



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114713282 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202110007139.9

(22) 申请日 2021.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114713282 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 丁佳佳 刘红星 陆贤 申学峰
管洪波

(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理
有限公司 11568
专利代理师 张宝香 彭晓玲

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101121532 A, 2008.02.13

CN 104549482 A, 2015.04.29

CN 110813365 A, 2020.02.21

CN 1167654 A, 1997.12.17

GB 600465 A, 1948.04.09

US 2013324624 A1, 2013.12.05

WO 9203225 A1, 1992.03.05

审查员 张爽

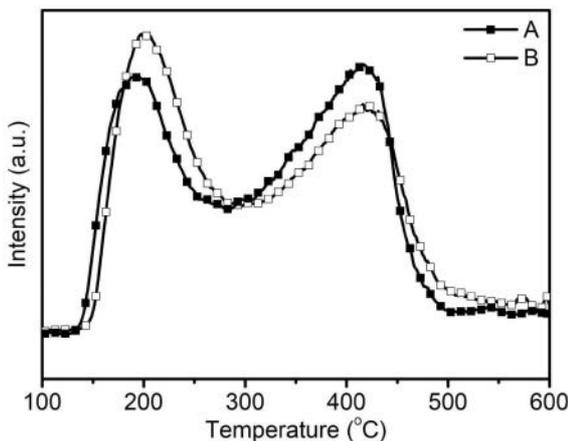
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种甲醇制烯烃催化剂的改性方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甲醇制烯烃催化剂的改性方法。该包括：(1)将甲醇制烯烃催化剂装入流化床反应器中，通入气体使所述催化剂呈流化状态，并将反应器升温至设定温度；(2)将含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入所述反应器中，连续流动对所述甲醇制烯烃催化剂进行处理；(3)步骤(2)所得的催化剂在含氧气氛中焙烧，得到改性的甲醇制烯烃催化剂。将改性的催化剂应用于甲醇制烯烃反应中，能够表现出优异的低碳烯烃选择性和较长的催化剂寿命，可用于甲醇制烯烃催化剂的工业生产中。



1. 一种甲醇制烯烃催化剂的改性方法,包括:

(1) 将甲醇制烯烃催化剂装入流化床反应器中,通入气体使所述催化剂呈流化状态,并将反应器升温至设定温度;

(2) 将含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入所述反应器中,连续流动对所述甲醇制烯烃催化剂进行处理;

(3) 步骤(2)所得的催化剂在含氧气氛中焙烧,得到改性后的甲醇制烯烃催化剂;

步骤(1)所述甲醇制烯烃催化剂是成型的SAPO-34分子筛催化剂颗粒,粒径为20~100微米;

步骤(1)所述设定温度为400-900℃;步骤(2)所述的处理的温度为400-900℃,处理时间为3-10h。

2. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(1)所述甲醇制烯烃催化剂中,强酸量占总酸量的50%以上。

3. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(1)所述设定温度为500-800℃;和/或,步骤(2)所述的处理的温度为500-800℃。

4. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的碱土金属选自钙、镁、钡中的至少一种,过渡金属选自钴、镍、锌中的至少一种;和/或,所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液中,碱土金属和/或过渡金属的质量浓度为0.1%-5.0%。

5. 按照权利要求4所述的改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液中,碱土金属和/或过渡金属的质量浓度为0.1%-3.0%。

6. 按照权利要求4所述的改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液中,碱土金属和/或过渡金属的质量浓度为0.5%-1.5%。

7. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入反应器的液时质量空速为2~40 h⁻¹。

8. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入反应器的液时质量空速为2~20 h⁻¹。

9. 按照权利要求1所述的改性方法,其特征在于,步骤(3)所述的含氧气氛为空气,所述的焙烧条件如下:焙烧温度为500-600℃,焙烧时间为2-5h。

10. 一种权利要求1-9任一所述甲醇制烯烃催化剂的改性方法制备的改性的甲醇制烯烃催化剂。

11. 一种权利要求1-9任一所述甲醇制烯烃催化剂的改性方法制备的改性的甲醇制烯烃催化剂在甲醇制烯烃反应中的应用。

一种甲醇制烯烃催化剂的改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇制烯烃催化剂的改性方法。

背景技术

[0002] 1984年,美国联合碳化物公司(UCC)发明了孔径在0.4nm左右的磷酸硅铝分子筛(简称SAPO分子筛)。SAPO分子筛是由 AlO_4 、 SiO_4 和 PO_4 四面体构成的晶体网络结构,晶体内的孔道因 Si^{4+} 取代 P^{5+} 或 Al^{3+} 产生的酸性或者用金属取代而产生酸性。在SAPO系列分子筛中,SAPO-34分子筛因其具有良好的热稳定性及水热稳定性、适中的酸性、较高的比表面积以及高度有序的微孔孔道,而广泛应用于现代石油加工工业中。最引人瞩目的是该分子筛作为活性组分应用于甲醇制烯烃(MTO)反应中,可以使甲醇近乎完全转化,乙烯和丙烯的选择性可超过80%。但是,SAPO-34分子筛在MTO反应中容易积炭失活,寿命较短。

[0003] SAPO-34分子筛在合成过程中由于硅分布不合理,会形成“硅岛”,与“硅岛”中的硅相连的铝形成的酸性位具有较强的酸性,这样的酸性在甲醇制烯烃反应中容易使催化剂发生过快的积碳的反应而使催化剂迅速失活,影响催化剂的性能发挥。目前,通过各种改性SAPO-34分子筛的方法来改善催化剂的酸性以延长其反应寿命,并进一步提高低碳烯烃选择性。比如,采用高温水热的方法对SAPO-34分子筛进行改性,以消除强酸性位(欧阳颖,罗一斌,舒兴田.石油炼制与化工,2009;40(4):22-25),水热改性后SAPO-34分子筛对正己烯和正己烷的裂解活性明显下降。CN1067603C公开了一种金属改性小孔磷硅铝型分子筛催化剂及其制备方法以及在MTO中的应用,其中,采用碱土金属或者过渡金属浸渍技术改性SAPO-34分子筛,以改善催化剂的酸性,但是当改性金属的添加量较少时,酸性的改善程度有限,而添加量过多时,会造成金属粒子的团聚,不仅会堵塞孔道还会降低反应物、产物的扩散效率,从而影响催化剂的性能。

[0004] 综上所述,如何调变甲醇制烯烃催化剂的整体性能,进而在高活性的情况下,进一步提高低碳烯烃选择性和催化剂的使用寿命,一直是科研人员研究的热点问题。

发明内容

[0005] 本发明的发明人经研究发现,现有技术均是对成型之前的SAPO-34分子筛物料进行改性,再将改性后的SAPO-34分子筛物料成型制成催化剂,采用这样的方法改性有以下几个方面的不足:一是虽然采用水热处理等方法改性可以改变分子筛的酸性和疏通孔道,但是后续的催化剂制备过程中加入粘结剂后又将疏通的孔道堵塞;二是直接采用金属盐溶液浸渍的方法对分子筛改性,金属分布不均匀,会堵塞分子筛的孔道。发明人巧妙地利用金属盐水溶液并在适宜的高温条件下处理成型后的SAPO-34分子筛催化剂,调节催化剂孔道和酸性等综合性能,实现在催化剂高活性的情况下,能够大幅提高低碳烯烃选择性和催化剂的使用寿命。

[0006] 针对现有技术中如何在保证催化剂高活性的情况下,进一步提高低碳烯烃选择性和催化剂的使用寿命的技术问题,本发明提供了一种新的甲醇制烯烃催化剂的改性方法。

[0007] 本发明提供的甲醇制烯烃催化剂的改性方法,包括:

[0008] (1) 将甲醇制烯烃催化剂装入流化床反应器中,通入气体使所述催化剂呈流化状态,并将反应器升温至设定温度;

[0009] (2) 将含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入所述反应器中,连续流动对所述甲醇制烯烃催化剂进行处理;

