

(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2006-517176

(P2006-517176A)

(43) 公表日 平成18年7月20日(2006.7.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/40 (2006.01)	CO1B 3/40	4G140
BO1J 27/224 (2006.01)	BO1J 27/224 M	4G169

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503421 (P2006-503421)	(71) 出願人	503033758 コノコフィリップス・カンパニー ConocoPhillips Company アメリカ合衆国77079テキサス州ヒューストン、ノース・デアリー・アッシュフォード600番
(86) (22) 出願日	平成16年2月9日(2004.2.9)	(74) 代理人	100064344 弁理士 岡田 英彦
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月28日(2005.9.28)	(74) 代理人	100087907 弁理士 福田 鉄男
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/003705	(74) 代理人	100095278 弁理士 犬飼 達彦
(87) 国際公開番号	W02004/072209	(74) 代理人	100125106 弁理士 石岡 隆
(87) 国際公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)		
(31) 優先権主張番号	10/364,173		
(32) 優先日	平成15年2月10日(2003.2.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ガスを部分酸化して合成ガスにするための炭化ケイ素担持触媒

(57) 【要約】

軽質炭化水素（例えばメタン又は天然ガス）を合成ガスに転換する方法において、純部分酸化反応に触媒作用を及ぼす炭化ケイ素担持触媒が用いられる。所定の好ましい触媒は、炭化ケイ素担体に配置された触媒活性金属を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成ガスを生成するための方法であって、
軽質炭化水素及び酸素含有ガスを有する反応物質ガスを、担体物質上に触媒活性金属を有する触媒に接触させることを有し、

前記担体物質は 25 において 40 W / m K よりも大きい熱伝導率を有する方法。

【請求項 2】

前記担体物質は 25 において 100 W / m K よりも大きい熱伝導率を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記担体物質は 7×10^{-6} / よりも小さい熱膨張係数を有する請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記担体物質の熱膨張係数は 5×10^{-6} / よりも小さい請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記反応物質ガスは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素を有し、前記反応物質ガス混合物及び酸素分子供給源が触媒的に有効な量の触媒に約 20,000 $h r^{-1}$ を越えるガス時間空間速度で合成ガス生成反応器の反応領域において接触させられ、

前記触媒は複数の不連続な炭化ケイ素担体構造物上に配置された触媒活性金属を有し、及び

20

触媒部分酸化 (CPOX) 促進条件が前記接触中維持されて前記触媒によって純部分酸化反応が触媒作用を及ぼされることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記不連続な構造物は粒子である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記複数の不連続な構造物は、パウダー、粒子、ペレット、顆粒、球、ビーズ、ピル、ボール、ヌードル、円筒、押出物、及び三つ葉からなるグループから選択される少なくとも 1 つの形状を有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記不連続な構造物の少なくとも大半は、6 ミリメートルよりも小さい最大特性長を各々有する請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記不連続な構造物の大半はほぼ球形であり、約 3 ミリメートルよりも小さい直径を有する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記接触は、約 100,000 h^{-1} を越える空間速度で反応物質ガス混合物に接触させることを有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 11】

前記接触中 CPOX 促進条件に前記触媒を維持するステップは、約 600 ~ 2000 の温度を維持することを有する請求項 5 に記載の方法。

40

【請求項 12】

CPOX 促進条件を維持するステップは約 700 ~ 1,600 の温度を維持することを有する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記接触中 CPOX 促進条件を維持するステップは約 100 ~ 12,500 kPa のガス圧力を維持することを有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 14】

前記接触中 CPOX 促進条件を維持するステップは約 130 ~ 10,000 kPa のガス圧力を維持することを有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 15】

50

メタン含有原料と O_2 含有原料とを混合して、約 $1.25 : 1 \sim 約3.3 : 1$ の炭素：酸素分子モル比を有する反応物質ガス混合物原料を与えることをさらに有する請求項5に記載の方法。

【請求項16】

前記反応物質ガスは約 $1.3 : 1 \sim 約2.2 : 1$ の $C : O_2$ モル比を有する請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記反応物質ガスは約 $1.5 : 1 \sim 約2.2 : 1$ の $C : O_2$ モル比を有する請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記反応物質ガスは約 $2 : 1$ の $C : O_2$ モル比を有する請求項17に記載の方法。

10

【請求項19】

前記酸素含有ガスは、水蒸気、 CO_2 、又はその組み合わせをさらに有する請求項18に記載の方法。

【請求項20】

水蒸気及び/又は CO_2 を炭化水素原料と組み合わせることをさらに有する請求項5に記載の方法。

【請求項21】

前記 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素は体積比で少なくとも約50%のメタンを有する請求項5に記載の方法。

20

【請求項22】

前記 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素は体積比で少なくとも約80%のメタンを有する請求項23に記載の方法。

【請求項23】

前記反応物質ガス混合物を予熱することをさらに有する請求項5に記載の方法。

【請求項24】

前記反応物質ガス混合物を約 $20,000 \sim 約100,000,000 h^{-1}$ の空間速度で触媒に通過させることをさらに有する請求項5に記載の方法。

【請求項25】

前記反応物質ガス混合物を触媒に通過させるステップは、前記混合物を約 $50,000 \sim 約50,000,000 h^{-1}$ の空間速度で通過させることを有する請求項24に記載の方法。

30

【請求項26】

前記接触させるステップ中、自熱反応促進条件を維持することをさらに有する請求項5に記載の方法。

【請求項27】

少なくとも約50体積%のメタンを有する $C_1 \sim C_5$ 炭化水素原料を CO 及び H_2 を有する生成物質ガス混合物に転換する方法であって、

ガス状の $C_1 \sim C_5$ 炭化水素含有原料と O_2 含有原料とを混合して約 $1.25 : 1 \sim 約3.3 : 1$ の $C : O_2$ モル比を有する反応物質ガス混合物を与えることを有し；

