



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105592919 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201480053533. 4

C07C 11/04(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 29

C07C 5/333(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 11/02(2006. 01)

61/874, 748 2013. 09. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/002681 2014. 08. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/033231 EN 2015. 03. 12

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72) 发明人 Z·纳瓦扎 F·巴克什

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 钟守期 杨月

(51) Int. Cl.

B01J 8/02(2006. 01)

C07C 7/167(2006. 01)

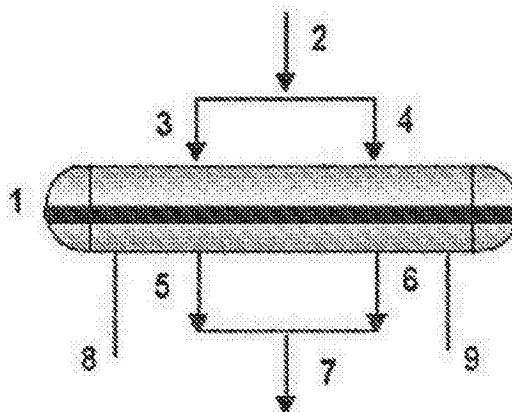
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

加氢反应器和工艺

(57) 摘要

本发明描述了一种用于从烯烃和含氧化物中除去不饱和和炔烃和二烯烃杂质的反应器和工艺。



1. 一种适用于加氢和/或脱氢工艺中的反应器,所述反应器包括:
 - a. 催化剂床;
 - b. 多个进口,其用于输送进料材料至所述催化剂床;以及
 - c. 一个或多个出口,其中所述催化剂床包括具有约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的催化剂,并且其中所述反应器可提供用于加氢反应的约 $500/\text{h}$ 至约 $50,000/\text{h}$ 的空速或用于脱氢反应的约 $1/\text{h}$ 至约 $1,000/\text{h}$ 的空速中的至少一者。
2. 根据权利要求1所述的反应器,其还包括用于将所述进料材料均匀或大体上均匀地分配在整个所述催化剂床上的一个或多个分配器。
3. 根据权利要求1或2所述的反应器,其中所述催化剂床是固定床,其包括选择性加氢和/或脱氢催化剂。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床被设置成与一种或多种催化剂床支撑物接触。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的反应器,所述反应器是加氢反应器,其包括多个针对烯烃进料、含氧化物进料或其组合的进口。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的反应器,其还包括用于回收浓缩物和/或石蜡基原油的滴盘。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的反应器,其还包括安设在所述反应器的外表面与所述催化剂床之间的一个或多个热电偶套管。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的反应器,其还包括用于调节所述催化剂床的温度的装置。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床包括加热和/或冷却元件。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床包括用于冷却所述催化剂床的管。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的反应器,其中所述催化剂具有约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的反应器,其具有至少约 $25,000/\text{h}$ 的空速。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的反应器,其与常规加氢和/或脱氢反应器相比具有以下特点:高空速、低压降、进料材料在所述整个催化剂床上的均匀分布或其组合。
14. 一种反应器系统,其包括多个以串联配置形式布置的权利要求1-12中任一项所述的反应器。
15. 一种反应器系统,其包括多个以并联配置形式布置的权利要求1-12中任一项所述的反应器。
16. 一种用于脱氢工艺的方法,所述方法包括通过所述多个进口将进料材料引入到权利要求1-12中任一项所述的反应器中,使得所述进料材料均匀地或大体上均匀地与所述催化剂床接触以产生脱氢反应产物。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述进料材料包含一种或多种饱和烃,并且其中所述一种或多种饱和烃的至少一部分被转化成烯烃。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述反应产物包含纯化的烯烃。

19. 一种用于加氢工艺的方法,所述方法包括通过所述多个进口将进料材料引入到权利要求1-12中任一项所述的反应器中,使得所述进料材料均匀地或大体上均匀地与所述催化剂床接触以产生加氢反应产物。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述进料材料包含乙炔,并且其中所述反应产物包含烯烃。

21. 根据权利要求16所述的方法,其中所述反应器提供约1/h至约1,000/h的空速。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述反应器提供约500/h至约50,000/h的空速。

23. 根据权利要求16所述的方法,其中所述反应器表现出约0.05至约100巴的压降。

24. 根据权利要求19所述的方法,其中所述反应器表现出约0.05至约100巴的压降。

25. 根据权利要求16所述的方法,其中所述反应器与常规反应器相比提供改善的对失控反应的控制。

26. 根据权利要求19所述的方法,其中所述反应器与常规反应器相比提供改善的对失控反应的控制。

27. 根据权利要求16所述的方法,其中多个反应器以串联配置形式连接以提供前端乙炔除去系统。

28. 根据权利要求19所述的方法,其中多个反应器以串联配置形式连接以提供前端乙炔除去系统。

29. 根据权利要求16所述的方法,其中多个反应器以并联配置形式连接以提供后端乙炔除去系统。

30. 根据权利要求19所述的方法,其中多个反应器以并联配置形式连接以提供后端乙炔除去系统。

加氢反应器和工艺

[0001] 背景

技术领域

[0002] 本公开涉及一种用于从烯烃和含氧物中除去不饱和杂质的加氢反应器和工艺。

技术背景

[0003] 炔烃的选择性加氢是烯烃和含氧物流的纯化中不可缺少的工艺。乙炔和二烯杂质不可避免地存在于此类流中,并且应当加以除去或减少从而阻止催化剂中毒并满足精细化学品和聚合物的下游生产的目标规范。例如,乙烯流通常可以包含约0.1摩尔%至3摩尔%乙炔,丙烯流通常可以包含约0.5摩尔%至10摩尔%的丙炔和/或丙二烯。理想地,这些乙炔杂质的浓度应当减少至约0.5摩尔%或更低的水平,丙炔和/或丙二烯杂质水平应当低于2.8摩尔%。

[0004] 乙炔加氢的常规工艺利用用助剂改性的催化剂,诸如基于Pd的催化剂。乙炔加氢的广为接受的机制是乙炔吸附在催化剂上的钯金属位点上并随后与氢气反应。用于吸附乙炔的活性钯位点的可得性影响着催化剂的选择性。虽然乙烯到乙烷的加氢从本质上以较快速率发生,但是如果存在大量乙炔吸附到活性钯金属位点上,那么乙炔在钯上的选择性吸附可导致高效的乙炔加氢。

[0005] 也可以在前端乙炔转化器中利用低浓度的一氧化碳作为反应改性剂。一氧化碳比乙炔或共轭二烯烃更加强有力地吸附到钯上,因此它即使在低的浓度下也可以阻止乙烯吸附。

[0006] 此类加氢/脱氢工艺的缺点包括烷烃、寡聚体的生成以及焦炭的形成。在常规高空速的低接触反应(例如,加氢和脱氢)中,均匀的进料分配和低压降是理想的。可能影响生成率和选择性的失控反应和热点也很常见。

