2006.01)	B01J 35/10	301J
<b>C07C 5/333</b> (2006.01)	B01J 23/62	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-549929 (P2013-549929)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成24年1月23日 (2012.1.23)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月12日 (2013.9.12)	(72) 発明者	ハンネマン, シュテファン ドイツ、68165 マンハイム、シュヴ ェツィンガー シュトラーセ 56
(86) 國際出願番号	PCT/IB2012/050302		
(87) 國際公開番号	W02012/101566		
(87) 國際公開日	平成24年8月2日 (2012.8.2)		
(31) 優先権主張番号	11151937.7		
(32) 優先日	平成23年1月25日 (2011.1.25)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】自熱式のプロパンの脱水素用であつて、噴霧火炎合成により得られる触媒

## (57) 【要約】

ランタン及びセシウムから選択されて白金、スズ、及び一種以上の他の要素を、二酸化ジルコニウム及び任意に酸化シリコンを含む担体上に含む触媒粒子の製造方法であつて、

(i) ランタン及びセシウムから選択されて白金、スズ、及び一種以上の他の要素の前駆体化合物、並びに二酸化ジルコニウムの前駆体化合物を調製する工程、

(i i) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

(i i i) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

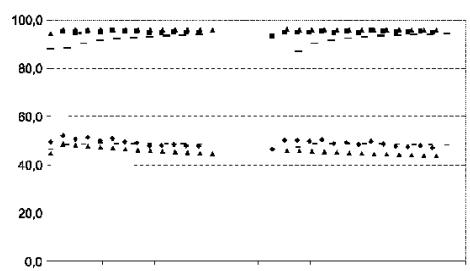
(i v) 热分解を実行する工程、及び

(v) 热分解ガスから生成される粒子を分離する工程

、

を含む製造方法。

Figur 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を、二酸化ジルコニウム及び任意に酸化ケイ素を含む担体上に含む触媒粒子の製造方法であって、

(i) 白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を含む前駆体、並びに二酸化ジルコニウムの前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、

(i i) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

(i i i) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

(i v) 熱分解を実行する工程、及び

(v) 熱分解ガスから生成される粒子を分離する工程、

を含む製造方法。

10

**【請求項 2】**

さらに、前駆体化合物が、二酸化ケイ素の前駆体化合物を含む請求項 1 に記載の製造方法。

**【請求項 3】**

熱分解領域が、火炎により加熱される請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

**【請求項 4】**

生成される触媒粒子が、0.05 ~ 1 質量%、及び 0.05 ~ 2 質量% の Sn を含む請求項 1 に記載の製造方法。

**【請求項 5】**

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸ジルコニウム (IV) を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

20

**【請求項 6】**

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸ランタン (III) 及び / 又は酢酸セシウムを含む請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 7】**

前駆体化合物が、ヘキサメチルジシロキサンを含む請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 8】**

前駆体化合物が、2-エチルヘキサン酸スズを含む請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法。

30

**【請求項 9】**

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸白金を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 10】**

前駆体化合物が、ジルコニウム (IV) プロポキシレートを含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 11】**

前駆体化合物が、2-エチルヘキサン酸ランタン (III) を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

40

**【請求項 12】**

—以上の前駆体化合物を、酢酸、エタノール、及び水の混合物に溶解させる請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 13】**

—以上の前駆体化合物を、キシレンに溶解させる請求項 7 ~ 11 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 14】**

熱分解を、900 ~ 1500 で実行する請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 15】**

50

請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の製造方法により得られる触媒粒子。

【請求項 16】

36 ~ 70 m<sup>2</sup> / g の比表面積を有する請求項 15 に記載の触媒粒子。

【請求項 17】

担体の質量に対して、担体としての 30 ~ 99.5 質量% の ZrO<sub>2</sub>、0.5 ~ 25 質量% の SiO<sub>2</sub>、並びに 0.1 ~ 1 質量% の Pt、0.1 ~ 10 質量% の Sn、La、及び / 又は Cs を含み、

少なくとも Sn、及び少なくとも La 又は Cs が含まれる請求項 15 又は 16 に記載の触媒粒子。

【請求項 18】

請求項 15 ~ 17 の何れか 1 項に記載の触媒粒子を、脱水素化触媒として使用する方法。

【請求項 19】

プロパンからプロペンへの脱水素化、又はブタンからブテンへの脱水素化用に触媒粒子を用いる請求項 18 の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒粒子、その製造方法、及び脱水素触媒として該触媒粒子を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

含浸法又は噴霧乾燥によって脱水素化触媒を製造することは公知である。これらの方法では、触媒活性金属が含浸法により酸化物担体又はケイ酸担体上に施されるか、或いは触媒が、共沈酸化物前駆体の噴霧乾燥させることによって製造される。