[0010] (3) 步骤(2)所得的催化剂在含氧气氛中焙烧,得到改性后的甲醇制烯烃催化剂。

[0011] 上述技术方案中,步骤(1)所述甲醇制烯烃催化剂是成型的SAPO-34分子筛催化剂颗粒,粒径为20~100微米。所述甲醇制烯烃催化剂中,强酸量占总酸量的50%以上。所述甲醇制烯烃催化剂的主要成分是以SAPO-34分子筛为活性组分,还可以含有载体组分、粘结剂组分等。其中,所述载体组分选自高岭土、膨润土、水滑石等中的至少一种,粘结剂组分源于铝溶胶、硅溶胶等中的至少一种。所述甲醇制烯烃催化剂的制备过程包括:将SAPO-34分子筛、载体组分、粘结剂组分和水充分混合后,经喷雾干燥,焙烧,制得所述催化剂,其中干燥条件如下:干燥温度为100~200℃,干燥时间为3~5h,焙烧条件如下:焙烧温度为500~600℃,焙烧时间为4~8h。所述催化剂的粒径为20~100微米,以确保催化剂能够在流化床反应器内充分流化。进一步地,以甲醇制烯烃催化剂的质量为基准,SAPO-34分子筛的质量含量为35%-60%,载体的质量含量为35%-60%,粘结剂的质量含量为5%-15%。

[0012] 上述技术方案中,步骤(1)所述气体可以选自空气或氮气等常用气体中的至少一种。

[0013] 上述技术方案中,步骤(1)所述设定温度为400-900℃,优选为500-800℃。

[0014] 上述技术方案中,步骤(2)所述的碱土金属选自钙、镁、钡等中的至少一种,过渡金属选自钴、镍、锌等中的至少一种。所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液中,金属源可以为可溶性盐,比如硝酸盐、醋酸盐以及硫酸盐等可溶性盐中的至少一种。所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液中,碱土金属和/或过渡金属的质量浓度为0.1%-5.0%,优选为0.1%-3.0%,进一步优选为0.5%-1.5%。

[0015] 上述技术方案中,步骤(2)所述处理的温度为400-900℃,优选为500-800℃,处理时间为3-10h。

[0016] 上述技术方案中,步骤(2)所述的含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液通入反应器的液时质量空速为2~40h⁻¹,优选为2~20h⁻¹。

[0017] 上述技术方案中,步骤(3)所述的含氧气氛可以为空气,所述的焙烧条件如下:焙烧温度为500-600℃,焙烧时间为2-5h。

[0018] 本发明还提供一种所述甲醇制烯烃催化剂的改性方法制备的改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0019] 上述技术方案中,改性后的甲醇制烯烃催化剂中,碱土金属和/或过渡金属的质量含量为0.1%-5%。

[0020] 本发明还提供一种所述甲醇制烯烃催化剂的改性方法制备的改性的甲醇制烯烃催化剂在甲醇制烯烃反应中的应用。

[0021] 上述技术方案中,所述烯烃包括乙烯、丙烯或其组合。

[0022] 上述技术方案中,甲醇制烯烃反应的操作条件如下:反应温度400-700℃,重时空速1-10h⁻¹,压力0.1-3.0MPa。

[0023] 本发明方法具有如下技术效果：

[0024] 1、本发明是对现有技术中现成的甲醇制烯烃催化剂进行改性，采用含有碱土金属和/或过渡金属的水溶液对甲醇制烯烃催化剂进行高温处理，这样同时借助高温水热以及碱土金属和/或过渡金属的修饰作用，一方面能够避免常规浸渍法引起的碱土金属和/或过渡金属堵孔的弊端，在疏通催化剂的孔道，特别是被粘结剂堵塞的孔道的同时，使催化剂中被覆盖的活性位点暴露出来，另一方面能够降低催化剂的强酸量，并形成更多有利于甲醇制烯烃反应的中强酸或者弱酸的活性位。与改性前的甲醇制烯烃催化剂或常规的改性方法相比，本发明改性的甲醇制烯烃催化剂不但具有高活性，还具有明显提高的双烯选择性和使用寿命，这是本领域技术人员根据常规改性方法所无法预料到的技术效果。