[0007] 因此,例如,在从烯烃和含氧物中除去不饱和杂质的工艺中,持续需要新的高效的针对加氢和脱氢反应的反应器和工艺。本公开的组合物和方法满足这些需求和其他需求。

[0008] 概述

[0009] 根据如本文具体实施及概况描述的本发明的一个目的(多个目的),本公开在一方面涉及用于从烯烃和含氧物中除去不饱和杂质的加氢反应器和工艺。

[0010] 在一方面,本公开提供了用于从烯烃和/或含氧物流中除去炔烃、二烯烃和/或它们的混合物的一体化反应器设计。

[0011] 在另一方面,本公开提供了用于从烯烃和/或含氧物流中除去炔烃、二烯烃和/或它们的混合物的一体化反应器设计,其中加氢在催化剂的存在下以最低的接触时间发生。

[0012] 在另一方面,本公开提供了对高产出的快速反应诸如烷烃脱氢为烯烃有用的反应器设计。

[0013] 在一方面,本公开提供了适用于加氢和/或脱氢工艺中的反应器,该反应器包括:催化剂床、用于输送进料材料至催化剂床的多个进口;以及一个或多个出口,其中催化剂床

包括具有约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的面积的催化剂,并且其中该反应器可提供用于加氢反应的约 $500/\text{h}$ 至约 $50,000/\text{h}$ 的空速或者用于脱氢反应的约 $1/\text{h}$ 至约 $1,000/\text{h}$ 的空速。

[0014] 在另一方面,本公开提供了用于脱氢工艺的方法,该方法包括通过多个进口将进料材料引入到上面描述的反应器中,使得进料材料均匀地或大体上均匀地与催化剂床接触以产生反应产物。

[0015] 在另一方面,本公开提供了用于加氢工艺的方法,该方法包括通过多个进口将进料材料引入到权利要求1所述的反应器中,使得进料材料均匀地或大体上均匀地与催化剂床接触以产生反应产物。

[0016] 附图简述

[0017] 合并在本专利说明书中并且构成本专利说明书的一部分的附图阐述了多个方面,并且与说明书一起解释本发明的原理。

[0018] 图1示出根据本发明各个方面的具有两个进料进口和两个出口的反应器设计。

[0019] 图2示出根据本发明各个方面的具有两个进料进口和单一出口的反应器设计。

[0020] 图3示出根据本发明各个方面的具有两个进料进口和两个出口的反应器设计的横断面图。

[0021] 图4示出根据本发明各个方面的具有两个进料进口和两个出口外加集成冷却管的反应器设计的横断面图。

[0022] 图5示出根据本发明各个方面的前端加氢工艺。

[0023] 图6示出根据本发明各个方面的后端加氢工艺。

[0024] 本发明的另外方面将部分地陈述在下面的说明书中,并且在某种程度上从说明书中显而易见,或者可通过实践本发明而获知。本发明的优点将借助于所附权利要求书中特别指出的要素(element)和组合来实现和获得。应理解,前述的一般说明和后面的详细描述都仅是示例性和解释性的,而不是对如权利要求保护的本发明的限制。

[0025] 发明描述

[0026] 通过参照本发明的以下详细描述及包括在其中的实施例,可以更容易地理解本发明。

[0027] 在公开和描述本发明化合物、组合物、物品、系统、装置和/或方法之前,应理解除非另外具体指定,否则它们不局限于具体合成方法,或者除非另外具体指定,否则它们不局限于特定物质(reagent),因此它们当然可以变化。还应理解,本文所使用的术语仅是为了描述特定方面,而无意欲进行限制。虽然与本文描述的方法和材料相似或等效的任何方法和材料都可以用在本发明的实践或测试中,但是现描述示例方法和材料。

[0028] 本文提到的所有出版物都以引用的方式并入本文,以公开和描述与出版物所引用的内容相关的方法和/或材料。

[0029] 定义

[0030] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语都具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的含义相同的含义。虽然与本文描述的方法和材料相似或等效的任何方法和材料都可以用在本发明的实践或测试中,但是现描述示例方法和材料。

[0031] 如专利说明书和所附权利要求书中使用的,单数形式“一个(种)”和“该(所述)”包括复数指代,除非上下文另外明确地规定。因而,例如,“酮”包括两种酮或更多种酮的混合

物。

[0032] 范围在本文中 can 表示为从“约”一个特定值和/或到“约”另一个特定值。当表示这样的范围时,另一个方面包括从一个特定值和/或到另一个特定值。类似地,当用前缀“约”将值表示为近似值时,应理解该特定值形成另一方面。应进一步理解,每个范围的端点在与另一端点有关及与另一端点无关的情况下都是重要的。还应理解,本文公开了许多值,每个值除了作为特定值本身被公开之外,在本文还作为约该特定值被公开。例如,如果公开值“10”,那么也公开了“约10”。还应理解,还公开了两个特定单位(unit)之间的每个单位。例如,如果公开了10和15,那么也公开了11、12、13和14。

[0033] 如本文所使用的术语“任选的”或“任选地”是指接下来描述的事件或情况可发生或可不发生,并且说明书包括发生所述事件或情况的情形和不发生所述事件或情况的情形。例如,短语“任选地被取代的烷基”是指该烷基可被取代或可不被取代并且说明书包括被取代的烷基和未被取代的烷基。

[0034] 公开了用来制备本发明组合物的组分以及将用在本文所公开的方法中的组合物本身。这些和其他材料在本文中得以公开,并且应该理解,当这些材料的组合、子集、相互作用、群组等都得到公开时,尽管各种单独组合和集合组合的具体参照以及这些化合物的变换(permutation)可能没有明确公开,但是每种在本文中都有着具体考虑和描述。例如,如果公开并讨论了特定化合物并且讨论了可对包括该化合物在内的许多分子进行的许多修饰,那么除非有相反的确切指示,否则具体考虑了该化合物和可能的修饰的每种组合和变换。因此,如果公开了一类分子A、B和C以及一类分子D、E和F,并且公开了组合分子的例子A-D,那么即使没有单独列举每种,也单独和集合地考虑了每种,意味着组合A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E和C-F被视为公开。同样地,这些组合的任何子集或组合也得到公开。因而,例如,A-E、B-F和C-E的亚群将被视为公开。这个概念适合于本申请的所有方面,包括但不限于,制备和使用本发明组合物的方法中的步骤。因而,如果有多个额外步骤可执行,那么应理解这些额外步骤中的每一步均可与本发明方法的任何具体实施方案或实施方案组合一起执行。

[0035] 说明书和所包括的权利要求书中提及的组合物或物品中特定元素或组分的重量份意指用重量份表示的该元素或组分与组合物或物品中任何其他元素或组分之间的重量关系。因此,在含有2重量份组分X和5重量份组分Y的化合物中,X和Y以2:5的重量比存在,并且不论该化合物是否含有另外的组分,X和Y均以此种比率存在。

[0036] 除非有相反的确切陈述,否则组分的重量百分比基于组分包括在其中的制剂或组合物的总重量。

[0037] 除非有相反的确切陈述,否则如本文所使用的术语“空速”意在指反应物的进入体积流率除以反应器体积或催化剂床体积所得到的商。在一方面,空速可指示在单位时间内可以处理进料材料反应器体积的多少。