40

前記反応物質ガス混合物を、反応器の反応領域内の触媒的に有効な量の触媒に、約 $20,000 hr^{-1}$ を越えるガス時間空間速度で通過させることを有し、前記触媒は複数の不連続炭化ケイ素担体構造物に配置された触媒活性金属を有し；

前記接触中、約 $600 \sim 2,000$ の温度に前記触媒を維持することを有し；

前記接触中、約 $100 \sim 12,500 kPa$ の圧力に前記反応物質ガス混合物を維持することを有し；及び

前記接触中、前記反応物質ガス混合物原料における炭化水素及び酸素の濃度を、 $CP O X$ 反応に有利となるように約 $1.25 : 1 \sim 約3.3 : 1$ の $C : O_2$ モル比に調節することを有する方法。

【請求項28】

50

前記担体の物質は 25 において 40 W/mK よりも大きい熱伝導率を有する請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記担体の物質は 25 において $7 \times 10^{-6} /$ よりも小さい熱膨張係数を有する請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】

前記触媒は、パウダー、粒子、ペレット、顆粒、球、ビーズ、ピル、ボール、ヌードル、円筒、押出物、及び三つ葉からなるグループから選択される構造を有する請求項 27 に記載の方法。

【請求項 31】

前記触媒は、短接触時間合成ガス生成反応器の触媒床に用いられる際少なくとも約 100 kPa のオンストリーム圧力、少なくとも $20,000 \text{ h}^{-1}$ の空間速度に耐えるのに十分な機械的強度を有する請求項 27 に記載の方法。

【請求項 32】

前記触媒は、少なくとも約 $1,200$ までの温度において分解に耐えるのに十分な熱安定性を有する請求項 29 に記載の方法。

【請求項 33】

担持触媒部分酸化の触媒であって、表面と $50 \text{ ミクロン} \sim 6 \text{ mm}$ の範囲の最大特性寸法とを有する不連続炭化ケイ素構造物を有し；及び

前記表面に配置された少なくとも 1 つの触媒活性金属及び / 又は酸化金属並びにオプシオンとして助触媒の層を有する触媒。

【請求項 34】

前記触媒活性金属及び / 又は酸化金属は、触媒部分酸化促進条件下の短接触時間反応器の触媒床に用いられる際、メタンを CO 及び H_2 に部分酸化する触媒作用に対して活性である請求項 35 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は一般的には、軽質炭化水素（例えば天然ガス）を合成ガスに触媒転換するための触媒及び方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、メタンを CO 及び H_2 に純部分酸化する触媒作用に対して活性である炭化ケイ素担持触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

大量のメタン、すなわち天然ガスの主成分、は世界の至る所で入手可能であり、天然ガスは石油埋蔵量に比べて著しい差で長持ちすると予測されている。しかし、大抵の天然ガスは、人里及び産業中心地から地理的に離れた地域に位置している。圧縮、輸送、及び貯蔵のコストによって、天然ガスの使用は経済的に魅力的ではないものとなっている。

【0003】

天然ガス使用の経済性を改善するために、多くの研究が、高級炭化水素及び液体炭化水素を製造するための出発物質としてのメタンに集中している。メタンの炭化水素への転換は、典型的には 2 つのステップで行われる。第 1 のステップでは、メタンは水を用いて改質されて一酸化炭素及び水素（すなわち合成ガス（synthesis gas 又は syngas））が生成される。第 2 のステップでは、合成ガスは、例えば、フィッシャー・トロプシュ・プロセスを用いて炭化水素に変換され、灯油及びディーゼル燃料のような中程度の蒸留領域で沸騰する燃料や炭化水素ワックスが得られる。近年メタンを化学原料として工業的に使用することが行われているが、これは典型的には最も広く用いられているプロセスである水蒸

10

20

30

40

50

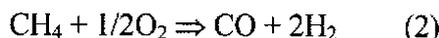
気改質、又は乾燥改質のどちらかによってメタンを一酸化炭素及び水素に初期転換することによって行われる。水蒸気改質は式(1)に従って行われる。



水蒸気改質は50年にわたり実施されているが、エネルギー効率を改善してこの技術に必要な設備投資を減らす努力が続いている。

【0004】

炭化水素、例えば天然ガス又はメタン、の部分酸化は合成ガスを生成するために用いられるもう1つのプロセスである。現在のところ工業プロセスとしては限られているが、部分酸化には近年多大な注目が寄せられている。というのは、吸熱性の水蒸気改質プロセスとは対照的に、例えばプロセス中に著しい熱が放出される事実といった重大な固有の利点があるからである。メタンの部分酸化は、以下の化学量論反応式に従って発熱的に行われる。



【0005】

触媒部分酸化プロセスにおいては、天然ガスは空気、酸素、又は酸素富化空気と混合されて高い温度及び圧力下の触媒に導入される。メタンの部分酸化によれば、式(2)に示されるように、 H_2 : CO 比が2 : 1の合成ガス混合物が得られる。この比は、メタノールのような化学物質に及び燃料に合成ガスを下流転換するために水蒸気改質から得られる H_2 : CO 比よりも有用である。さらに、酸化反応は典型的には改質反応よりもはるかに速い。これにより、触媒部分酸化プロセスに対しては、はるかに小さな反応器を使用することが可能となる。そして、合成ガスは炭化水素製品、例えば、灯油及びディーゼル燃料のような中程度の蒸留領域で沸騰する燃料、並びにフィッシャー・トロプシュ合成のようなプロセスによる炭化水素ワックス、に転換される。