[0025] 2、本发明方法操作过程简单，适于工业化生产；

[0026] 3、现有工业装置中应用的甲醇制烯烃技术，双烯收率（乙烯+丙烯）可以达到80%~83%，在此基础上，收率若提高0.5个百分点，对万吨级的装置而言，经济效益将会十分可观。而根据本发明方法制备的甲醇制烯烃催化剂用于甲醇制烯烃过程中，表现出良好的催化性能，与改性前的甲醇制烯烃催化剂相比，双烯（乙烯+丙烯）收率可以提高2个百分点以上，甚至可以达到89%以上，还能显著增加催化剂的反应稳定性，使用寿命明显增加，取得了突出的技术效果。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1和实施例2所得催化剂A和催化剂B的NH₃-TPD谱图。

具体实施方式

[0028] 作为本发明的一种实施方式，需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定的。

[0029] 本发明中，由美国麦克ASAP-2020吸附仪采用低温液氮吸附法获得催化剂的比表面积、孔容和孔径分布等数据。样品的酸性采用程序升温脱附方法来测定，以NH₃为吸附质，He为载气，采用热导检测器(TCD)检测脱附信号，得到脱附NH₃浓度随温度变化的曲线。

[0030] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

[0031] 【实施例1】

[0032] 制备甲醇制烯烃催化剂。

[0033] 按照比例20%（重量）SAPO-34分子筛：20%（重量）高岭土：5%（重量）铝溶胶：55%（重量）去离子水称取原料。除水之外，配比的原料比例均为干基重量比。将高岭土与水均匀混合，用剪切机剪切15分钟，加入铝溶胶，继续剪切15分钟，再加入SAPO-34分子筛，持续剪切30分钟，直到获得均匀的悬浮液，随后对悬浮液进行喷雾干燥，之后将喷雾干燥获得的催化剂送入马弗炉中，在550℃焙烧6小时后得到可以在流化床反应器内流化良好的甲醇制烯烃催化剂，所得产物记为A，粒径为50~80微米。

[0034] A的孔容为0.23mL/g，其中微孔孔容为0.10mL/g，介/大孔孔容为0.13mL/g。

[0035] A的NH₃-TPD谱图如图1所示，从图1可以看出，制备的流化床催化剂A的NH₃-TPD谱图有两个峰，其中150-250℃为催化剂的弱酸峰，400-450℃为催化剂的强酸峰，强酸量约占总酸量的65%。

[0036] 【实施例2】

[0037] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0038] 原料取自于【实施例1】制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0039] 室温下配制1wt%的硝酸镁溶液,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入氮气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至500℃,待温度稳定后,将硝酸镁溶液以3g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理4h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为B,其中改性的甲醇制烯烃催化剂B中,镁的质量含量为3%。

[0040] B的孔容为0.25mL/g,其中微孔孔容为0.12mL/g,介/大孔孔容为0.13mL/g。

[0041] B的NH₃-TPD谱图如图1所示,从图1可以看出,相较于A的NH₃-TPD谱图,B的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0042] 【实施例3】

[0043] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0044] 原料取自于【实施例1】制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0045] 室温下配制1.5wt%的硝酸锌溶液,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入氮气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至600℃,待温度稳定后,将硝酸锌溶液以2g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理3h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为C,其中改性的甲醇制烯烃催化剂C中,锌的质量含量为4%。

[0046] C的孔容为0.25mL/g,其中微孔孔容为0.12mL/g,介/大孔孔容为0.13mL/g。

[0047] C的NH₃-TPD谱图与B类似,相较于A的NH₃-TPD谱图,C的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0048] 【实施例4】

[0049] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0050] 原料取自于【实施例1】制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0051] 室温下配制0.5wt%的醋酸镁溶液,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入空气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至800℃,待温度稳定后,将醋酸镁溶液以5g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理6h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为D,其中改性的甲醇制烯烃催化剂D中,镁的质量含量为4.5%。