[0038] 如本文所使用的术语“烷基”是具有1至24个碳原子的支化或非支化饱和烃基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。“低级烷基”是含有1至6个碳原子的烷基。

[0039] 如本文所使用的术语“烷氧基”是经由单一末端醚键键合的烷基;就是说,“烷氧基”可以被定义为-OR,其中R为如上所定义的烷基。“低级烷氧基”是含有1至6个碳原子的烷

氧基。

[0040] 如本文所使用的术语“烯基”是具有2至例如约24个碳原子并且具有包含至少一个碳-碳双键的结构式的烃基。不对称结构诸如 $(AB)C=C(CD)$ 意在包括E和Z异构体。这可以推定自文中的其中存在不对称烯烃的结构式,或者它可以由键符号C明确指出。

[0041] 如本文所使用的术语“炔基”是具有2至例如约24个碳原子并且具有包含至少一个碳-碳三键的结构式的烃基。

[0042] 如本文所使用的术语“芳基”是任何基于碳的芳族基团,包括但不限于苯、萘等。术语“芳族”还包括“杂芳基”,其被定义为具有至少一个掺入在芳族基团的环内的杂原子的芳族基团。杂原子的实例包括但不限于氮、氧、硫和磷。芳基可以是被取代或未被取代的。芳基可以被一个或多个基团取代,所述基团包括但不限于烷基、炔基、烯基、芳基、卤化物、硝基、氨基、酯、酮、醛、羟基、羧酸,或烷氧基。

[0043] 如本文所使用的术语“环烷基”是非芳族的基于碳的环,其由至少3个碳原子构成。环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。术语“杂环烷基”是环的至少一个碳原子被杂原子所取代的如上文所定义的环境基,所述杂原子诸如但不限于氮、氧、硫,或磷。

[0044] 如本文所使用的术语“芳烷基”是这样的芳基,其具有连接于芳族基团的如上文所定义的烷基、炔基,或烯基。芳烷基的实例是苄基。

[0045] 如本文所使用的术语“羟烷基”是具有至少一个被羟基取代的氢原子的上面描述的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、环烷基、卤化烷基,或杂环烷基。

[0046] 术语“烷氧基烷基”被定义为具有至少一个被上面描述的烷氧基所取代的氢原子的上面描述的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、环烷基、卤化烷基,或杂环烷基。

[0047] 如本文所使用的术语“酯”由式 $-C(O)OA$ 表示,其中A可以为上面描述的烷基、卤化烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、环烷基、环烯基、杂环烷基,或杂环烯基。

[0048] 如本文所使用的术语“碳酸酯基团”由化学式 $-OC(O)OR$ 表示,其中R可以为氢、上面描述的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、环烷基、卤化烷基或杂环烷基。

[0049] 如本文所使用的术语“羧酸”由式 $-C(O)OH$ 表示。

[0050] 如本文所使用的术语“醛”由式 $-C(O)H$ 表示。

[0051] 如本文所使用的术语“酮基”由式 $-C(O)R$ 表示,其中R是上面描述的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、环烷基、卤化烷基,或杂环烷基。

[0052] 如本文所使用的术语“羰基”由式 $C=O$ 表示。

[0053] 如本文所使用的术语“醚”由式 AOA^1 表示,其中A和 A^1 可以独立地为上面描述的烷基、卤化烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、环烷基、环烯基、杂环烷基,或杂环烯基。

[0054] 如本文所使用的术语“磺基氧代基”由式 $-S(O)_2R$ 、 $-OS(O)_2R$,或 $-OS(O)_2OR$ 表示,其中R可以为氢、上面描述的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、环烷基、卤化烷基,或杂环烷基。

[0055] 本文所公开的每种材料均是市售的和/或其生产方法是本领域技术人员已知的。

[0056] 应理解,本文公开的组合物具有某些功能。本文公开了用于执行所公开功能的某些结构要求,并且应理解,存在多种可以执行相同功能与所公开结构相关的结构,并且这些结构通常会实现相同的结果。

[0057] 如上面简要描述的,本公开提供了用在加氢和/或脱氢反应中的工艺和反应器设

计。在一方面,该反应器设计和/或工艺可用于从烯烃和/或含氧物流中除去不饱和杂质。

[0058] 炔烃的选择性加氢是烯烃和含氧物流的纯化中不可缺少的工艺。乙炔和二烯杂质不可避免地存在于此类流中,并且应当加以除去或减少从而阻止催化剂中毒并满足精细化学品和聚合物的下游生产的目标规范。例如,乙烯流通常可以包含约0.1摩尔%至3摩尔%乙炔,丙烯流通常可以包含约0.5摩尔%至10摩尔%的丙炔和/或丙二烯。理想地,这些乙炔杂质的浓度应当减少至约0.5摩尔%或更低的水平,丙炔和/或丙二烯杂质水平应当低于2.8摩尔%。

[0059] 乙炔加氢的常规工艺利用用助剂改性的催化剂,诸如基于Pd的催化剂。乙炔加氢的广为接受的机制是乙炔吸附在催化剂上的钯金属位点上并随后与氢气反应。用于吸附乙炔的活性钯位点的可得性影响着催化剂的选择性。虽然乙烯到乙烷的加氢从本质上以较快速率发生,但是如果存在大量乙炔吸附到活性钯金属位点上,那么乙炔在钯上的选择性吸附可导致高效的乙炔加氢。

[0060] 也可以在前端乙炔转化器中利用低浓度的一氧化碳作为反应改性剂。一氧化碳比乙炔或共轭二烯烃更加强有力地吸附到钯上,因此它即使在低的浓度下也可以阻止乙烯吸附。

[0061] 此类加氢/脱氢工艺的缺点包括烷烃、寡聚体的生成以及焦炭的形成。在常规高空速的低接触反应(例如,加氢和脱氢)中,均匀的进料分配和低压降是理想的。可能影响生成率和选择性的失控反应和热点也很常见。

[0062] 在一方面,本公开提供了在例如烯烃和/或含氧物富集流的气体混合物中除去至少一部分可能存在的任何不饱和杂质的反应器和工艺。在各个方面,反应器设计可作为前端和/或后端乙炔除去单元(ARU)利用。在另一方面,此种反应器可用来从例如乙烯的烯烃流中除去乙炔。

[0063] 在一方面,本公开的反应器可以包括市售催化剂,这取决于例如待除去的具体杂质和所述单元所处的位置。在一方面,反应器可以利用负载型催化剂。在另一方面,反应器可以利用非负载型催化剂。在另一方面,反应器可能对于加氢和脱氢工艺都有用。在又一方面,反应器在具有低压降的高空速工艺中可能有用。在再一方面,反应器可提供超出利用常规反应器设计可获得的柔韧性(flexibility),以便避免失控反应和/或热点。相比之下,常规反应器设计可能易受频繁的失控反应影响。