【0006】

所望の製品、すなわち一酸化炭素及び水素、への触媒部分酸化の選択率はいくつかの要因によって制御されるが、こうした要因のうち最も重要なものの1つは触媒組成物の選択である。従来技術においては、かかる選択を経済的に行うことは困難であった。触媒組成物には高価な金属及び/又は希土類元素が含まれるのが典型的である。現在の触媒部分酸化プロセスによって必要となる高価な触媒が大量であるため、こうしたプロセスは通常は経済的調整の限界の外にある。

【0007】

いくつかのプロセス形態が、触媒部分酸化反応を介した合成ガスの製造についての文献に記載されている。メタンの部分酸化には最適な触媒として典型的に役立つ貴金属は希少かつ高価である。より広く用いられてより安価な触媒は、反応中触媒にコークス形成を促進するという欠点がある。これによって触媒活性が喪失する結果となる。さらに、ガス状炭化水素原料を CO 及び H_2 に転換する許容可能なレベルを得るためには、典型的には、反応器を比較的低い流速すなわち空間速度で運転して大量の触媒を使用することが必要となる。しかし、商業的規模で運転を成功させるためには、触媒部分酸化プロセスは、高いガス時間空間速度においてメタン原料の高い転換率を達成することができなければならないし、一酸化炭素及び水素という所望の生成物質に対するプロセスの選択率が高くなければならない。かかる高い転換率及び選択率が、触媒の性能を大幅に低下させるカーボン付着物(「コークス」)が触媒に形成されるといった触媒に有害な作用なしで達成されなければならない。

【0008】

その結果、従来技術においては、コークスの形成なしで商業的性能が得られる経済的な触媒を開発するために相当の努力が払われてきた。重要なのは、触媒の化学的組成物の選択だけでなく、触媒の物理的構造及び触媒担体構造が、反応物質及び生成ガスの高圧、

10

20

30

40

50

高温、及び高流速の運転条件下で機能するためには、機械的強度を有していなければならないことである。

【0009】

メタンを合成ガスに酸化転換するために触媒を用いる方法の中では、触媒金属は酸化セラミック担体に分散されるのが典型的である。しかし、酸化セラミックは比較的低い熱伝導率を有することが知られている。これにより問題が生じる。というのは、ホットスポットの形成が生じる可能性があるからである。ホットスポットにおいては、触媒床の残りの部分においてよりも温度が高い。こうしたホットスポットは、出発物質の完全燃焼のような二次反応をもたらすか、たとえ反応生成物から分離可能だとしても多大な困難を伴ってしかできないような望ましくない副生成物の形成につながる。さらに、二次生成物の形成は所望のプロセスの全体的な効率を低下させ、コストを顕著に増加させる。ホットスポットの形成及び維持もまた、触媒の不活性化率を増加させ、触媒の寿命を低下させる。

10

【特許文献1】米国特許第4,785,375号明細書

【特許文献2】米国特許第6,402,989号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/0009943号明細書

【特許文献4】米国特許第6,184,178号明細書

【特許文献5】米国特許第4,940,684号明細書

【特許文献6】特開昭55-144089号公報

【特許文献7】欧州特許第577879号明細書

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、特にメタン又はメタン含有原料のような炭化水素の触媒部分酸化のための、触媒が高ガス空間速度及び高圧力の条件下で一酸化炭素及び水素に対して高レベルの活性及び選択率を維持する、より良く、より経済的なプロセス及び触媒が継続的に必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明の概要

短接触時間CPOX反応器を用いて、非常な高流速、高圧力で運転するためには、部分酸化反応温度において触媒は高活性である必要があり、優れた機械的強度、急速な温度変化耐性、及び熱安定性を有する必要がある。

30

【0012】

本発明の触媒及び方法は、軽質炭化水素を合成ガスに転換するための既存の触媒及び方法の欠点のうちのいくつかを克服する。新規な炭化ケイ素担持触媒は、高ガス空間速度及び高圧力の条件下において、従来の合成ガス触媒に対して、より安定性があり、及び匹敵する合成ガス収率を与える。好ましい新規な触媒及び方法によって与えられるもう1つの利点は、商業規模の条件下の使用に対して、触媒及び方法が、資本コストの増加がほとんど又は全くなしに経済的に実現可能ということである。

【0013】

40

本発明の好ましい実施例によれば、 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素をCO及び H_2 を含む生成物質ガス混合物に転換する方法は、合成ガス生成反応器の反応領域内で、炭化水素及び酸素源を含む反応物質ガス混合物を触媒的に有効な量の炭化ケイ素担持触媒に接触させて、触媒を流れる反応物質ガス混合物の一部が触媒と約200ミリ秒以下で接触し、接触中は触媒によって純部分酸化反応が触媒作用を受けるように触媒部分酸化(catalytic partial oxidation(CPOX))促進条件を維持することを有する。触媒は、ミリ秒接触時間合成ガス生成反応器の反応領域において用いられるのが好ましい。炭化ケイ素担持触媒は、触媒活性金属及び炭化ケイ素担体を有する。「CPOX促進条件を維持する」という語は、メタンが炭化水素として用いられた際に式(2)の部分酸化反応に有利になるように、炭化水素原料組成物、圧力、空間速度、並びに触媒の温度及び接触時間が制御されること

50

をいう。

【0014】

本発明のこうした及びその他の実施例、特徴、及び利点は、以下の説明を参照して明らかになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

好ましい実施例の詳細な説明

本発明は、炭化ケイ素担体を有する合成ガス生成触媒の新規なファミリーを有する。所定の好ましい実施例が、以下の代表例に記載される。本発明の触媒は、 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素（例えばメタン又は天然ガス）をCO及び H_2 を含む合成ガスに触媒転換することができる。それは、ボール、ヌードル、パウダー、ピル、及びペレットを含むがそれに限られることのない、粒子のような様々な3次元構造物のいずれかに担持されるのが好ましい。