[0052] D的孔容为0.25mL/g,其中微孔孔容为0.11mL/g,介/大孔孔容为0.14mL/g。

[0053] D的NH₃-TPD谱图与B类似,相较于A的NH₃-TPD谱图,D的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0054] 【实施例5】

[0055] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0056] 原料取自于【实施例1】制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0057] 室温下配制1wt%的硝酸镍与醋酸钡的混合溶液,其中硝酸镍与醋酸钡的质量比例为1:1,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入空气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至600℃,待温度稳定后,将混合盐溶液以2g/min的速率通过恒流泵

输入到反应器中,处理3h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为E,其中改性的甲醇制烯烃催化剂E中,镍和钡的质量含量为5%。

[0058] E的孔容为0.24mL/g,其中微孔孔容为0.11mL/g,介/大孔孔容为0.13mL/g。

[0059] E的NH₃-TPD谱图与B类似,相较于A的NH₃-TPD谱图,E的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0060] **【实施例6】**

[0061] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0062] 原料取自于**【实施例1】**制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0063] 室温下配制0.5wt%的硝酸钴溶液,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入空气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至550℃,待温度稳定后,将硝酸钴溶液以2g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理4h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为F,其中改性的甲醇制烯烃催化剂F中,钴的质量含量为3.8%。

[0064] F的孔容为0.24mL/g,其中微孔孔容为0.10mL/g,介/大孔孔容为0.14mL/g。

[0065] F的NH₃-TPD谱图与B类似,相较于A的NH₃-TPD谱图,F的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0066] **【实施例7】**

[0067] 制备改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0068] 原料取自于**【实施例1】**制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0069] 室温下配制1wt%的硝酸镁与硝酸锌的混合溶液,其中硝酸镁与硝酸锌的质量比例为1:1,称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入空气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至600℃,待温度稳定后,将硝酸镁与硝酸锌的混合溶液以2g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理3h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为G,其中改性的甲醇制烯烃催化剂G中,镁和锌的质量含量为4.5%。

[0070] G的孔容为0.23mL/g,其中微孔孔容为0.11mL/g,介/大孔孔容为0.12mL/g。

[0071] G的NH₃-TPD谱图与B类似,相较于A的NH₃-TPD谱图,G的强酸量和强度均有一定降低,弱酸的量有一定增加。

[0072] **【对比例1】**

[0073] 制备高温改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0074] 原料取自于**【实施例1】**制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0075] 称取50g催化剂装入流化床反应器中,通入氮气,使催化剂在反应器内充分流化起来,同时将反应器升温至500℃,待温度稳定后,将纯水以3g/min的速率通过恒流泵输入到反应器中,处理4h后,关闭恒流泵,通入空气,在550℃焙烧5h,将催化剂卸出,所得产物记为H。

[0076] **【对比例2】**

[0077] 制备金属改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0078] 原料取自于**【实施例1】**制备的甲醇制烯烃催化剂。

[0079] 室温下溶解过量的硝酸镁并制备出饱和硝酸镁溶液,称取50g甲醇制烯烃催化剂,并将催化剂平铺于蒸发皿上,将上层硝酸镁溶液滴在催化剂上,直至溶液被完全吸收,并置

于通风处室温干燥,完全干燥后放置于90℃的烘箱内烘干后焙烧,所得产物记为I。其中改性的甲醇制烯烃催化剂I中,镁的质量含量为3%。

[0080] 【对比例3】

[0081] 制备金属改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0082] 原料取自于【对比例1】制备的高温改性后的甲醇制烯烃催化剂。

[0083] 室温下溶解过量的硝酸镁并制备出饱和硝酸镁溶液,称取50g高温改性后的甲醇制烯烃催化剂,并将催化剂平铺于蒸发皿上,将上层硝酸镁溶液滴在催化剂上,直至溶液被完全吸收,并置于通风处室温干燥,完全干燥后放置于90℃的烘箱内烘干后焙烧,所得产物记为J。其中改性的甲醇制烯烃催化剂J中,镁的质量含量为3%。

