



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104525196 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201410766469.6

C07C 5/333(2006.01)

(22)申请日 2014.12.11

审查员 马芳

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104525196 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

(72)发明人 巩金龙 蒋锋 曾亮 刘刚

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理
事务所(普通合伙) 12214

代理人 王秀奎

(51)Int.Cl.

B01J 23/63(2006.01)

B01J 32/00(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

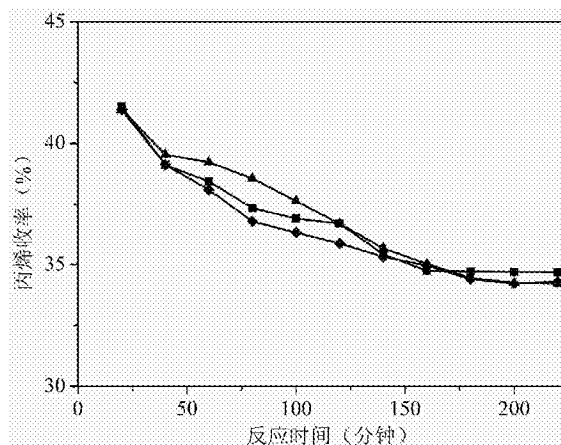
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂及其制备方法和应用,以CeO₂-Al₂O₃双氧化物为载体,以Pt为活性组分,以Ga为助剂,首先采用浸置法制备CeO₂-Al₂O₃双氧化物载体,然后将得到的载体浸渍于氯铂酸和硝酸镓溶液,干燥,焙烧,得到催化剂。本发明催化剂适用于临氢气氛下的低链烷烃脱氢制烯烃,以丙烷脱氢制丙烯为例,CeO₂的加入提供晶格氧以帮助抑制积碳,Ga一方面与Pt形成合金改变产物和反应物与活性中心Pt的作用力,另一方面嵌入CeO₂的晶格中,提高CeO₂的储氧及氧移动能力。CeO₂和Ga加入提高了丙烯选择性和抗积碳能力,保证该催化剂在高温条件下有较好的反应稳定性。



1. 负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂的制备方法,其特征在于,按照下述步骤进行制备:

步骤1,将六水合硝酸铈溶于去离子水中,所述去离子水的体积等于载体氧化铝的孔体积,所述六水合硝酸铈的用量为0.2523-0.7570质量份;

步骤2,将1.8质量份载体氧化铝等体积浸渍于步骤1制备的硝酸铈水溶液中,干燥以使水分全部蒸发,铈元素全部浸渍到载体氧化铝上后,在空气气氛和550-650℃下焙烧2-4h,得到氧化铈和氧化铝的复合氧化物;

步骤3,将0.12-0.60质量份的九水合硝酸镓溶于去离子水中,将2质量份步骤2制备的氧化铈和氧化铝的复合氧化物等体积浸渍在硝酸镓的水溶液中,并加入2体积份的0.010g/mL的氯铂酸水溶液,干燥以使水分全部蒸发,金属铂和镓元素全部浸渍到氧化铈和氧化铝的复合氧化物上,在空气气氛和550-650℃下焙烧2-4h,最后在氢气气氛充分还原即可得到负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂。

2. 根据权利要求1所述的负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂的制备方法,其特征在于,在步骤2中,进行干燥时,在室温20-25℃下自然干燥12h,再在70-90℃下干燥12h。

3. 根据权利要求1所述的负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂的制备方法,其特征在于,在步骤3中,进行干燥时,在室温20-25℃下自然干燥12h,再在70-90℃下干燥12h。

负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种负载型催化剂及其制备方法和应用,具体的说,是涉及一种负载于 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双氧化物复合载体上的PtGa催化剂及其制备方法和在低链烷烃脱氢制烯烃中的应用(以丙烷脱氢制丙烯为例)。