【0003】

特許文献 1 (DE-A 196 54 391) には、実質的に单斜晶の ZrO<sub>2</sub> に Pt (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及び Sn (OAc)<sub>2</sub> の溶液を含浸させることにより、又は ZrO<sub>2</sub> に第 1 の Pt (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の溶液を含浸させ、その後、第 2 の La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の溶液を含浸させることにより、脱水素触媒を製造する方法が記載されている。含浸された担体は乾燥され、次いで焼成される。このようにして得られた触媒は、プロパンをプロペンに脱水素化するための脱水素化触媒として使用される。

【0004】

噴霧火炎熱分解によって金属触媒を製造する公知の方法が、Pissduangnawakijらによる「Applied Catalysis A: General 370 1-6, 2009」に記載されている。当該文献において、キシレン中に担体としての、白金及びスズの前駆体化合物、並びに酸化アルミニウムの前駆体化合物を含有する溶液をエアロゾルに変換し、これを、熱分解反応器内において前駆体化合物の分解温度より高い温度で、不活性キャリアガス中処理し、その後、生成された金属微粒子をキャリアガスから分離する。

【0005】

湿式化学製剤による貴金属粉末触媒の公知の合成法は時間がかかり、高価である。

【0006】

従って、脱水素化触媒を製造するための方法は、時間及び費用の観点からの改良が依然として必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】DE-A 196 54 391

【非特許文献】

10

20

30

40

50

## 【0008】

【非特許文献1】 Applied Catalysis A: General 370  
1 - 6, 2009

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明が解決しようとする課題は、費用及び時間の削減された脱水素化触媒の製造方法を提供することである。ここで、得られた脱水素化触媒は、含浸法や噴霧乾燥による従来の触媒と比較して、活性及び選択性の点で同等であるべきである。

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0010】

上記課題は、白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を、二酸化ジルコニウムを含む担体上に含む触媒粒子の製造方法であって、

(i) 白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を含む前駆体、並びに二酸化ジルコニウムの前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、

(ii) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

(iii) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

(iv) 热分解を実行する工程、及び

(v) 热分解ガスから生成される粒子を分離する工程、

を含む製造方法により解決される。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

金属化合物、及び酸化物を生成する前駆体化合物は、エアロゾルとして熱分解領域に供給される。熱分解領域に供給されるエアロゾルは、全ての金属化合物及び酸化物を生成する前駆体化合物を含有するただ一種の溶液の噴霧によって得られることが好ましい。このようにして、生成された粒子の組成が常に均一且つ一定となる。エアロゾルに変換すべき溶液の調製の際ににおいて、個々の成分は、溶液中に含まれる酸化物を生成する前駆体及び貴金属化合物が、溶液の噴霧に至るまでに相互に並んで均一に溶解されるように選択される。また、酸化物を生成する前駆体を含むもの、一方で、活性又は促進性の金属化合物を含むものとして数種類の溶液を用いるようにしても良い。溶液は、極性溶媒及び非極性溶媒であっても良く、またはこれらの混合物であっても良い。

30

## 【0012】

熱分解領域において、貴金属化合物から貴金属への分解、及び酸化物前駆体の分解及び/又は酸化が、酸化物を生成しつつ実行される。また、一部の貴金属は気化し、その後、すでに生成された担体粒子上における冷却領域に再析出する。熱分解により、一般に、球状粒子の比表面積の変化をもたらす。

## 【0013】

熱分解領域内の温度は、通常、500～2000 の間の酸化物を生成するための十分な温度であって、貴金属化合物の分解温度を超える。

## 【0014】

40

熱分解反応器を、例えば電気炉を用いて、外部から間接的に加熱しても良い。間接的な加熱において要求される外部から内部への温度勾配により、炉は熱分解に必要な温度よりもはるかに高温となるはずである。間接的な加熱は、熱的に安定な炉材と高価なリアクタの構成を必要とするが、必要なガスの総量は炎式炉の場合よりも小さい。

## 【0015】

好ましい実施の形態では、熱分解領域は、火炎によって加熱される（火炎噴霧熱分解）。そして、熱分解領域は、点火装置を備える。好ましくは水素、メタン、エチレンが使用されるが、直接加熱するために通常の可燃性ガスが使用される。ガスの総量に対する可燃性ガス量の比率を調節し、必要に応じて、熱分解領域の温度を調整することができる。ガスの総量を低量に保ちつつもできるだけ高い温度を実現するために、可燃性ガスの燃焼用