10

【0016】

発明者は、新規な炭化ケイ素担持構造が、本明細書に記載されるように調製されると、合成ガス生成のための短接触時間反応器中にオンストリームで用いられる際の高い圧力及び温度に耐えて反応物質及び生成物質ガスの高流速を可能にするのに十分な機械的強度を有する高活性の合成ガス触媒となることを実証する。発明者はまた、モデル化方法を用いて、炭化ケイ素担持触媒の使用によって高圧及び短接触時間において合成ガスの選択率が顕著に改善され得ることを実証する。特定の理論に制限されるつもりはないが、発明者は、炭化ケイ素担体の高熱伝導率は、ホットスポットの数を最小化することすなわち二次反応（例えば水性ガスシフト）を制限することに役立つ一方で、十分な圧壊強度を維持すると考えている。圧壊強度は、機械的強度としても知られているが、本明細書においては、触媒が物理的に破壊される負荷として定義する。

20

【0017】

水性ガスシフト（water gas shift (WGS)）は式（3）に従って行われる。



炭化ケイ素は式（2）から形成される熱を放散させるので、WGSには平衡化が生じない。この結果、高い生成物質選択率（すなわちCO/ H_2 ）、すなわちより選択性のある触媒が得られる。さらに、ホットスポット形成の結果としてシステム内に低い温度を維持することによって、触媒活性金属の揮発量が減少する。

30

【0018】

知られているように、炭化ケイ素（SiC）は、結晶格子内の強い結合を伴う炭素原子とケイ素原子との四面体からなる。こうした強い結合によって、非常に頑丈な材料が生成される。例えば、SiCは、どんな酸又はアルカリ並びに溶融塩によっても800 まで侵されない。空気中では、SiCは、1200 において保護酸化ケイ素膜を形成し、1600 まで使用可能である。高熱伝導率が低熱膨張及び高強度と結びついて、SiCは並外れた耐熱衝撃特性を有する。

【0019】

SiCの主要な特性には、高強度、低熱膨張、高熱伝導率、高硬度、優れた耐熱衝撃性、及び優れた化学的不活性が含まれる。さらに、SiCは非常に高い分解温度（ > 2000 ）を有し、1400 を上回る温度までは酸化雰囲気中で安定である。

40

【0020】

触媒システム

当然ながら、触媒又は触媒システムの選択には多くの技術的及び経済的配慮が必要とされる。触媒の主要な特性には、高活性、高選択率、高リサイクル性、及びフィルター性能が含まれる。触媒の性能は主にその活性金属成分によって決定される。例えば、触媒金属は、それが所望の反応を完遂する能力とそれが望まれない反応を完遂しない能力との両方に基づいて選択される。Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、

50

W、Re、Os、Ir、Pt、Au、及びその任意の組み合わせを含む、合成ガス転換に役立つものとして知られている適切な触媒活性金属が、本発明の担体を被覆するために使用される。好ましい実施例においては、触媒活性金属はRh又はIrである。さらに、希土類酸化物が、担体上の触媒金属の分散を促進するために使用されてもよい。

【0021】

担体は、好ましくは、触媒活性、選択率、リサイクル、精錬、物質取り扱い、再現性等のうちのいずれかに有利な影響を与える。担体の特性には、表面積、細孔容積、細孔径分布、粒径分布、耐摩耗性、酸性度、塩基度、不純物準位、及び金属-担体相互作用促進能力が含まれる。金属分散は担体表面積と共に増加する。担体の多孔率は、金属の分散及び分布、金属の耐焼結性、並びに反応物質、生成物質、及び毒物の粒子内拡散に影響を与える。小さな担体粒径は触媒活性を増加させるが、フィルタ性能を低下させる。担体は、所望の機械的特性、耐摩耗性、及び硬度を有するのが好ましい。例えば、耐摩耗性担体によれば、複数回の触媒リサイクル及び急速なフィルタ作用が可能となる。さらに、担体の不純物は不活性であるのが好ましい。あるいは、担体は触媒の選択率及び性能を高める助触媒を有してもよい。適切な助触媒には、例えばランタニドが含まれる。本明細書において全ての目的のために完全に文献援用される "Lanthanide-promoted Rhodium Catalysts and Process for Producing Synthesis Gas" という表題の米国出願公開第2002-0115730号に対応する国際出願PCT/US01/27450に記載されているように、ランタニドは好ましくはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、又はYbであり、さらに好ましくはPr、Sm、及びYbである。

10

20

【0022】

効率的な合成ガス生成のためには、フィッシャー・トロプシュ・プロセスのような下流プロセスに中間圧縮不要で確実に直接移行できるように高い運転圧力が好ましい。

【0023】

こうした触媒の担体構造は、分割された又は不連続の構造又は粒子の形態でよい。本明細書で用いられる「別個の」又は「不連続の」構造という語は、顆粒、ビーズ、ピル、ペレット、円筒、三つ葉、押出物、球、若しくはその他の丸み形状、又はその他の製造構成のような、分割された材料形状にある担体を指す。あるいは、分割された材料は、不規則な形状の粒子形態であってもよい。好ましくは、粒子又は別個の構造物のうちの少なくとも大半（すなわち $>50\%$ ）は、6ミリメートル以下、好ましくは3ミリメートル以下、の最大特性長（すなわち最長寸法）を有する。いくつかの実施例によれば、分割された触媒構造物は、約0.25mmから約6.4mm（約1/100インチから約1/4インチ）、好ましくは約0.5mmから約4.0mm、の直径又は最長の特性寸法を有する。その他の実施例においては、それは約50ミクロンから6mmの範囲である。小さな担体粒子は流動床において有用となる傾向がある。最大寸法が1mmよりも大きい顆粒、ピル、又は球のような大きな粒子の使用は、触媒床にわずかな圧力降下が生じることによるブローアウトやブローバックを防止するのに役立つ。粒径が増加するにつれて相対表面積は減少するので、担体を被覆するのに必要な触媒金属はより少なくなり、それによって触媒のコストも減少する。