背景技术

[0002] 丙烯是塑料、合成橡胶和合成纤维三大合成材料的基本原料,主要用于生产丙烯腈、丙酮、环氧丙烷等产品。目前,丙烯供应主要来自石脑油裂解制乙烯和石油催化裂化过程的副产品。但是,随着页岩气技术的发展,乙烷变得越来越廉价易得,乙烯生产工艺也开始从石脑油裂解转向乙烷蒸汽裂解,因而丙烯的供应受到限制,价格也随之上升。加上传统工艺的高耗能,低选择性,以及石油资源的短缺,促使人们寻找更经济更高效的丙烯等低链烯烃生产方式。由于丙烷与丙烯之间存在较大的价格差,丙烷脱氢(PDH)工艺近年来受到越来越多的关注,每年约六百万吨的丙烯是通过丙烷脱氢工艺生产,并且全球范围内几十套PDH装置处于筹建或在建状态。其中中国就已在建或规划15套装置,其总产能超过600万吨/年。

[0003] 丙烷脱氢的反应式为: $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = 124.3\text{KJ/g}\cdot\text{mol}$ 。由于丙烷催化脱氢反应是强吸热反应,受热力学平衡控制,高温、低压条件有利于反应的进行。目前,丙烷脱氢主要有五大工艺,包括Catofin(Lummus)、Oleflex(UOP)、STAR(UHDE)、FBD(Snamprogetti and Yarsintez)和Linde-BASF PDH,所有这些技术都采用Pt系或Cr系催化剂,其中Catofin(Lummus)和Oleflex(UOP)是应用最广泛的两套工艺。Oleflex工艺选用Pt系催化剂,使用移动床反应器,完全连续化操作,单程转化率在35%-40%左右,选择性84%。铂系催化剂具有较高的转化率和选择性,但在反应过程中易积碳而失活,稳定性较差。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,解决的是现有铂系催化剂积碳严重,易失活和选择性低的技术问题,提供了一种负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂及其制备方法及在丙烷脱氢中的应用,克服了Pt系催化剂积碳严重,失活速率快和丙烯选择性低的问题,从而提高了丙烯收率,同时催化剂能实现优异的循环性能。

[0005] 本发明的技术目的通过下述技术方案予以实现:

[0006] 负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂,以 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物为载体,以金属铂(Pt)为活性中心,以金属镓(Ga)为助剂,金属铂和镓以纳米颗粒的形式分散在二氧化铈和氧化铝的复合氧化物载体结构中,以整个催化剂质量为基准,金属铂的质量含量百分数为1%,即金属铂的质量与整个催化剂质量的比值;金属镓的质量含量百分数为1—5%,即金属镓的质量与整个催化剂质量的比值;二氧化铈的质量含量百分数为5—15%,即二氧化铈的质量与整个催化剂质量的比值,简写为 $\text{Pt}_x\text{Ga}_y/\text{CeAl}$ 催化剂,其中x和y分别为金属镓和

二氧化铈的质量含量百分数。

[0007] 在上述催化剂中,金属镓的质量含量百分数为3—5%,二氧化铈的质量含量百分数为10—15%。

[0008] 在上述催化剂中,金属铂和镓以纳米颗粒的形式分散,颗粒大小为2—3nm,优选金属铂和镓以合金纳米颗粒的形式分散。

[0009] 在上述催化剂中,所述氧化铝选用 γ - Al_2O_3 。

[0010] 上述催化剂的制备方法,按照下述步骤进行制备:

[0011] 步骤1,将六水合硝酸铈溶于去离子水中,所述去离子水的体积等于载体氧化铝(Al_2O_3)的孔体积,所述六水合硝酸铈的用量($\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为0.2523-0.7570质量份;

[0012] 步骤2,将1.8质量份载体氧化铝等体积浸渍于步骤1制备的硝酸铈水溶液中,干燥以使水分全部蒸发,铈元素全部浸渍到载体氧化铝上后,在空气气氛和550—650℃下焙烧2-4h,得到氧化铈和氧化铝的复合氧化物(即 CeO_2 - Al_2O_3 复合氧化物);

[0013] 在步骤2中,进行干燥时,在室温20—25℃下自然干燥12h,再在70—90℃下干燥12h;

[0014] 步骤3,将0.12-0.60质量份的九水合硝酸镓($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于去离子水中,将2质量份步骤2制备的氧化铈和氧化铝的复合氧化物等体积浸渍在硝酸镓的水溶液中,并加入2体积份的0.010g/mL的氯铂酸水溶液,干燥以使水分全部蒸发,金属铂和镓元素全部浸渍到氧化铈和氧化铝的复合氧化物上,在空气气氛和550—650℃下焙烧2-4h,最后在氢气气氛充分还原即可得到负载于双氧化物复合载体的铂镓催化剂。