50

$O_2$  源として空気の代わりに純水な酸素を熱分解領域に供給することができる。また。ガスの総量には、エアロゾル用のキャリアガス及びエアロゾルの気化した溶媒分が含まれる。熱分解領域に供給されるエアロゾルは、好ましくは、火炎に直接供給される。一般に空気はエアロゾル用のキャリアガスとして好ましいが、窒素、 $CO_2$ 、 $O_2$ 、又は水素、メタン、エチレン、プロパン若しくはブタン等の可燃性ガスを使用することも可能である。

## 【0016】

本発明に係る方法の他の実施の形態では、熱分解領域が放電プラズマ又は誘導プラズマによって加熱される。この実施の形態では、触媒活性貴金属粒子が担体粒子の表面に施され、そこにしっかりと固定されている。

## 【0017】

火炎噴霧熱分解装置は、一般に、噴霧されるべき液体用の貯蔵容器、キャリアガス、可燃性ガス、及び酸素含有ガス用の供給管、中央エアロゾルノズル、並びにこの周囲に配置された環状バーナー、並びにフィルターエレメント、固体放出装置、及び排気ガス用の出口を有する気相固相分離器を含む。粒子は、クエンチガス、例えば窒素又は空気を用いて冷却される。

## 【0018】

熱分解領域は、好ましくは、エアロゾルを熱分解反応器に投入する前にエアロゾルに対して予め乾燥を行うためのいわゆる予備乾燥手段を有する。予備乾燥手段は、例えば、熱分解領域の周囲に集合して配置される熱流管である。

## 【0019】

予備乾燥が実行されない場合、比較的広い粒径分布の生成物を生じる危険性があるが、過度に微細な粒子であることがより好ましい。予備乾燥の温度は、溶解した前駆体の性質及びその含有率に依存する。予備乾燥の温度は、通常、溶媒の沸点を超えるものであり、250 以下である。溶媒として水を用いる場合、予備乾燥における温度は、好ましくは 120 ~ 250 の間であり、より好ましくは 150 ~ 200 の間である。予備乾燥したエアロゾルは、ラインを介して熱分解反応器に供給され、その後、出口ノズルを介して反応器に導入される。

## 【0020】

温度状態を調製するために、燃焼空間（好ましくは管状である）は断熱される。

## 【0021】

熱分解生成物として、熱分解ガスが得られる。この熱分解ガスは、比表面積が変化している球状粒子を含む。得られた顔料粒子のサイズ分布は、実質的には熱分解領域に供給されるエアロゾルの液滴分布及び使用される溶液の濃度から直接的に生じるものである。

## 【0022】

熱分解ガスから粒子を分離する前に、粒子が共に焼結されることを防止するために熱分解ガスが冷却される。従って、熱分解領域は、熱分解反応器の燃焼空間に隣接する冷却領域を有することが好ましい。使用されるフィルターエレメントに応じて、その中に含まれる熱分解ガス及び触媒粒子を 100 ~ 500 の温度まで冷却することが、一般的に要求される。約 100 ~ 150 まで冷却することが好ましい。熱分解ガスは熱分解領域を出た後、触媒粒子を含有し部分的に冷却される熱分解ガスが、熱分解ガスから粒子を分離するための装置（フィルターエレメントを有する）に導入される。冷却のために、クエンチガスは、例えば窒素、空気、又は水を含む空気が供給される。

## 【0023】

好適な二酸化ジルコニウムの前駆体化合物は、アルコレート、例えば、ジルコニウム (IV) エタノレート、ジルコニウム (IV) n - プロパノレート、ジルコニウム (IV) イソプロパノレート、ジルコニウム (IV) n - ブタノレート、及びジルコニウム (IV) t e r t - ブタノレートである。本発明の方法において好ましい実施の形態においては、好ましくは n - プロパノールにおける溶液としてのジルコニウム (IV) プロパノレートが、 $ZrO_2$  前駆体化合物として使用される。

## 【0024】

10

20

30

40

50

他の好適な二酸化ジルコニウムの前駆体化合物は、カルボン酸塩、例えば、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、シウ酸ジルコニウム、オクタン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、及びステアリン酸ネオデカノエートジルコニウム等である。

## 【0025】

一つの実施の形態では、前駆体化合物は、さらに二酸化ケイ素の前駆体化合物を含む。二酸化ケイ素の可能な前駆体は、オルガノシラン、及び低級アルコール又は低級カルボン酸との $\text{SiCl}_4$ の反応生成物である。また、上記オルガノシラン及び/又は $\text{Si-O-Si}$ 単位を有するシラノールの縮合物を使用することも可能である。シロキサンが好ましく用いられる。更に、 $\text{SiO}_2$ を用いることも可能である。本発明の方法における好ましい実施の形態では、前駆体化合物は、シリカを生成する前駆体化合物としてヘキサメチルジシロキサンを含む。