[0064] 在高空速工艺,诸如,加氢和脱氢工艺中,进料分配的均匀性可显著地影响该工艺。均匀或大体上均匀的进料可改善进料与催化剂的接触和翻转(turnover),并且在各个方面可以改善该工艺的效率 and 选择性。因而,在一方面,进料分配是均匀或大体上均匀的。

[0065] 在一方面,一个或多个具有相同或不同配置的反应器可以一起使用。在一方面,可以使用单一反应器。在另一方面,两个或更多个反应器可以例如以串联或并联布置形式使用。

[0066] 在再一方面,反应器可用在烷烃脱氢固定床工艺中,例如,以将烷烃转化成烯烃。

[0067] 本文描述的反应器和工艺可促进一种或多种具有以下特点的交互反应:高空速、低压降、优良的流动性、稳健的失控反应控制、对热点形成的控制或其组合。

[0068] 用于加氢和/或脱氢反应,诸如乙炔加氢的常规反应器可以利用用一种或多种诸如Ag、Ga、Ru、Ni、Pb、Sn、Bi、Sb、Au、Cu或其组合的助剂改性的基于钯的催化剂。虽然不希望

受理论约束,但广为接受的机制是乙炔吸附到催化剂上的钯金属位点上。吸附的乙炔可被催化剂活化并且与氢气反应。反应的选择性在一方面可受活性钯金属位点的可得性控制。虽然乙烯加氢的本征速率大于乙炔的,但是如果存在大量乙炔与催化剂床中的钯金属位点接触,那么乙炔更强有力地吸附在钯上,导致朝向乙炔加氢的高选择性。

[0069] 在各个方面,本公开的反应器可以前端配置、后端配置或其组合的形式使用。在前端配置中,加氢反应器可以在氢气、甲烷和一氧化碳除去之前设置在裂化气的压缩机组(train)中,并且可以例如设置在C₂分离器的后面并且可以设置在甲烷馏除器的前面。针对此种前端配置的进料材料可以包含乙炔和/或烯烃化合物,以及大量氢气(例如约12摩尔%至约45摩尔%)。针对此种配置的典型H₂/炔烃比率可在约5至约50的范围内,其中一氧化碳浓度在约50ppm至约5,000ppm的范围内。一氧化碳从裂化炉中的反向水气转换反应形成,也因为这样,一氧化碳浓度可变化。还应注意,本文针对进料材料列举的值仅意在举例说明,本发明无意于局限于任何特定组分和/或浓度值。

[0070] 在后端配置中,反应器可以在例如氢气、甲烷和/或一氧化碳除去步骤之后设置。因此,可以将约1体积%至约4体积%的氢气及一氧化碳加入到反应器进料中或者将它们分开注入到反应器中。在一方面,前端和后端反应器都可以在例如约20°C至约40°C的室温条件以及在约15巴至约30巴范围内的压力下运转。任何给定反应器或反应的执行都可能受诸如Hg、O₂、COS、H₂S、NH₃、PH₃和其他化合物的杂质的存在所影响。另外,低比率的氢气与乙炔可能会提供较高的乙烷选择性,因为可能没有足够多的乙炔与所有催化剂位点接触。

[0071] 反应器

[0072] 本公开的反应器和工艺可以单独使用或者与其他组件、反应器和/或工艺组合使用。在各个方面,反应器和/或其任何组件可以包括任何适用于如本文所描述的加氢和/或脱氢反应中的材料。在一方面,此种反应器的建造材料对于任何进料材料、反应物、催化剂、产物、副产物,或在正常运转期间可与反应器接触的其他化学化合物呈惰性或大体上呈惰性。在一方面,反应器的全部或部分可在内部例如用砖块和/或陶瓷材料作衬里。在另一方面,反应器或其一部分可由任何适合在工艺条件下使用并且适合与给定反应的反应物和产物一起使用的材料建造。在另一方面,反应器或其一部分可以包括不锈钢,诸如,304不锈钢和/或316不锈钢。

[0073] 在另一方面,反应器或其任何部分的尺寸可以变化,这取决于具体进料材料、产品和期望的操作规模。拥有本公开的本领域技术人员可以容易地针对给定反应或工艺选择出具有合适尺寸的反应器或组件。

[0074] 在一方面,反应器可包括封闭容器,其具有一个或多个进口及一个或多个出口。在另一方面,反应器可包括安设在容器内部的催化剂床,其被配置成使得进料材料与催化剂床接触并且剩余进料材料和/或反应产物流经和/或流过催化剂床。

[0075] 反应器可包括多个能够将进料材料递送和/或分配至催化剂床的进口。在各个方面,反应器包括2、3、4或更多个进口。在另一方面,每个进口均可以被设置成将进料材料引导到催化剂或催化剂床或其部分的第一侧面上。在一方面,反应器包括2个进口。在另一方面,反应器包括3个进口。在再一方面,反应器包括4个进口。在一方面,可使进料材料流在多个,例如,2、3、4或更多个进口之间分割从而将进料材料分配到催化剂或催化剂床的整个第一侧面上。在另一方面,多个进口的全部或部分可以被设置成将进料材料流分割成多个

等同或近似等同的流。在另一方面,反应器包括多个针对工艺中的独立反应器或阶段的进口。

[0076] 多个进口中的任何一个或多个(如果存在)可任选地包括用于分散进料材料的一个或多个分配器。分配器可包括任何用于分配和/或分散反应容器内的进料材料的装置。在各个方面,分配器可包括多孔陶瓷材料、烧结金属、具有多个开口的导管或其组合。在其他方面,分配器可包括其他本文未列举但是可分散进料材料的材料和/或配置。在一方面,多个进口中的每一个均可以包括多个分配器。在另一方面,使用分配器可改善通往催化剂和/或催化剂床的进料材料流,使得进料材料更均匀地与催化剂床接触。在再一方面,进料材料流在催化剂或催化剂床的整个第一侧面上可以是均匀的或大体上均匀的。如本文所使用的术语大体上均匀的意在描述这样的方面,其中进料材料流在催化剂床的整个第一表面上都是近似等同的。在这样的方面,流和/或浓度仍然可以存在小的变化,但是与具有单一进口的可比流相比显著较少和/或较小。

[0077] 本公开的反应器可以具有单一或多个出口。在一方面,反应器可包括单一出口。在另一方面,反应器可包括多个,诸如,2、3、4或更多个出口。在一方面,反应器包括多个出口,并且任何两个或更多个出口可在下游组合成单一流。在另一方面,每个出口均可被设置成收集来自催化剂床的第二侧面(即与第一侧面对立的侧面)的流。在这样的方面,流经催化剂和/或催化剂床和/或与催化剂和/或催化剂床接触之后的未反应的进料材料、反应产物,和/或副产物可利用一个或多个出口收集。