[0015] 在步骤3中,进行干燥时,在室温20—25℃下自然干燥12h,再在70—90℃下干燥12h。

[0016] 上述催化剂在丙烷催化脱氢反应中的应用,按照下述步骤进行:

[0017] 步骤1,将催化剂装入固定床反应器,通入氮氢混合气,450—500℃下对催化剂进行还原至少1h,氮氢混合气中氢气体积百分比为10—15%;

[0018] 在步骤1中,所述氮氢混合气通入流速为50—80ml/min,还原时间为1—2h;

[0019] 步骤2,还原完成后控制固定床反应器温度为550—650℃,以质量空速为 $3\text{--}10\text{h}^{-1}$ 通入反应气进行反应,反应气为体积比为1:1的丙烷和氢气的混合气,并采用氮气为平衡气。

[0020] 在上述技术方案中,催化剂预先进行压片处理,以得到20-40目的颗粒状催化剂进行使用。

[0021] 使用日本理学公司Rigaku D/max-2500形衍射仪进行测试,以Cu/K α 射线为光源进行测定。靶为铜靶,2 θ 测角范围为20~80°,扫描速度为4°/min,测试样品均为研磨后的粉末,由图1可以看出,通过所采用的浸渍法合成了 CeO_2 - Al_2O_3 双氧化物复合载体。使用日本电子公司的JEM-2100F型号场发射透射电子显微镜进行测试,可以看出由此方法所得的催化剂中Pt、Ga合金以颗粒形式(图中黑色颗粒)存在,合金的颗粒大小在2-3nm,分散较为均匀。

[0022] 与现有技术相比,本发明的催化剂以 CeO_2 - Al_2O_3 双氧化物为载体,以Pt为活性组分,Ga为助剂。采用 CeO_2 - Al_2O_3 为载体, CeO_2 能提高晶格氧以帮助消除积碳,Ga一方面与Pt形成合金,改变反应物与产物同Pt的相互作用,提高烯烃选择性和催化剂稳定性,另一方面嵌入 CeO_2 晶格中,提高 CeO_2 的储氧能力和氧移动能力,进一步提高催化剂的消除积碳能力。本发明的催化剂适用于临氢气氛下,对丙烷脱氢制丙烯具有良好的效果,在高温条件下脱氢活性很高,丙烯选择性可达到99%,并具有良好的稳定性。

附图说明

[0023] 图1是本发明中制备的氧化铈和氧化铝的复合氧化物的XRD谱图,其中▼代表Al₂O₃峰,◆代表CeO₂峰。

[0024] 图2是本发明制备的催化剂的TEM照片。

[0025] 图3是本发明制备的催化剂和对比例的丙烷转化率的测试图,其中曲线1为本发明的催化剂Pt₃Ga/10CeAl,曲线2为Pt/10CeAl,曲线3为Pt/Al₂O₃。

[0026] 图4是本发明制备的催化剂和对比例的丙烯选择性的测试图,其中曲线1为本发明的催化剂Pt₃Ga/10CeAl,曲线2为Pt/10CeAl,曲线3为Pt/Al₂O₃。

[0027] 图5是本发明制备的Pt₃Ga/10CeAl催化剂的循环再生反应测试图,其中■为第一次循环反应,◆为第二次循环反应,▲为第三次循环反应。

具体实施方式

[0028] 下面通过具体的实施例对本发明作进一步的详细描述。使用的Al₂O₃的信息如下:厂商:国药集团化学试剂有限公司;型号:γ-Al₂O₃;基本性质:比表面积230m²/g;平均孔径:8.5nm;孔体积:0.66cm³/g。

[0029] 实施例1

[0030] (1)取0.5046g硝酸铈六水合物溶于3g去离子水中,将1.8gAl₂O₃浸置于上述溶液中,超声30min,室温干燥12h,80℃干燥12h;

[0031] (2)将(1)得到的固体在600℃下焙烧3h得到复合氧化物载体CeO₂-Al₂O₃;