30

【0024】

ブローアウトは、反応器内の空間速度が高すぎて反応物質流に接触する粒子の大半が反応器の後部（又は底部）に配置されている際に生じる。それとは逆に、ブローバックは、反応器内の空間速度が低すぎて反応物質流に接触する粒子の大半が反応器の前部（又は上部）に配置されている際に生じる。これらの状態は両方とも望ましくない。というのは、それらは大きな温度プロファイルを反応器内に生成し、触媒システムの使用を非効率的にし、その結果貧弱な転換率となるからである。

40

【0025】

触媒粒子は、蒸着、沈着、含浸、噴霧乾燥等のような当業界において知られている方法に従って製造してよい。以下の例は、説明を目的として与えられるものであって、限定を目的とするものではない。当業者には、例に具体化された本発明の変形例が、特に本明細

50

書で引用されてその開示が文献援用される様々な参考文献の教示に鑑みてなし得ることがわかるだろう。

【0026】

本発明は、反応システムのシミュレーション結果及び実験データの面で、以下のセクションにおいて提示される。なお、シミュレーションにおいて使用された条件は実験と同様ではあるが全く同じというわけではない。発明者は、実験作業を導くためにシミュレーションを用いることで、顕著な改善が達成可能となると考えている。

【0027】

シミュレーション結果

シミュレーション作業の背景

Deutschmann et al. は、"Natural gas conversion in monolithic catalysts : Interaction of chemical reactions and transport phenomena," 6th National Gas Conversion Symposium, Girdwood, USA (2001) において、モノリス型合成ガス反応器におけるホットスポットすなわち触媒表面温度は、2000 K もの高い温度になり得ることを予測した。このホットスポットは、活性相転移を引き起こす及び/又は触媒を焼結させる可能性があり、表面積の喪失及びその結果の触媒活性の喪失を引き起こす。さらに、この触媒活性の喪失によって、非選択反応の割合が増加する可能性があり、早い放熱及びさらに急速な触媒の失活、すなわち失活の永続的連鎖を引き起こされる。したがって、反応領域におけるホットスポットの存在を制限してその激しさをやわらげることが望まれる。

【0028】

本システムのシミュレーション

現代化学工学においては、化学プロセスは、種の質量及びエネルギーの輸送を詳細に実装した複雑なモデル化ソフトウェアによって、正確にシミュレーションすることが可能である。本特許出願においては、本発明は十分に承認された数値反応器モデル化ツールを用いて実証される。合成ガス反応は、ロジウムに関する均質及び不均質反応メカニズムのための詳細な反応速度論スキーム (Deutschmann et al., 2001) によってモデル化される。メカニズムは、136の反応を有する25のガス相種；44の表面反応を有する12の表面種からなる。合成ガス反応器モデルにおいては、流れ場並びに多種の質量及び熱輸送の支配方程式が、計算流体力学モデル (computational fluid dynamics (CFD)) の手法によって解かれる。このモデルの詳細及び手法は文献 (Deutschmann et al., 2001) において入手可能である。このモデルの出力結果は、2次元の流れ、圧力、温度、及び種濃度のフィールドである。

【0029】

上記モデルに所定の修正を加えることにより、充填床反応器を用いた合成ガスプロセスのシミュレーションが可能となる。モデル化の結果は文献の実験値に非常に良く一致した。

【0030】

この厳密な反応器モデルは、担持触媒の熱伝導率の軸方向温度プロファイルへの影響を数値的に調べるために適用されている。さらに、軸方向温度プロファイルは反応器の性能に影響を及ぼす。高熱伝導率を有する触媒は、合成ガスの性能を、反応物質の転換率及び所望生成物質の選択率の面で高める。

【0031】

例えば、合成ガス反応器のモデル化には以下の条件が用いられた。

触媒床長 = L_{in}

充填床径 = D_{in}

粒径 = 1.0 mm

供給温度 = 573.15 K

空塔速度 = 2.0 ft/s (0.61 m/s)

運転圧力 = 150 Psig (1136 kPa)

10

20

30

40

50

供給 O_2 / CH_4 モル比 = 0.53
 ケース I (Al_2O_3 物質) : 25 における熱伝導率 = 36 W / m / K (Perry's
 Chemical Engineers' Handbook)
 ケース II : (SiC 物質) : 25 における熱伝導率 = 490 W / m / K (Perry's
 Chemical Engineers' Handbook)
 【 0 0 3 2 】

表 1

モデル化された合成ガス反応器の性能

ケース番号	I	II
CH_4 転換率 %	92.03	93.35
CO 選択率 %	84.52	94.84
H_2 選択率 %	87.23	95.72
CO_2 選択率 %	5.43	4.79
C_2H_4 選択率 %	3.02	0.17
C_2H_2 選択率 %	7.31	0.29

10

表 1 にまとめられているように、本モデルは、異なる担体物質を有する触媒に関する合成ガス性能を予測することが可能であった。ケース I とケース II とを比較すると、良好な熱伝導率を有する担体を用いることによって、メタンの転換率は 92% から 93% まで増加し、水素の選択率は 87% から 96% まで増加し、 CO の選択率は 84% から 95% まで増加し、エチレンの選択率は 7.3% から 0.3% まで減少した。これによって、炭化ケイ素のような良好な熱伝導率の担体を用いる利点が明確に実証された。