[0078] 在一方面,反应器可还包括一个或多个用来收集冷凝物和/或油,例如石蜡基原油的位置。根据反应器的几何定向,一个(多个)收集点可以被设置成经由重力收集冷凝物和/或油。因而,在一方面,收集点可提供在反应器容器的底部。在另一方面,反应器容器可以被设计成使得生产和/或回收的任何冷凝物和/或油将流向一个或多个收集点。例如,反应器的下部可以是碗形状的,以便在单一点收集冷凝物和/或油。在另一方面,可在反应器内利用盘状器皿和/或滴盘辅助收集冷凝物和/或油。

[0079] 特定反应中使用的催化剂可以依据具体反应、进料材料、杂质和期望的产物进行选择。在各个方面,催化剂可以安设在床中,使得进料材料与催化剂床接触。在一方面,催化剂床安设在反应器的多个进口与反应器的一个或多个出口之间。催化剂床可以具有任何适合于与特定反应一起使用的厚度。在一方面,催化剂床没有显著阻碍进料材料和/或反应产物流穿过反应器(即,从进口到出口)。在另一方面,催化剂床可与反应器的内壁接触,从而将来自进口的进料材料流与通向一个(多个)出口的反应产物流分隔开。反应器可以被设计成使得进口与催化剂床之间存在第一气体空间,并且催化剂床与一个(多个)出口之间存在第二气体空间。在一方面,此种例如介于进口与催化剂床之间的气体空间可以使进料材料容易分配在整个催化剂床上。

[0080] 可在反应器内的一个或多个点处支撑催化剂床。在一方面,可使用多个支撑物将催化剂床设置在反应器内并防止移动。在具体方面,反应器可被设计成具有安设在顶表面上的进口和一个(多个)安设在底表面上的出口。在这样的方面,催化剂床可水平地安设在反应器内,用多个介于催化剂床底表面与反应器内部底壁之间的支撑物进行支撑。应注意,这个方面仅意在举例说明,并没有暗示具体几何定向或者没有具体几何定向被视为是本发明必需的。催化剂床的组合物可以包含加氢和/或脱氢反应中常规使用或者本领域技术人

员鉴定用于此种反应的任何合适的催化剂和/或支撑材料。加氢和脱氢反应的催化剂系统是已知的并且可商购获得。

[0081] 在使用期间并且根据具体反应和所使用的催化剂,催化剂床和/或反应器可表现出温度变化。对于放热反应,催化剂床和/或反应器可表现出温度的显著增高。类似地,对于吸热反应,催化剂床和/或反应器可表现出温度的显著降低。对于一些反应和/或催化剂系统,为了提高效率或者为了防止催化剂受到损害,将反应器和/或催化剂床温度维持在目标范围内可能是重要的。因而,在一方面,反应器可包括一个或多个可用于测量反应器或催化剂床内的温度的热电偶套管。在一方面,此类热电偶套管可以被设置成从反应器的外表面延伸至催化剂床内的位置。监测反应器内的温度的能力在优化效率及防止催化剂或反应器组件过热或损坏方面可能有用。

[0082] 在另一方面,可以采用用于加热和/或冷却催化剂床和/或反应器的机构。在各个方面,此种机构可包括用于加热或冷却催化剂床的加热元件或管。在另一方面,可以利用任何合适的装置控制和/或调节反应器或催化剂床的温度。在一方面,管可以安设在催化剂床中,其中流体,例如水可流动从而调节催化剂床的温度。在一方面,单一卷绕管或多个管可安设在催化剂床中,其中流体可从管中流过从而降低催化剂床的温度。需要时,流体可任选地加以冷却和/或再循环以在催化剂床中维持理想的温度。

[0083] 在一方面,反应器可以前端配置形式利用。在这样的方面,反应器可以在氢气、甲烷和一氧化碳除去之前设置在裂化气的压缩机组中。在另一方面,反应器可设置在C₂裂化器的下游。在再一方面,反应器可设置在甲烷馏除器的上游。当以前端配置形式使用时,进料材料可包含炔烃和/或烯烃化合物。在一方面,此种进料材料可包含大量氢气(例如约12摩尔%至约45摩尔%)。

[0084] 在另一方面,反应器可以后端配置形式利用。在这样的方面,反应器可设置在氢气、甲烷和/或一氧化碳除去单元的下游。在一方面,反应器可设置在氢气除去单元的下游,使得氢气在反应器进料中占到约1体积%至约4体积%。在另一方面,反应器可设置在一氧化碳除去单元的下游或其他地方,使得进料中不存在一氧化碳或存在极少量一氧化碳。在这样的方面,可以在将一氧化碳加入到反应器中之前将其加入到反应器进料中,或者将一氧化碳直接注入到反应器中。

[0085] 在其他方面,反应器可以连续方式操作,其中存在稳定的进料材料流。在另一方面,反应器可以间歇方式操作,其中给定量进料材料以单次脉冲方式或在固定的时间段内通过多个进口注入,在此之后进料材料流将停止行进。在再一方面,反应器可以半间歇法操作,其中反应器的一部分可以运转模式使用,而反应器的单独部分以再生模式操作。在这样的方面,一个或多个进口可处于运转模式,而另外的一个或多个进口可以同时或者以例如交替循环方式用于再生。在这样的方面,根据需要,催化剂或其部分可以在不完全终止工艺的情况下进行再生。在操作方面,一个或多个分割器或挡板可在反应器内用来将反应器的各部分隔离开来并且允许单独、同时的运转操作和再生操作。

[0086] 如前面指出的,多个独立反应器可以串联和/或并联配置形式利用。在各个方面,可以在工艺中使用2、3、4、5、6、7、8、9、10,或更多个独立反应器。在示例性双床反应器系统中,两个反应器按前端配置形式串联地安设。这种示例系统可以用于例如乙炔的加氢。对于丙烷馏除器应用,可以利用约2至约4个,例如,2、3或4个独立反应器。在一方面,不期望组分

的浓缩可能使给定数量的反应器成为必需。在类似方面,当用于脱氢反应时,约1至例如约10个反应器可以并联方式利用。

[0087] 在其他方面,本发明意在涵盖加氢和/或脱氢工艺,其中进料材料经由多个进口,例如2、3、4、5、6或更多个进口输送至反应器、催化剂和/或催化剂床。在另一方面,本发明意在涵盖加氢和/或脱氢工艺,其中反应产物、副产物和/或未反应的进料材料经由1、2、3或更多个出口从反应器、催化剂和/或催化剂床输送。

[0088] 在各个方面,反应器可作为含有乙烯或其他烯烃流的前端和/或后端乙炔除去单元,例如以串联或并联配置形式利用。在另一方面,反应器可用在用于将烷烃转化成烯烃的烷烃脱氢固定床工艺中。在一方面,本文所描述的反应器设计可以提供以下的一者或多者:高空速、低压降、改善的流分配,和/或改善的对失控反应的控制和/或预防。在其他方面,本文所描述的益处中的任何两个或更多个、三个或更多个,或四个可以通过使用本发明反应器获得。