[0032] (3)取0.36g硝酸镓溶于3g去离子水中,将2g CeO₂-Al₂O₃浸置于上述溶液,再加入浓度为0.01g/mL的氯铂酸溶液,超声30min,室温干燥12h,80℃干燥12h;

[0033] (4)将(2)得到的固体在600℃下焙烧3h,得到PtGa_x/CeO₂-Al₂O₃,最后在500℃H₂气氛下还原1h,得到Pt_xGa_y/CeAl催化剂。其中,x和y分别为Ga和CeO₂在催化剂中的质量百分数,x为3,y为10。

[0034] (5)将Pt₃Ga/10CeAl₃粉末催化剂压片为20-40目的颗粒状催化剂;

[0035] (6)将压片后的Pt₃Ga/10CeAl催化剂装入固定床反应器,通入氮氢混合气,在500℃温度下对所述催化剂预还原1h,氮氢混合气中氢气体积比为10%;

[0036] (7)还原完成后控制反应器床层温度为600℃,以丙烷质量空速为10h⁻¹通入反应气,其中丙烷和氢气摩尔比为1:1,平衡气为氮气。

[0037] 丙烷转化率、丙烯选择性以及丙烯收率以下列各式进行计算:

$$[0038] \quad \text{转化率: } Conv(\%) = \frac{[F_{C_3H_8}]_{in} - [F_{C_3H_8}]_{out}}{[F_{C_3H_8}]_{in}} \times 100$$

$$[0039] \quad \text{选择性: } Sel(\%) = \frac{3 \times [F_{C_3H_6}]_{out}}{3 \times [F_{C_3H_6}]_{out} + 2 \times [F_{C_2H_4}]_{out} + 2 \times [F_{C_2H_6}]_{out} + [F_{CH_4}]_{out}} \times 100$$

$$[0040] \quad \text{收率: } Yield(\%) = \frac{Conv(\%) \times Sel(\%)}{100}$$

[0041] 其中, $[F_{C_3H_8}]_{in}$ 代表反应器入口处丙烷的体积流速, $[F_{C_3H_8}]_{out}$ 、 $[F_{C_3H_6}]_{out}$ 、 $[F_{C_2H_6}]_{out}$ 、 $[F_{C_2H_4}]_{out}$ 、 $[F_{CH_4}]_{out}$ 分别代表反应器出口处丙烷、丙烯、乙烷、乙烯及甲烷的气体体积流速。

[0042] 反应产物采用气象色谱仪在线分析, 丙烷转化率, 丙烯选择性及丙烯收率与时间的关系如表1所示。

[0043] 表1、不同反应时间的丙烷转化率, 丙烯选择性及丙烯收率

[0044]

反应时间(h)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烯收率(%)
1	40	99	39.6
5	36	99	35.6
10	33	99	32.7

[0045] 由表1可见, 该催化剂具有较高的活性和丙烯选择性, 并且体现了较好的稳定性。催化剂不断失活, 是由于反应所产生的积碳引起的。

[0046] 依据实施例1方法制备的Pt3Ga/10CeAl、依据实施例1方法不添加金属镓制备的Pt/10CeAl、依据实施例1方法制备的Pt/Al₂O₃催化剂(不添加金属镓和氧化铈)的丙烷转化率, 丙烯选择性和催化剂稳定性对比如附图所示。与Pt/Al₂O₃催化剂相比, CeO₂的引入能够利用晶格氧以消除积碳, 从而提高Pt/10CeAl催化剂的稳定性。而进一步引入Ga之后, 一方面Ga与Pt形成相互作用, 改变反应物、产物同活性位的作用, 从而提高丙烯选择性; 另一方面Ga离子嵌入CeO₂晶格中, 提高CeO₂的储氧能力和氧移动能力, 进一步提高催化剂的消除积碳能力和反应稳定性。附图所示的活性测试清楚地表明了CeO₂和Ga对丙烷脱氢催化剂的促进作用。Pt3Ga/10CeAl催化剂的循环再生反应测试图, 再生程序: 500℃, 体积百分含量2%的O₂/N₂混合气烧炭2h。经历3个再生循环之后, 丙烯收率没有明显下降, 表面Pt3Ga/10CeAl催化剂具有良好的循环性能。

[0047] 实施例2:

[0048] 采用实施例1方法进行反应, 其区别仅在于步骤(1)的硝酸铈六水合物的质量为0.2523g, 所得催化剂y为5。

[0049] 实施例3:

[0050] 采用实施例1方法进行反应, 其区别仅在于步骤(1)的硝酸铈六水合物的质量为0.7570g, 所得催化剂y为15。

[0051] 实施例4:

[0052] 采用实施例1方法进行反应, 其区别仅在步骤(3)硝酸镓的用量为0.12g, 所得催化剂x为1。

[0053] 实施例5:

[0054] 采用实施例1方法进行反应, 其区别仅在步骤(3)硝酸镓的用量为0.60g, 所得催化剂y为5。

[0055] 实施例6:

[0056] 采用实施例1方法进行反应, 其区别仅在步骤(1)和(3)中室温干燥12h, 70℃干燥12h。

[0057] 实施例7:

[0058] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(1)和(3)中室温干燥12h,90℃干燥12h。

[0059] 实施例8:

[0060] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(2)和(4)中步骤中焙烧温度为550℃。

[0061] 实施例9:

[0062] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(2)和(4)中步骤中焙烧温度为650℃。

[0063] 实施例10:

[0064] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(2)和(4)中步骤中焙烧时间为4h。

[0065] 实施例11:

[0066] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(2)和(4)中步骤中焙烧时间为5h。

[0067] 实施例12:

[0068] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(7)的反应温度为550℃。

[0069] 实施例13:

[0070] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在步骤(7)的反应温度为650℃。

[0071] 实施例14:

[0072] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在于步骤(7)的丙烷质量空速为 3h^{-1} 。

[0073] 实施例15:

[0074] 采用实施例1方法进行反应,其区别仅在于步骤(7)的丙烷质量空速为 7h^{-1} 。

[0075] 关于上述实施例结果和数据,均采用反应后5h的活性数据做对比,以考察不同参数对催化剂反应性能的影响。

[0076] (一) CeO_2 质量百分含量对催化剂反应活性的影响,参见表2。反应条件同实施例1、2、3。

[0077] 表2、 CeO_2 质量百分含量对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0078]

CeO_2 百分含量(%)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
5	33	96	31.7
10	36	99	35.6
15	32	97	31.0

[0079] 从以上结果可以看到,随着 CeO_2 的含量增加,丙烯的选择性变化不大,可以说明选择性主要受Ga的影响,但丙烷的转化率出现先增加后降低的趋势,丙烯的收率也会在 CeO_2 的含量为10%时达到峰值。可见, CeO_2 的质量含量为10%时,丙烷转化率为36%,丙烯选择性为99%。丙烯收率达到35.6%,达到了最优值。

[0080] (二)Ga的质量百分含量对催化剂反应活性的影响,参见表3。反应条件同实施例1、4、5。

[0081] 表3、Ga的质量百分含量对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0082]

Ga分含量(%)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
----------	----------	----------	---------

1	30	96	28.8
3	36	99	35.6
5	32	99	31.7

[0083] 从以上结果可以看出,随着Ga含量的增加,丙烷转化率先增加后减少,而选择性则先增加后保持不变,但整体变化不大。故Ga的含量为3%时,催化剂的效用达到最优。

[0084] (三)PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中干燥温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响参见表4。反应条件同实施例1、6、7。

[0085] 表4、PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中干燥温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0086]

干燥温度(°C)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
70	35	97	33.9
80	36	99	35.6
90	33	96	31.7

[0087] 从以上结果可以看出,随着干燥温度的增加,转化率和选择性都先增后减,说明干燥温度过低和过高都不利于活性组分的分散,导致催化剂性能降低,80°C的干燥温度为最优干燥温度。

[0088] (四)PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中焙烧温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响参见表5。反应条件同实施例1、8、9。

[0089] 表5、PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中焙烧温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0090]

焙烧温度 (°C)	丙烷初始转化率 (%)	丙烯初始选择性 (%)	丙烷初始收率 (%)
550	33	96	31.7
600	36	99	35.6
650	30	95	28.5