20

【 0 0 3 3 】

実験結果

本発明の原理が、以下の一連の実験においてテストされた。

例 1 - 4 :

例 1 : 12 メッシュ SiC ピルに担持された 2 重量% Rh 例 2 : 20 メッシュ SiC ピルに担持された 2 重量% Rh 例 3 : 12 メッシュ SiC ピルに担持された 4 重量% Rh 例 4 : 20 メッシュ SiC ピルに担持された 4 重量% Rh

30

合成手順 :

例 1 : 12 メッシュ SiC 顆粒に担持された 2 重量% Rh

a . 水溶液中の Rh 塩化物前駆体 (これは 41.1 重量% の Rh を含む) を用いて、以下のようにして 10 グラムの 12 メッシュ SiC 担体に対して 2 重量% の Rh が添加された。すなわち、 Rh 塩化物は、ホットプレート上で約 80 の蒸留脱イオン (distilled and de - ionized (DDI)) 水に溶解され、 SiC 担体に添加され、十分に混合され、及びホットプレート上で 4 時間 70 で頻りに攪拌されながら乾燥された。

b . この後に、48 時間 90 の空気流によってオープン中で乾燥された。

40

c . 乾燥の後、試料は、空気流を備えるマッフル炉中で 3 / 分の勾配率を用いて、125 / 1 時間、250 / 1 時間、及び 500 / 3 時間にてか焼された。

d . か焼の後、試料は、1 : 1 の $N_2 : H_2$ 流を 0.6 標準リットル毎分の全体流速にしたまま 5 / 分の勾配率を用いて 125 / 0.5 時間及び 500 / 1.5 時間にて還元された。

例 2、例 3、及び例 4 は同じ方法で調製されたが、 Rh の重量% 又は SiC の粒径が対応する変化をしている。詳細は表 2 に示されている。

表 2

例	SiC 粒径	含有 Rh 重量%	SiC 重量 (グラム)	還元後の重量 (グラム)
1	12 メッシュ (1.68 mm)	2%	10.0024	10.1162
2	20 メッシュ (0.841 mm)	2%	10.0028	10.1005
3	12 メッシュ	4%	10.0023	10.2260
4	20 メッシュ	4%	10.0081	10.2649

10

【 0 0 3 4 】

テスト手順

代表的な炭化ケイ素担持触媒は、長さ 12 インチ (305 mm)、外径 19 mm、及び内径 13 mm の石英反応器を用いた従来の流れ装置における炭化水素部分酸化反応に対して触媒作用を及ぼす能力が評価された。99% Al_2O_3 (外径 12 mm × 厚さ 5 mm、45 孔毎直線インチ (1.8 孔毎直線 mm)) のセラミック発泡体片が放射シールドとして触媒の前後に配置された。そのインレット放射シールドはまた、供給ガスを均一分布にするのに役立つ。インコネルシースのシングルポイント K 型 (クロメル / アルメル) 熱電対が反応器の軸方向内部に、放射シールドの上面 (インレット面) に接触して配置された。高温 S 型 (Pt / Pt 10% Rh) 裸線熱電対が触媒の底面に接触して軸方向に配置され、反応温度を示すために用いられた。高純度 (99.5%) のアルミナ紙でシールドを径方向に覆うことによって、触媒及び 2 つの放射シールドは石英反応器の内壁に密閉された。電気出力の 90% に設定された 600 ワットのバンドヒーターが、石英管の周りに配置されて、反応を着火したり供給ガスを予熱するための熱を与えた。バンドヒーターの底面は上部放射シールドの上面に対応する。

20

【 0 0 3 5 】

触媒の上部及び下部に配置された熱電対に加え、反応器はまた、2 つの軸方向に配置されたトリプルポイント熱電対を有し、1 つは触媒の前、もう 1 つは触媒の後ろに配置された。これらのトリプルポイント熱電対は、予熱及び冷却がそれぞれ行われる反応物質及び生成物の温度プロファイルを決定するために用いられた。

30

【 0 0 3 6 】

実験は、1.8 ~ 2 : 1 の $CH_4 : O_2$ モル比で、 $174,000 \text{ hr}^{-1}$ の毎時空間速度に対応する 3.5 標準リットル毎分 (standard liters per minute (SLPM)) の組み合わせ流速で、及び 5 psig (136 kPa) の圧力で行われた。メタンが予熱されて、反応物質ガス混合物は、触媒床に接触する前に約 300 の温度に到達する。反応器からの流出物は、熱伝導率検知器を備えたガスクロマトグラフを用いて分析された。結果は下記の表 3 に示される。

表 3

例	$CH_4:O_2$ モル比	CH_4/O_2 転換率 (%)	CO/H_2 選択率 (%)	$H_2:CO$ モル比
1	1.8	61/100	69/50	1.4
2	2.1	68/100	60/50	1.7
2	1.8	77/100	58/51	1.7
3	2.1	65/100	63/51	1.6
3	1.8	71/100	63/52	1.7
4	2.1	51/99	64/49	1.5
4	1.8	58/100	67/53	1.6

40

【 0 0 3 7 】

表 3 からわかることだが、燃料 : 酸素比が (2.1 から 1.8 まで) 減少すると、メタ

50

ン転換率は予想通り増加するが、CO及びH₂の選択率はわずかな増加を示すか又は全く変化を示さない。担体の粒径が(12メッシュから20メッシュまで)増加すると、メタン転換率は減少するが、CO及びH₂の選択率はわずかな増加を示すか又は全く変化を示さない。いかなる理論によっても束縛されずに、発明者は、粒径、燃料：酸素比、及び含有活性金属の組み合わせを最適化することによって、SiC担持システムの性能がシミュレーション結果によって示されたレベルまで高めることが可能であると考えている。