10

## 【0026】

担体として、二酸化ジルコニウム及び場合による存在する二酸化ケイ素の他に、本発明に係る触媒粒子が白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を含む。

## 【0027】

本発明の好ましい一つの実施の形態では、Pt量は0.05~1質量%であり、Sn量は0.05~2質量%である。

20

## 【0028】

ランタン及びセシウム用の好ましい前駆体化合物は、それぞれ、例えばジルコニウムに関連した上述のカルボン酸塩に対応する、カルボン酸塩及び硝酸塩である。本発明に係る方法の好ましい一つの実施の形態では、前駆体化合物は、2-アセチルアセトン酸ランタン(III)及び/又は酢酸セシウムを含む。

## 【0029】

さらに、本発明による方法の好ましい実施の形態においては、前駆体化合物は、2-エチルヘキサン酸ランタン(III)を含む。

## 【0030】

スズのための好ましい前駆体化合物は、例えばジルコニウムに関連した上述のカルボン酸塩に対するカルボン酸塩及び硝酸塩である。本発明に係る方法のさらに好ましい実施の形態においては、前駆体化合物は、2-エチルヘキサン酸スズを含む。

30

## 【0031】

白金用の前駆体のための好ましい化合物は、カルボン酸塩及び硝酸塩、例えばジルコニウムに関連した上述のカルボン酸塩に対するカルボン酸塩及び硝酸塩、並びに白金酸アンモニウムである。本発明に係る方法の好ましい実施の形態では、前駆体化合物は、アセチルアセトン酸白金を含む。

## 【0032】

極性及び非極性の双方の溶媒混合物を、エアロゾル生成に必要な溶液の製造に用いることができる。

## 【0033】

好ましい極性溶媒は、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソ-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、n-プロパン、n-ブタノン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ カルボン酸、酢酸エチル、及びこれらの混合物である。

40

## 【0034】

本発明に係る方法の一つの好ましい実施の形態においては、一種以上の前駆体化合物、好ましくは全ての前駆体化合物を、酢酸、エタノール、及び水の混合物に溶解させる。この混合物は、好ましくは30~75質量%の酢酸、30~75質量%のエタノール、及び0~20重量%の水を含む。特に、アセチルアセトン酸ジルコニウム(IV)白金、2-エチルヘキサン酸ヘキサメチルジシロキサンスズ、アセチルアセトン酸白金、アセチル

50

アセトン酸ランタン(II)、及び酢酸セシウムが、酢酸、エタノール、及び水との混合物に溶解される。

【0035】

好ましい非極性溶媒は、トルエン、キシレン、n-ヘプタン、n-ペンタン、オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチル、エチル若しくは酢酸ブチル、又はこれらの混合物である。5~15個の炭素原子を有する炭化水素又はこれらの混合物も好適である。キシレンが特に好ましい。

【0036】

特に、Zr(IV)プロピレート、2-エチルヘキサン酸ヘキサメチルジシロキサンスズ、アセチルアセトン酸白金、及びアセチルアセトン酸ランタン(III)をキシレンに溶解させる。

【0037】

また、本発明は、本発明に係る方法によって得られる担体と触媒粒子に関するものである。これらは、好ましくは20~70m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。

【0038】

好ましい実施の形態では、触媒粒子は以下の組成比、すなわち担体の質量に対して、担体としての30~99.5質量%のZrO<sub>2</sub>及び0.5~25質量%のSiO<sub>2</sub>、並びに0.1~1質量%のPt、0.1~10質量%のSn、La、及び/又はCsである。なお、少なくともSn、及び少なくともLa又はCsは含まれる。

【0039】

さらに、本発明は、水素化触媒又は脱水素化触媒としての触媒粒子の使用に関する。例えば、ブタン及びプロパン等のアルカン、またエチルベンゼンが、脱水素化されることが好ましい。

【0040】

プロパンからプロペンへの脱水素化用に、本発明に係る触媒を使用することが特に好ましい。

【0041】

本発明は以下の実施例により、より詳細に説明される。

【実施例】

【0042】

使用される化学物質

アセチルアセトン酸ジルコニウム: Zr(acac)<sub>2</sub> (98%)

ジルコニウム(IV)プロポキシド: Zr(OR)<sub>4</sub> (1-プロパノール中70%)

ヘキサメチルジシロキサン(/HMDSO) (98%)

2-エチルヘキサン酸スズ(II) (約95%)

アセチルアセトン酸白金(II) (98%)