[0089] 在一方面,反应器和/或加氢工艺可以在如下的空速下运转:约500/h至约50,000/h,例如约500/h、1,000/h、2,000/h、3,000/h、4,000/h、5,000/h、10,000/h、15,000/h、20,000/h、25,000/h、30,000/h、35,000/h、40,000/h、45,000/h,或50,000/h;约1,000/h至约50,000/h;约10,000/h至约50,000/h;约20,000/h至约50,000/h;或约30,000/h至约50,000/h,这取决于例如所使用的特定催化剂及反应器和/或催化剂床的温度。在一方面,反应器和/或加氢工艺可以在约20°C至约200°C,例如约20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C、190°C或200°C的温度下运转。

[0090] 在一方面,反应器和/或脱氢工艺可以在如下的空速下运转:约1/h至约1,000/h,例如,约1/h、2/h、3/h、4/h、5/h、8/h、10/h、15/h、20/h、25/h、30/h、35/h、40/h、45/h、50/h、55/h、60/h、65/h、70/h、75/h、80/h、90/h、100/h、150/h、200/h、250/h、300/h、350/h、400/h、450/h、500/h、550/h、600/h、650/h、700/h、750/h、800/h、850/h、900/h、950/h或1,000/h;约100/h至约1,000/h;约250/h至约1,000/h;或约500/h至约1,000/h,这取决于例如所使用的特定催化剂及反应器和/或催化剂床的温度。在一方面,反应器和/或脱氢工艺可以在约520°C至约650°C,例如,约520°C、530°C、540°C、550°C、560°C、570°C、580°C、590°C、600°C、610°C、620°C、630°C、640°C或650°C的温度下运转。应注意,本文针对加氢和脱氢反应列举的空速和温度意在举例说明,而无意于限制。因此,还意在包括比本文列举的这些值低或高的值。

[0091] 在另一方面,本发明反应器设计在运转期间可以表现出如下的压降:约0.05巴至约100巴,例如,约0.05巴、0.1巴、0.5巴、1巴、2巴、3巴、4巴、5巴、8巴、10巴、15巴、20巴、25巴、30巴、35巴、40巴、45巴、50巴、55巴、60巴、65巴、70巴、75巴、80巴、85巴、90巴、95巴或100巴。在其他方面,本发明反应器设计在运转期间可以表现出如下的压降:约5巴至约100巴、约10巴至约100巴、约40巴至约100巴、约0.05巴至约50巴,或约0.05巴至约10巴,或约0.05巴至约5巴。

[0092] 类似地,本发明反应器设计可以例如在加氢和/或脱氢工艺中在如下的压力下运转:约1psig至约500psig,例如,约1psig、5psig、15psig、25psig、35psig、45psig、55psig、75psig、95psig、115psig、135psig、155psig、175psig、195psig、215psig、235psig、

255psig、275psig、295psig、315psig、335psig、355psig、375psig、395psig、415psig、435psig、455psig、475psig或500psig。在其他方面,本发明反应器和/或工艺可在如下的压力下运转:约50psig至约500psig、约100psig至约500psig、约200psig至约500psig、约1psig至约400psig、约1psig至约100psig,或约1psig至约10psig。在再一方面,反应器和/或工艺可以在比本文具体列举的任何值高或低的其他压力下运转,并且本发明无意于局限于任何特定压力值或范围。

[0093] 在另一方面,本发明反应器和/或工艺可以利用具有如下的平均表面积 of 的催化剂:约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$,例如,约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $35\text{m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $125\text{m}^2/\text{g}$ 、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $175\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $225\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $275\text{m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $325\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $375\text{m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、 $425\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、 $475\text{m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $525\text{m}^2/\text{g}$ 、 $550\text{m}^2/\text{g}$ 、 $575\text{m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、 $625\text{m}^2/\text{g}$ 或 $650\text{m}^2/\text{g}$;或约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;大于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $650\text{m}^2/\text{g}$;或约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。类似地,催化剂可以包含具有如下的平均孔尺寸的多孔沸石载体:约 1Å 至约 20Å ,例如,约 1Å 、 2Å 、 3Å 、 4Å 、 5Å 、 6Å 、 7Å 、 8Å 、 9Å 、 10Å 、 11Å 、 12Å 、 13Å 、 14Å 、 15Å 、 16Å 、 17Å 、 18Å 、 19 或 20Å ;约 5Å 至约 20Å ;约 10Å 至约 20Å ;约 1Å 至约 15Å ;或约 1Å 至约 10Å 。在其他方面,催化剂可以包含具有如下的平均孔尺寸的介孔载体:约 20Å 至约 500Å ,例如,约 20Å 、 30Å 、 40Å 、

50Å 、 75Å 、 100Å 、 125Å 、 150Å 、 175Å 、 200Å 、 225Å 、 250Å 、

275Å 、 300Å 、 325Å 、 350Å 、 375Å 、 400Å 、 425Å 、 450Å 、 475Å 或 500Å 。

在其他方面,催化剂可以包含具有如下的平均孔尺寸的介孔载体:约 50Å 至约 500Å 、约 100Å 至约 500Å 、约 20Å 至约 300Å 、约 20Å 至约 200Å ,或约 20Å 至约 100Å 。在其他方面,可以使用具有本文未列举的表面积和/或孔尺寸的其他催化剂和/或载体,并且本发明无意于局限于催化剂和/或催化剂载体的任何特定表面积和/或孔尺寸。

[0094] 参考附图,图1示出具有两个进料进口3、4的反应器设计,这两个进料进口等同地或近似等同地分割来自进口2的进料。通过两个进料进口3、4,进料材料可以进入反应器1。反应产物、副产物和/或未反应的进料材料然后可以从出口5、6离开反应器,它们随后在下游组合成单一流7。来自组合出口7的流然后可以被导引至其他单元,导引至具有相同或不同设计的单独反应器,或者导引至收集容器。如图1中所示的多个进口的使用可以方便半间歇操作模式,半间歇操作模式对于需要频繁再生的催化剂可能有用。反应器可任选地包括滴盘8、9,其可帮助排出或回收浓缩物和/或石蜡基原油。在另一方面,如图2中所示,反应器可被配置成具有多个进口3、4和单一出口10。

[0095] 包括多个进口3、4和多个出口5、6的反应器的横断面图在图3中示出。在图3中,进料进口喷嘴3、4将进料材料输送至分配器12、13,该分配器将进料材料均匀地分配在催化剂床14上。催化剂床由支撑物15、16支撑。热电偶套管11可用来监测催化剂床的温度并且有效地控制可能发生的任何热点和/或失控状况。另外,浓缩物和/或石蜡基原油可收集在滴盘

17中并且可由单独的收集出口8收集,而不影响反应器的运转。

[0096] 反应器1可任选地包括用于调节催化剂床的温度的集成管18。在一方面,此类管可用来输送通过催化剂床14的冷却水。此类管可连接至用于冷却水的进口19和供已用过的冷却水用的出口20,如图4中所示。

[0097] 图5示出示例性前端加氢工艺,其中两个反应器以串联配置形式使用,它们位于C₂分离器的下游和甲烷馏除器的上游。图6示出示例性后端加氢工艺,其中两个反应器以并联配置形式使用,它们位于甲烷馏除器和C₂分离器的下游。