[0091] 从以上结果可以看出,随着焙烧温度的增加,转化率同选择性一样,都呈现先增加后减少的趋势,说明焙烧温度过低不利于催化剂的成型,而温度过高则容易导致活性组分的烧结,最优的焙烧温度为600°C。

[0092] (五)PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中焙烧时间对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响参见表6。反应条件同实施例1、10、11。

[0093] 表6、PtGa/CeO₂-Al₂O₃制备过程中焙烧时间对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0094]

焙烧时间(h)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
2	33	96	31.7

3	36	99	35.6
4	34	95	32.3

[0095] 从以上结果可以看出,随着焙烧时间的增加,转化率呈现先增加后减少的趋势,而选择性则基本保持不变,说明焙烧时间过短不利于催化剂的成型,而时间过长则容易导致活性组分的烧结,最优的焙烧时间为3h。

[0096] (六)反应温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响,参见表7。反应条件同实施例1、12、13。

[0097] 表7、反应温度对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0098]

反应温度(°C)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
550	30	99	29.7
600	36	99	35.6
650	40	80	32.0

[0099] 从以上结果可以看出,随着反应温度的增加,转化率逐渐增加,这是因为丙烷脱氢是一个吸热反应,但选择性在650°C时很低,甲烷等副产物很多,所以丙烯产率在600°C的反应温度下达到最优。

[0100] (七)丙烷空速对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响,参见表8。反应条件同实施例1、14、15。

[0101] 表8、丙烷空速对催化剂反应活性和丙烯选择性的影响

[0102]

丙烷空速(h ⁻¹)	丙烷转化率(%)	丙烯选择性(%)	丙烷收率(%)
------------------------	----------	----------	---------

[0103]

4	40	99	39.6
10	36	99	35.6
15	25	99	24.8

[0104] 从以上结果可以看出,随着反应空速的增加,转化率逐渐减小,而选择性保持不变,大空速说明单位时间内处理的反应物量大,这是具有实际意义的,综合考虑可以发现空速为10h⁻¹时最优。