【0038】

表4から明らかであるが、アルミナ(Al₂O₃)担体及びジルコニア(ZrO₂)のような従来の触媒担体と比較して、SiC担体の高い熱伝導率(thermal conductivity (TC))及び低い熱膨張係数(coefficient of thermal expansion(CTE))は、短接触時間発熱反応のような場合に所望される高い耐熱衝撃性を与える。このため、25において40W/mKよりも大きく、好ましくは25において100W/mKよりも大きい高熱伝導率、及び25において約7×10⁻⁶/、さらに好ましくは25において約5×10⁻⁶/の熱膨張係数を有する本物質は、合成ガスの性能を改善するために使用可能である。

表4

25°CにおけるSiC、Al₂O₃、及びZrO₂担体の熱伝導率及び熱膨張係数

	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 (°C ⁻¹)
SiC	120	4 x 10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃	18	8.1 x 10 ⁻⁶
ZrO ₂	2	10.3 x 10 ⁻⁶

【0039】

合成ガス生成のプロセス

合成ガスを生成するためには、反応物質を上述の新規な炭化ケイ素担持触媒の1つに接触させるための任意の所定反応形態が適用可能である。1つの所定の形態は固定床反応形態であり、この形態において触媒は、周知であり文献に記載されている固定床反応技術を用いて、反応領域内に固定配列で保持される。炭化水素及びO₂含有反応物質ガス混合物は、一酸化炭素及び水素を有する流出流を生成するのに有効な温度、圧力、及び流速の部分酸化促進条件に維持された反応領域において、本炭化ケイ素担持触媒の1つに接触させられる。短いすなわちミリ秒の接触時間の反応器を用いるのが好ましい。短接触時間反応器において炭化水素の触媒部分酸化(catalytic partial oxidation(CPOX))を行うためのスキームのいくつかは文献に記載されている。例えば、the University of MinnesotaのL. D. Schmidt及びその同僚は、白金、ロジウム、又はニッケルのような触媒でメタンを直接酸化することによる合成ガス生成のためのミリ秒接触時間反応器を記載している(米国特許第5,648,582号明細書; J. Catalysis (1992) 138, 267-282; 及び国際公開第99/35082号パンフレット)。ミリ秒接触時間を用いた反応器を運転することに関連する主な配慮の一般的記載は米国特許第5,654,491に与えられている。それらの参考文献の教示は本明細書に文献援用される。

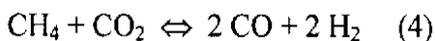
【0040】

好ましくは、メタン又は天然ガスのような炭化水素含有ガス、及びO₂含有原料が組み合わせられて反応物質ガス混合物が与えられる。2~5の炭素原子を有するその他の軽質炭化水素、及びその混合物もまた、満足な原料としての役割を果たす。O₂含有原料は実質的に純粋な酸素ガスが好ましいが、空気又はO₂富化空気でもよい。さらに、酸素含有ガスはまた、酸素に加えて水蒸気及び又はCO₂を有していてもよい。反応物質ガス混合物は反応器内に供給されて、触媒的に有効な量の炭化ケイ素担持触媒に接触させられる。代表的な触媒は前記例に記載されている。反応物質ガス混合物は、反応器が合成ガスを生成するために運転される際、少なくとも約20,000hr⁻¹のガス時間空間速度で触

媒を通過する。この速度は、約 200 hr^{-1} の重量時間空間速度 (weight hourly space velocity (WHSV)) に対応する。炭化水素原料及び/又は酸素含有ガスは触媒に接触する前に予熱され、好ましくは反応物質ガス混合物は約 $150 \sim 700$ 、さらに好ましくは約 $200 \sim 400$ の温度まで予熱される。触媒不活性多孔質セラミック発泡体モノリスが放射シールドとして触媒の前後に配置されるのが好ましい。そのインレット放射シールドはまた、触媒領域中にガスを均一分布で供給するのに役立つのが典型的である。

【0041】

反応物質ガス混合物は触媒を通過し、触媒物質は反応を開始する点まで加熱される。自熱純触媒部分酸化反応がその後に続くのが好ましく、反応条件は自熱プロセスの継続を促すように管理される。この開示の目的上、「純部分酸化反応」という語は、上記の反応(2)に示される部分酸化反応が支配的であることを意味する。しかし、水蒸気改質(反応(1)参照)、乾燥改質(反応(4))、及び/又は水ガスシフト(反応(3)参照)のようなその他の反応がわずかな程度生じてよい。



メタン、又は天然ガス、及び酸素供給混合物の触媒純部分酸化の結果生じる反応生成物混合物におけるCO及びH₂の相対的な量は、反応(2)の部分酸化反応で生成される化学量論的量と同等の約2:1のH₂:COである。予熱された供給ガス混合物が着火点まで触媒を通過すると、自熱純部分酸化反応がその後に続く。反応条件は、自熱純触媒部分酸化プロセスの継続を促すように維持されるのが好ましい。