[0098] 在另一方面,诸如CO、CO₂、O₂和/或其他杂质或其组合的给定杂质的特定类型和/或浓度可以变化,这取决于给定反应器在工艺内的安置,例如,按前端技术或后端技术安置。在再一方面,给定催化剂的选择可以类似地变化,并且拥有本公开的本领域技术人员可以容易地针对期望的反应选择出合适的反应器配置和/或催化剂。

[0099] 应意识到,本发明的方法和反应器设计可以在许多示例的非限制性方面中的任一方面,诸如下面列举的那些方面加以描述。

[0100] 方面1:一种适用于加氢和/或脱氢工艺中的反应器,所述反应器包括:催化剂床、用于输送进料材料至催化剂床的多个进口,以及一个或多个出口,其中所述催化剂床包括具有约15m²/g至约650m²/g的表面积 of 的催化剂,并且其中所述反应器可提供用于加氢反应的约500/h至约50,000/h的空速或用于脱氢反应的约1/h至约1,000/h的空速中的至少一者。

[0101] 方面2:根据方面1所述的反应器,其还包括用于将进料材料均匀或大体上均匀地分配在整个催化剂床上的一个或多个分配器。

[0102] 方面3:根据方面1或2所述的反应器,其中所述催化剂床是固定床,其包括选择性加氢和/或脱氢催化剂。

[0103] 方面4:根据方面1-3中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床被设置成与一种或多种催化剂床支撑物接触。

[0104] 方面5:根据方面1-4中任一项所述的反应器,所述反应器是加氢反应器,其包括多个针对烯烃进料、含氧物进料或其组合的进口。

[0105] 方面6:根据方面1-5中任一项所述的反应器,其还包括用于回收浓缩物和/或石蜡基原油的滴盘。

[0106] 方面7:根据方面1-6中任一项所述的反应器,其还包括安设在所述反应器的外表面与所述催化剂床之间的一个或多个热电偶套管。

[0107] 方面8:根据方面1-7中任一项所述的反应器,其还包括用于调节所述催化剂床的温度的装置。

[0108] 方面9:根据方面1-8中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床包括加热和/或冷却元件。

[0109] 方面10:根据方面1-9中任一项所述的反应器,其中所述催化剂床包括用于冷却所述催化剂床的管。

[0110] 方面11:根据方面1-10中任一项所述的反应器,其中所述催化剂具有约30m²/g至约650m²/g的表面积。

[0111] 方面12:根据方面1-11中任一项所述的反应器,其具有至少约25,000/h的空速。

[0112] 方面13:根据方面1-12中任一项所述的反应器,其与常规加氢和/或脱氢反应器相

比具有以下特点:高空速、低压降、进料材料在整个催化剂床上的均匀分布或其组合。

[0113] 方面14:一种反应器系统,其包括多个以串联配置形式布置的方面1-12中任一项所述的反应器。

[0114] 方面15:一种反应器系统,其包括多个以并联配置形式布置的方面1-12中任一项所述的反应器。

[0115] 方面16:一种用于脱氢工艺的方法,所述方法包括通过所述多个进口将进料材料引入到方面1-12中任一项所述的反应器中,使得所述进料材料均匀地或大体上均匀地与所述催化剂床接触以产生反应产物。

[0116] 方面17:根据方面16所述的方法,其中所述进料材料包含一种或多种饱和烃,并且其中所述一种或多种饱和烃的至少一部分被转化成烯烃。

[0117] 方面18:根据方面16所述的方法,其中所述反应产物包含纯化的烯烃。

[0118] 方面19:一种用于加氢工艺的方法,所述方法包括通过所述多个进口将进料材料引入到方面1-12中任一项所述的反应器中,使得所述进料材料均匀地或大体上均匀地与所述催化剂床接触以产生反应产物。

[0119] 方面20:根据方面19所述的方法,其中所述进料材料包含乙炔,并且其中所述反应产物包含烯烃。

[0120] 方面21:根据方面16所述的方法,其中所述反应器提供约1/h至约1,000/h的空速。

[0121] 方面22:根据方面19所述的方法,其中所述反应器提供约500/h至约50,000/h的空速。

[0122] 方面23:根据方面16或19所述的方法,其中所述反应器表现出约0.05至约100巴的压降。

[0123] 方面24:根据方面16或19所述的方法,其中所述反应器与常规反应器相比提供改善的对失控反应的控制。

[0124] 方面25:根据方面16或19所述的方法,其中多个反应器以串联配置形式连接以提供前端乙炔除去系统。

[0125] 方面26:根据方面16或19所述的方法,其中多个反应器以并联配置形式连接以提供后端乙炔除去系统。

[0126] 本领域技术人员应意识到,在不背离本发明的范围或精神的情况下可以对本发明做出各种修改和更改。本领域技术人员在考虑本文公开的本发明的说明书和实践后可以显而易见地想到本发明的其他实施方案。说明书和实施例仅视为示例性的,本发明的真正范围和精神由所附权利要求书指出。