2-エチルヘキサン酸ランタン(III) (10% w/v)

アセチルアセトン酸ランタン(III) (99.99%)

酢酸セシウム (99.99%)

酢酸 (100%) とエタノール (96%) と水 (脱イオン) の混合物

キシレン (BASF社製、異性体の混合物)

前駆体化合物の溶液の調製

溶媒は、質量比H<sub>2</sub>OAc:EtOH: / H<sub>2</sub>O = 4.6:4.6:1である。酢酸エタノール混合物を新たに調製した。Sn、Cs、La、Si、Pt、及びZr用の前駆体化合物をこの混合物に溶解した。

【0043】

実施例1、2、3、9及び10における前駆体化合物の極性溶液の組成を表1に示す。

【0044】

表1: 極性混合物の前駆体化合物の溶液の組成 (EtO/H: / H<sub>2</sub>OAc: / H<sub>2</sub>O)

【0045】

10

20

30

40

50

## 【表1】

[g]	物質	純度 [wt. %]
99.52	アセチルアセトン酸ジルコニウム(IV)	98
1.77	ヘキサメチレンジシロキサン	99
0.93	2-エチルヘキサン酸スズ	95
0.27	アセチルアセトン酸白金	98
2.45	アセチルアセトン酸ランタン(III)	99.9
0.38	酢酸セシウム	99.99

## 【0046】

実施例4の前駆体化合物の溶液を調製するために、以下の物質をキシレンに溶解した。  
その組成を表2に示す。

10

## 【0047】

表2：非極性の混合物（キシレン）の前駆体化合物の溶液の組成

## 【0048】

## 【表2】

[g]	物質	純度 [wt. %]
374.4	n-プロパノール中のプロピル酸Zr(IV)	70
10.11	ヘキサメチレンジシロキサン	99
5.32	2-エチルヘキサン酸スズ	95
1.52	アセチルアセトン酸白金	98
103.47	2-エチルヘキサン酸ランタン(III)	10

20

## 【0049】

実施例5、6、及び8の前駆体化合物の溶液を調製する場合、さらに2.14gの酢酸セシウムを同様に使用した。

30

## 【0050】

## (実施例1～10)

火炎噴霧熱分解による触媒粒子の製造

前駆体化合物を含有する溶液を、2成分ノズルを介してピストンポンプを用い供給し、  
対応する量の空気を噴霧化した。対応する温度に到達させるために、エチレン空気混合物  
から、ノズルの周囲に配置された環状バーナーを介して与えられるサポートの炎を使用  
した。圧力降下が、1.1バールで一定に維持された。

## 【0051】

火炎合成条件を表3に示す。

表3：火炎噴霧熱分解触媒の製造に関する実験パラメータ

## 【0052】

【表3】

実施例	溶媒	$c_{2r}$ [mol/kg 溶液]	前駆体化合物の流速 [l/h]	全ガス流 [l/h]	放出ガス流 [l/h]	エチレン [l/h]	GLMR <sup>1</sup>
1	HOAc, EtOH, H <sub>2</sub> O	0.5	500	3500	1200	40	3
2	HOAc, EtOH, H <sub>2</sub> O	0.5	510	3500	1200	20-40	3
3	HOAc, EtOH, H <sub>2</sub> O	0.2	515	3500	1200	10-50	3
4*	キシレン	1	280	3500	1200	0	5
5	キシレン	1	290	3500	1200	0	5
6	キシレン	1	310	3500	1200	0	4
7**	キシレン	1	310	3500	1200	0	4
8	キシレン	1	255	3500	1200	20-40	5
9	HOAc, H <sub>2</sub> O	0.2	520	3500	1200	130-120	3
10	HOAc, H <sub>2</sub> O	0.25	385	4140	1740	190-230	5

10

20

30

40

## 【0053】

セシウム前駆体化合物を含まない溶液

\*\* S i 及び Z r 前駆体のみが存在

<sup>1</sup> GLMR = 液体に対するガスの質量比。

## 【0054】

50

バグハウスフィルタを粒子の分離のために使用した。これらのフィルタはフィルターバッグに5バールのサージ圧の窒素を施して洗浄することができる。粒子特性を、X線回折(XRD)及びBET測定によって実行し、元素分析も同様に実行した。前駆体化合物3及び4の溶液を用いて生成された触媒粒子の結晶子サイズは、表4に記載されている。

表4：ジルコニアの特性評価のためのX線粉末回折法

【0055】

【表4】

使用される前駆体化合物	正方晶ZrO <sub>2</sub> [%]	単斜晶ZrO <sub>2</sub> [%]	結晶サイズ、正方晶 [nm]	結晶サイズ、正方晶 [nm]	平均結晶サイズ [nm]
3	82	18	19	13	18
4	90	10	28	9	26