【0042】

本開示の目的上、「自熱」は、触媒着火後、合成ガスの生成が継続するために触媒になんら付加的な熱が供給されないことを意味する。自熱反応条件は、反応物質ガス混合物の炭化水素及びO₂の濃度を最適化することによって促進され、約1.5:1から約2.3:1までの炭素:酸素分子(C:O₂)モル比の範囲内であるのが好ましい。例えば、所望の温度を維持することが炭素:酸素比の変更を必要とする場合もあるが、炭化水素:酸素比は、自熱反応及び所望の生成物選択率を維持するための重要な変数である。圧力、滞留時間、供給予熱量、及び、用いられた場合の窒素の希釈量もまた、反応生成物に影響を及ぼす。プロセスは、反応物質ガス混合物に対して約200ミリ秒(ms)以内の、好ましくは約20ms以内の、さらに好ましくは約10ms以内の触媒滞留時間を維持することを有するのが好ましい。これは、反応物質ガス混合物を、約20,000~100,000,000 h⁻¹の、好ましくは約50,000~10,000,000 h⁻¹のガス時間空間速度で触媒に通過させることによって達成される。この、好ましいガス時間空間速度の範囲は、約500~60,000 hr⁻¹の重量時間空間速度に対応する。最適に近い反応条件下においては、好ましい触媒は少なくとも90%のメタン原料をCO及びH₂に純部分酸化する触媒作用を及ぼし、少なくとも約90%のCO及び90%のH₂というCO及びH₂生成物の選択率を有する。自熱反応促進条件を維持することは、触媒の温度を約600~2,000、好ましくは約600~1,600の間に維持すること、及び触媒に接触させながら反応物質ガス圧力を約100~12,500 kPa、好ましくは約130~10,000 kPaに維持することを有する。理想に近い運転条件は、約1.25:1~約3.3:1の、好ましくは約1.5:1~約2.2:1の、さらに好ましくは約2:1の炭素:酸素分子(C:O₂)モル比で炭化水素含有原料とO₂含有原料と一緒に混合することを有する。炭化水素含有原料は、体積比で少なくとも約50%のメタン、さらに好ましくは少なくとも80%のメタンであることが好ましい。天然ガスはほとんどがメタンであるが、約25モル%までのエタン、プロパン、ブタン、及びそれよりも高級な炭化水素を含んでもよい。新規な合成ガス発生プロセスは、二酸化炭素、窒素、硫化水素、及びその他の少量成分を有する可能性のある、天然に生じるメタン埋蔵地からのガスの転換に適している。反応器からもたらされる生成物ガス混合物は、H₂:CO

比が好ましくは約 1.3 : 1 と約 2.2 : 1 との間、さらに好ましくは 1.4 : 1 ~ 約 2.2 : 1 の間、その上さらに好ましくは約 2 : 1 という所望のフィッシャー・トロプシュ合成ガス供給 $H_2 : CO$ 比に近い $H_2 : CO$ を有する。有利なことに、プロセスの所定の好ましい実施例は、超大気圧反応物質ガス圧力（好ましくは 2 気圧すなわち約 200 kPa を越える）で運転して有効に合成ガスを生成することができる。

【0043】

本発明の好ましい実施例が示されて記載されてきたが、本発明の精神及び教示から離れずに当業者によってその修正が行われることは可能である。本明細書に記載された実施例は例示のみであって、限定を意図したものではない。例えば、純粋なメタンが代表的なテスト手順において用いられたが、任意の軽質炭化水素（例えば $C_1 \sim C_5$ ）のガス状原料もまた、新規な炭化ケイ素担持触媒によって触媒作用がもたらされる触媒部分酸化反応に対する原料としての役割を持ち得る。本明細書に開示されている本発明の多数の変形及び修正が可能であり、本発明の範囲内である。したがって、保護の範囲は上述の記載によって限定されるものではなく、請求項の主題のすべての均等例を含む範囲を定める以下の請求項によってのみ制限される。本明細書で引用されたすべての特許、特許出願、及び出版物の開示は文献援用される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US04/03705
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B01J 27/224; C01B 3/26 US CL : 252/373; 502/178 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) U.S. : 252/373; 502/178 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 4,758,375 A (BROPHY et al) 19 July 1988 (19.07.88), see col. 2, line 9 to col. 3, line 13.	1-32 ----- 33, 34
X --- Y	US 6,402,989 A (GAFFNEY) 11 June 2002 (11.06.02), see col. 5, line 26 to col. 7 line 11.	1-32 ----- 33, 34
X --- Y	US 2003/0009943 A1 (MILLET et al) 16 January 2003 (16.01.03), see [0087] to [0093].	1-32 ----- 33, 34
A --- Y	US 6,184,178 B1 (BALUAIIS et al) 06 February 2001 (06.02.01), see col. 2, line 30 to col. 3, line 43.	1-32 ----- 33, 34
A	US 4,940,684 A (OKUTANL et al) 10 July 1990 (10.07.90)	33, 34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 05 August 2004 (05.08.2004)	Date of mailing of the international search report 7 20 2004	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer WAYNE A. LANGEL <i>J. Wehfeld</i> Telephone No. (571) 272-1353 <i>for</i>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US04/03705

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55144089 A (YAMAUCHI et al) 10 Novembr 1980 (10.11.80), see Abstract.	33, 34
A	EP 577879 A1 (ITOH et al) 12 January 1994 (12.01.94), see page 3, line 34 to page 5, line 14.	33, 34

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100134739

弁理士 服部 光芳

(72) 発明者 ラマニ, スリラム

アメリカ合衆国 7 4 6 0 4 オクラホマ, ポンカ シティ, カンタベリー アベニュー 2 9 1
7

(72) 発明者 ミナハン, デイビッド, エム.

アメリカ合衆国 7 4 0 7 4 オクラホマ, スティルウォーター, ピーカン ヒル ストリート
1 0 1 5

(72) 発明者 ジーアン, イ

アメリカ合衆国 7 4 6 0 4 オクラホマ, ポンカ シティ, ハンティントン プレイス 2 1 2
4

F ターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EA07 EB16 EC03 EC07

4G169 AA03 BB02A BB02B BB15A BB15B BC71B BD05A BD05B CC17 EA01X
EA01Y EA02X EA04X EB08 EB14X EB18X EC27