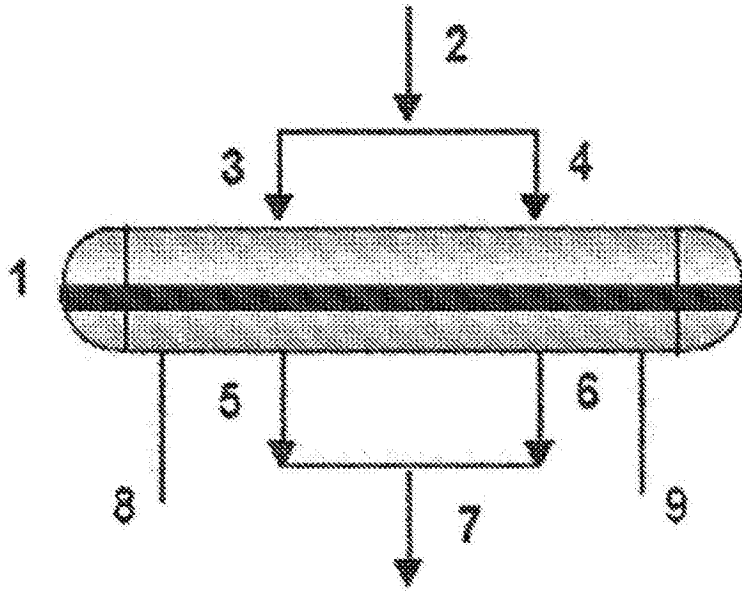


图1

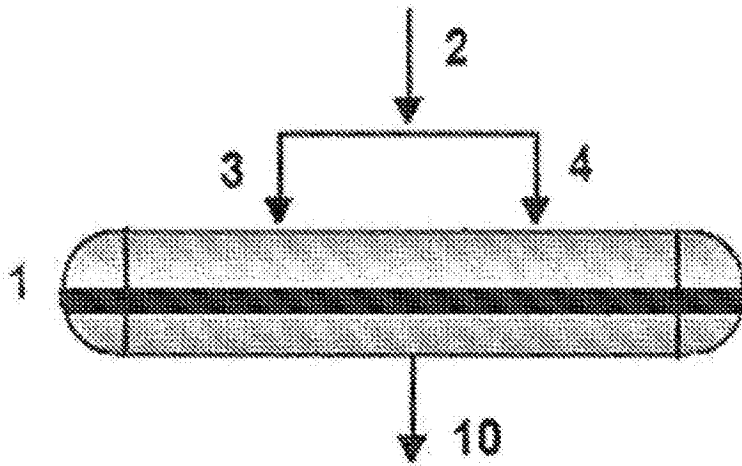


图2

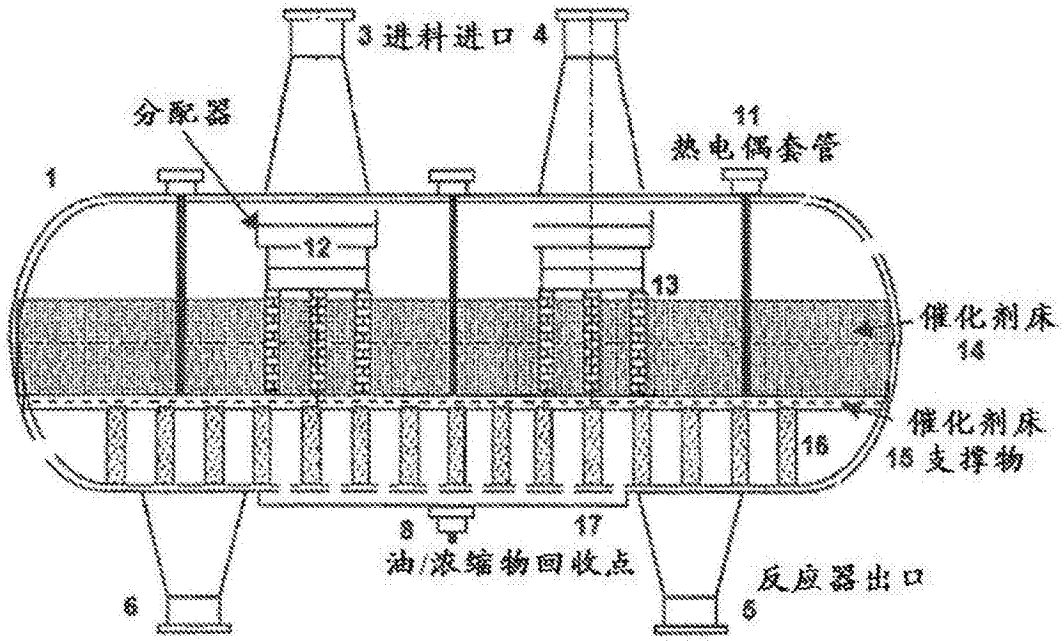


图3

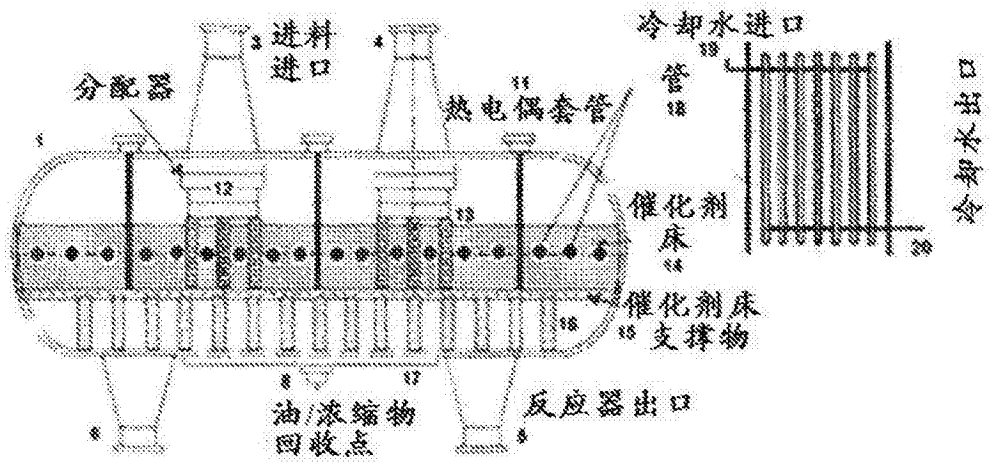


图4

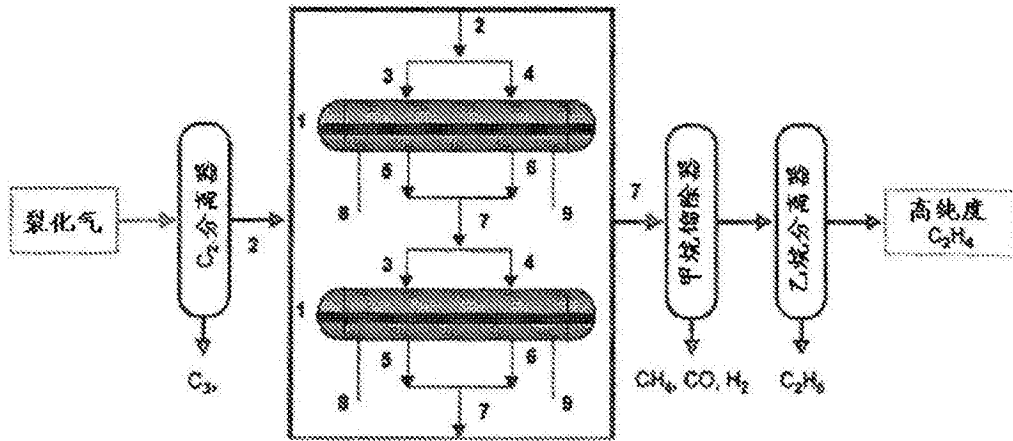


图5

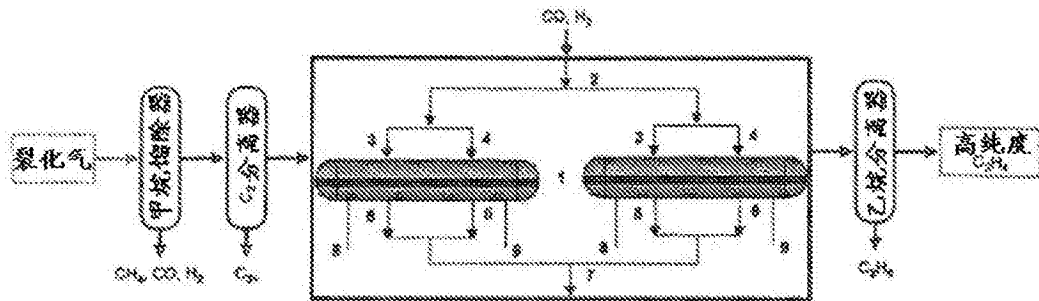


图6