【0056】

上述の設定された条件の前駆体化合物を含む上述の溶液を用いた触媒の合成により、36~70m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する粒子を製造した(表5参照)。

【0057】

さらなる実験において、BET表面積を燃焼室の温度の関数として調査した。この調査には、それらの溶媒(酢酸とキシレン)の観点から、前駆体化合物を含む溶液の比較が含まれる。酢酸混合物の場合には、見かけ上は明確な傾向は認められなかった。

【0058】

キシレンの混合物は、温度の上昇に伴うBET比表面積の増加を示し、このことにより、より短い滞留時間を実現し、粒子の成長が制限される。

【0059】

(実施例11~17)

#### 触媒の測定

プロパン脱水素を約600で実行した(20m<sup>1</sup>の触媒体積流量、質量については表5を参照)。: 21N1/hの全ガス量(内部標準として、20N1/hのプロパン、1N1/hの窒素)、5g/hの水を用いた。再生を次のように400で:2時間で21N1/h N<sub>2</sub> + 4N1/hの空気; 2時間で25N1/hの空気; 1時間で25N1/hの水素:で実行した。

後続の噴霧乾燥を用いて水熱合成(ZrO<sub>2</sub>)で得られた参考触媒の担体は、95%のZrO<sub>2</sub>及び5%のSiO<sub>2</sub>から構成されている。活性/促進金属は、0.5%のPt、1%のSn、3%のLa、0.5%のCs、及び0.2%のKであり、これはEP1074301に従い、化学的湿式含浸をすることによって担体に塗布した(実施例4)。

【0060】

変換において、長期安定性及びプロパン生成の選択性を、触媒試験で調査した。結果を表5に示す。活性及び選択性は、最適な動作状態に関係する。

表5：自熱式のプロパンの脱水素中の火炎合成触媒粒子から得られた触媒の結果

【0061】

10

20

30

40

【表5】

実施例	触媒質量/g	実施例で使用される触媒	BET		活性	選択性
			[m <sup>2</sup> /g]	%		
11	15.24	1	66	17	83	
12	16.22	2	50	38	94	
13	16.41	3	51	47	96	
14	22.26	4	36	46	95	
15	16.9	5	59	35	94	
16	17.75	6	52	31	92	
17	16.8	7	23	48	95	

10

20

30

40

50

## 【0062】

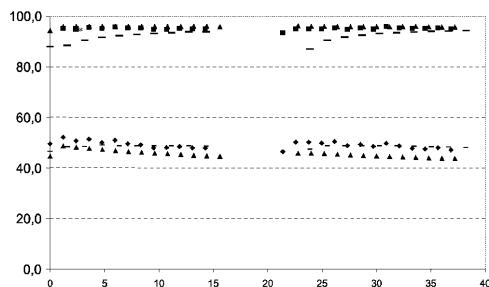
図1は、自熱式のプロパンからプロペンへの脱水素における火炎合成触媒（実施例13、実施例17）と参照触媒（-）の活性及び選択性を示す。触媒（-）の場合、担体のみが熱分解により生成され、次に、その担体に対して参照触媒として化学湿式含浸を行った。時間を時間（/h）単位で横軸にプロットし、変換率（40～50%）及び選択性（>80%）を縦軸にプロットした。

## 【0063】

3つの触媒は相当の性能を有することが分かった。参照触媒は初期選択性が低かった。しかし、数週間の試験サイクルを経ると、本発明に係る触媒と同等となった。したがって、火炎合成による触媒は、従来の湿式化学プロセスによって生成された時間の経った触媒のように振る舞った。

## 【図 1】

Figur 1



## 【手続補正書】

【提出日】平成24年11月21日(2012.11.21)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を、二酸化ジルコニウム及び任意に酸化ケイ素を含む担体上に含む触媒粒子の製造方法であって、

(i) 白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素を含む前駆体、並びに二酸化ジルコニウムの前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、

(i i) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

(i i i) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

(i v) 熱分解を実行する工程、及び

(v) 熱分解ガスから生成される粒子を分離する工程、

を含む製造方法。

## 【請求項2】

さらに、前駆体化合物が、二酸化ケイ素の前駆体化合物を含む請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項3】

熱分解領域が、火炎により加熱される請求項1又は2に記載の製造方法。

## 【請求項4】

生成される触媒粒子が、0.05～1質量%のPt、及び0.05～2質量%のSnを

含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸ジルコニウム (IV) を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸ランタン (III) 及び / 又は酢酸セシウムを含む請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前駆体化合物が、ヘキサメチルジシロキサンを含む請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前駆体化合物が、2 - エチルヘキサン酸スズを含む請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前駆体化合物が、アセチルアセトン酸白金を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】