[0084] 【对比例4】

[0085] 制备金属改性的甲醇制烯烃催化剂。

[0086] 原料取自于【对比例1】制备的高温改性后的甲醇制烯烃催化剂。

[0087] 室温下溶解过量的硝酸锌并制备出饱和硝酸锌溶液,称取50g高温改性后的甲醇制烯烃催化剂,并将催化剂平铺于蒸发皿上,将上层硝酸锌溶液滴在催化剂上,直至溶液被完全吸收,并置于通风处室温干燥,完全干燥后放置于90℃的烘箱内烘干后焙烧,所得产物记为K。其中改性的甲醇制烯烃催化剂K中,锌的质量含量为4%。

[0088] 应用例

[0089] 将【实施例1-7】、【对比例1-4】所得的催化剂用于甲醇制烯烃反应。采用固定流化床催化反应装置,反应器为不锈钢管,考察所用的工艺条件为:催化剂装填量40.0g,反应温度为480℃,重量空速 6h^{-1} ,压力0.1MPa,评价结果如表1所示。可以看到,改性的催化剂在甲醇制烯烃反应中可明显提高双烯选择性,且催化剂使用寿命得到显著提高。本发明中,各产物选择性以质量分数计。表1中的气相产物分析结果为甲醇在催化剂上反应时双烯选择性最高点时的数据。

[0090] 表1

催化剂	催化剂寿命 (min)	气相产物分析 (%)				
		甲烷	乙烯	乙烷	丙烯	双烯收率
A	30	1.75	55.53	1.35	32.07	87.60
B	40	1.61	54.47	1.49	34.76	89.23
C	40	1.91	56.80	1.30	32.92	89.72
D	45	1.57	54.94	1.31	34.52	89.46
[0091] E	40	1.60	54.92	1.32	34.73	89.65
F	40	1.53	55.12	1.10	33.89	89.01
G	40	1.73	56.30	1.79	33.24	89.54
H	35	2.53	54.38	1.04	34.53	87.91
I	30	1.41	53.74	1.22	33.12	86.86
J	30	2.02	53.56	1.11	32.81	86.37
K	30	2.29	54.03	1.44	32.62	86.65

[0092] 以上详细描述了本发明的具体实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

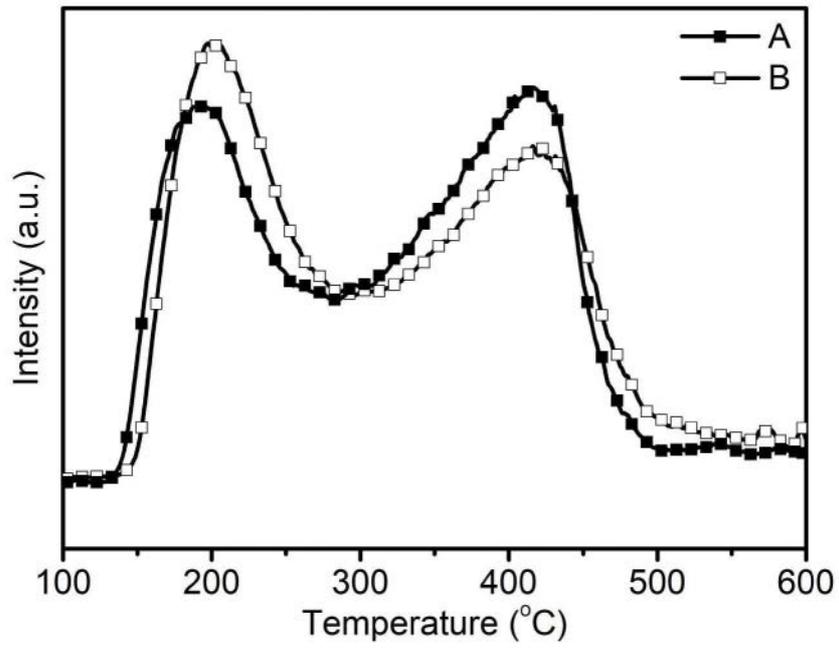


图1