前駆体化合物が、ジルコニウム (IV) プロポキシレートを含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】

前駆体化合物が、2 - エチルヘキサン酸ランタン (III) を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 12】

—以上の前駆体化合物を、酢酸、エタノール、及び水の混合物に溶解させる請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 13】

—以上の前駆体化合物を、キシレンに溶解させる請求項 7 ~ 11 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 14】

熱分解を、900 ~ 1500 で実行する請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の製造方法により得られる触媒粒子。

【請求項 16】

36 ~ 70 m<sup>2</sup> / g の比表面積を有する請求項 15 に記載の触媒粒子。

【請求項 17】

担体の質量に対して、担体としての 30 ~ 99.5 質量 % の ZrO<sub>2</sub>、0.5 ~ 2.5 質量 % の SiO<sub>2</sub>、並びに 0.1 ~ 1 質量 % の Pt、0.1 ~ 1.0 質量 % の Sn、La、及び / 又は Cs を含み、

少なくとも Sn、及び少なくとも La 又は Cs が含まれる請求項 15 又は 16 に記載の触媒粒子。

【請求項 18】

請求項 15 ~ 17 の何れか 1 項に記載の触媒粒子を、脱水素化触媒として使用する方法。

【請求項 19】

プロパンからプロペンへの脱水素化、又はブタンからブテンへの脱水素化用に触媒粒子を用いる請求項 18 の使用方法。

## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2012/050302																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">See extra sheet</div> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC: B01J37/-; B01J23/-; B01J32/-; C07C5/-</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>																				
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>EPODOC, WPI, CNPAT, Web of Knowledge: flame, spray, pyrolysis, noble metal, Pt, platinum, tin, Sn, Zr, zirconium, hydrocarbon, dehydrogen+</p>																				
<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="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">Sukanya Pisduangdaw et al. Characteristics and catalytic properties of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by one-step flame spray pyrolysis in the dehydrogenation of propane. Applied Catalysis A: General. 13 Aug. 2009(13.08.2009), 370 (2009), pages 1-6</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">CN101164690A(CAS. DALIAN CHEM&amp;PHYSICAL INST.) 23 Apr. 2008(23.04.2008) abstract</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">CN101773850A(UNIV. QINGHUA) 14 Jul. 2010(14.07.2010) abstract, claims 1, 4-6</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">WO2005009937A1(BASF AG et al.) 03 Feb. 2005(03.02.2005) abstract, claims 1, 3, 4, 6</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">WO2010133565A1(BASF SE) 25 Nov. 2010(25.11.2010) claims 1-3, 5, 7</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	Sukanya Pisduangdaw et al. Characteristics and catalytic properties of Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles synthesized by one-step flame spray pyrolysis in the dehydrogenation of propane. Applied Catalysis A: General. 13 Aug. 2009(13.08.2009), 370 (2009), pages 1-6	1-19	Y	CN101164690A(CAS. DALIAN CHEM&PHYSICAL INST.) 23 Apr. 2008(23.04.2008) abstract	1-19	Y	CN101773850A(UNIV. QINGHUA) 14 Jul. 2010(14.07.2010) abstract, claims 1, 4-6	1-19	Y	WO2005009937A1(BASF AG et al.) 03 Feb. 2005(03.02.2005) abstract, claims 1, 3, 4, 6	1-19	Y	WO2010133565A1(BASF SE) 25 Nov. 2010(25.11.2010) claims 1-3, 5, 7	1-19
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	Sukanya Pisduangdaw et al. Characteristics and catalytic properties of Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles synthesized by one-step flame spray pyrolysis in the dehydrogenation of propane. Applied Catalysis A: General. 13 Aug. 2009(13.08.2009), 370 (2009), pages 1-6	1-19																		
Y	CN101164690A(CAS. DALIAN CHEM&PHYSICAL INST.) 23 Apr. 2008(23.04.2008) abstract	1-19																		
Y	CN101773850A(UNIV. QINGHUA) 14 Jul. 2010(14.07.2010) abstract, claims 1, 4-6	1-19																		
Y	WO2005009937A1(BASF AG et al.) 03 Feb. 2005(03.02.2005) abstract, claims 1, 3, 4, 6	1-19																		
Y	WO2010133565A1(BASF SE) 25 Nov. 2010(25.11.2010) claims 1-3, 5, 7	1-19																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent 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>"&amp;" document member of the same patent family</p>																				
Date of the actual completion of the international search 18 Apr. 2012(18.04.2012)		Date of mailing of the international search report <b>14 Jun. 2012 (14.06.2012)</b>																		
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>WANG, Xiaoming</b> Telephone No. (86-10)82245255																		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2012/050302

**CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J37/34(2006.01)i

B01J23/62(2006.01)i

B01J23/63(2006.01)i

B01J32/00(2006.01)i

C07C5/333(2006.01)i

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2012/050302

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101164690A	23.04.2008	none	
CN101773850A	14.07.2010	CN101773850B	15.02.2012
WO2005009937A1	03.02.2005	DE10333755A1	31.03.2005
		EP1651588A1	03.05.2006
		JP2006528605A	21.12.2006
		CN1829676A	06.09.2006
		US2007032681A1	08.02.2007
		US7285685B2	23.10.2007
		CN100427445C	22.10.2008
		JP4611298B2	12.01.2011
WO2010133565A1	25.11.2010	TW201105418A	16.02.2011

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/050302
<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> B01J37/34(2006.01)i      B01J23/63(2006.01)i      C07C5/333(2006.01)i B01J23/62(2006.01)i      B01J32/00(2006.01)i		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC: B01J37/-; B01J23/-; B01J32/-; C07C5/-		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPDOC, WPI, CNPAT, Web of Knowledge: flame, spray, pyrolysis, noble metal, Pt, platinum, tin, Sn, Zr, zirconium, hydrocarbon, dehydrogen+		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	Sukanya Pisduangdaw et al. Characteristics and catalytic properties of Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles synthesized by one-step flame spray pyrolysis in the dehydrogenation of propane. Applied Catalysis A: General. 13 Aug. 2009(13.08.2009), 370 (2009), Seite 1-6	1-19
Y	CN101164690A(CAS. DALIAN CHEM&PHYSICAL INST.) 23 Apr. 2008(23.04.2008) Zusammenfassung	1-19
Y	CN101773850A(UNIV. QINGHUA) 14 Jul. 2010(14.07.2010) Zusammenfassung Ansprache1, 4-6	1-19
Y	WO2005009937A1(BASF AG et al.) 03 Feb. 2005(03.02.2005) Zusammenfassung Ansprache 1, 3, 4, 6	1-19
Y	WO2010133565A1(BASF SE) 25 Nov. 2010(25.11.2010) Ansprache 1-3, 5, 7	1-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „J“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
„T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist		„X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
„Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		„Z“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche 18.04.2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>14.06.2012</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde ISA/CN Fax:		Bevollmächtigter Bediensteter <b>WANG, Xiaoming</b> Tel.: (86-10)82245255

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/IB2012/050302

CN101164690A	23.04.2008	<b>Keine</b>	
CN101773850A	14.07.2010	CN101773850B	15.02.2012
WO2005009937A1	03.02.2005	DE10333755A1	31.03.2005
		EP1651588A1	03.05.2006
		JP2006528605A	21.12.2006
		CN1829676A	06.09.2006
		US2007032681A1	08.02.2007
		US7285685B2	23.10.2007
		CN100427445C	22.10.2008
		JP4611298B2	12.01.2011
WO2010133565A1	25.11.2010	TW201105418A	16.02.2011

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 07 C 11/06</b> (2006.01)	C 07 C 5/333	
<b>C 07 B 61/00</b> (2006.01)	C 07 C 11/06	
	C 07 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 0, 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

(72) 発明者 シュテュッツァー, ディーテル  
ドイツ、6 7 3 7 3 ドゥーデンホーフェン、カール ツィマーマン シュトラーセ 2 1  
(72) 発明者 シントラー, ゲツ ペーター  
ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、クリストフ クレーヴェラート シュトラーセ 6 4

(72) 発明者 プファーブ, ペーター  
アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 1 2 2、シェーカー ハイツ、グリーン ロード 2 9 3 8

(72) 発明者 クライネ イエーガー, フランク  
ドイツ、6 7 0 9 8 バート デュルクハイム、ビルケンタール 2 5

(72) 発明者 グロースシュミット, ディルク  
ドイツ、6 8 2 5 9 マンハイム、アム ヴァルシュテッテル バーンホーフ 1 1

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA02A BA02B BA05A BA05B BA20A BA20B BA21C  
BB04A BB04B BC06A BC06B BC22A BC22B BC42A BC42B BC75A BC75B  
BE08C BE11C BE32C CB07 DA05 EA02X EA02Y EC02X EC02Y FA01  
FB05 FB34 FB63 FC02 FC07 FC08 FC10  
4H006 AA02 AC12 BA02 BA04 BA08 BA11 BA26 BA55  
4H039 CA22 CG90