[0105] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

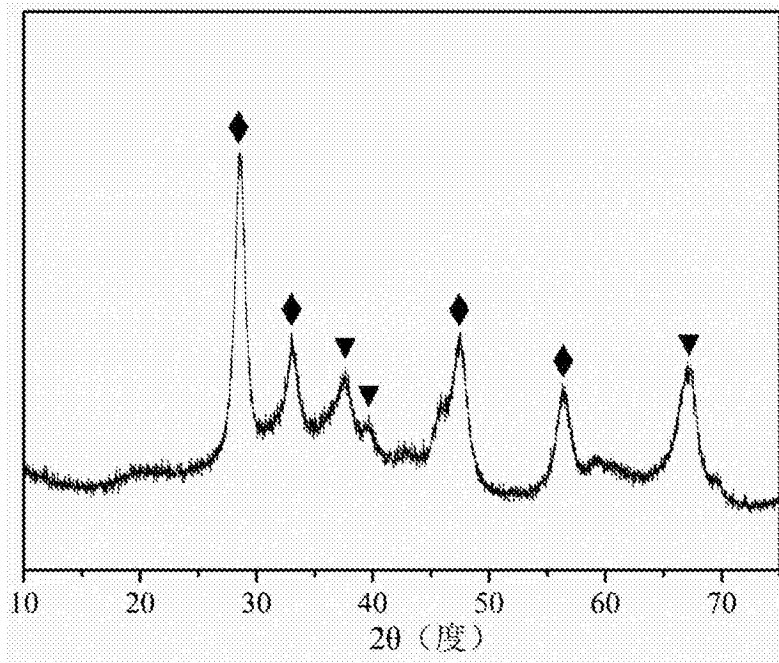


图1

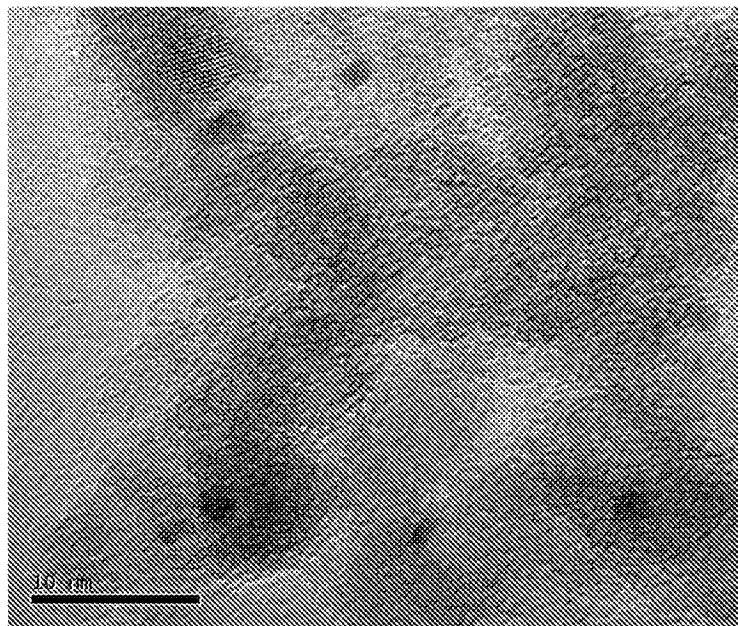


图2

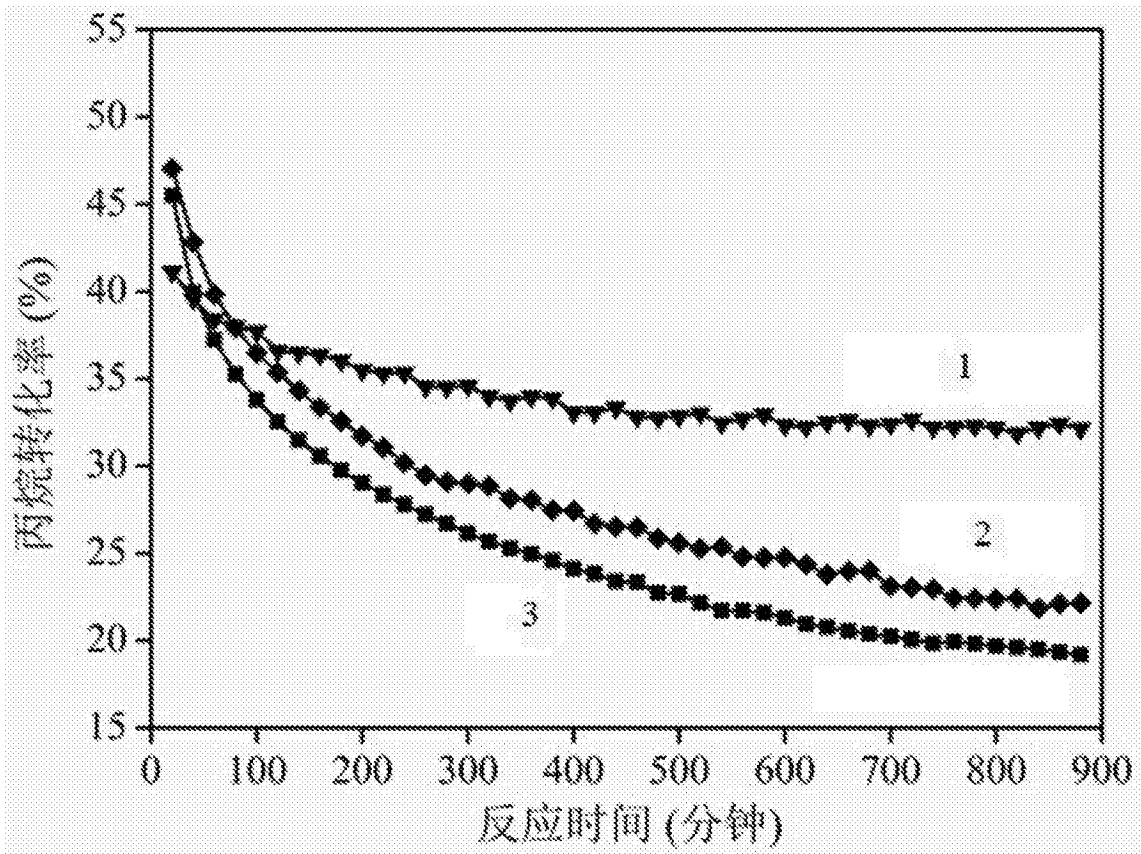


图3

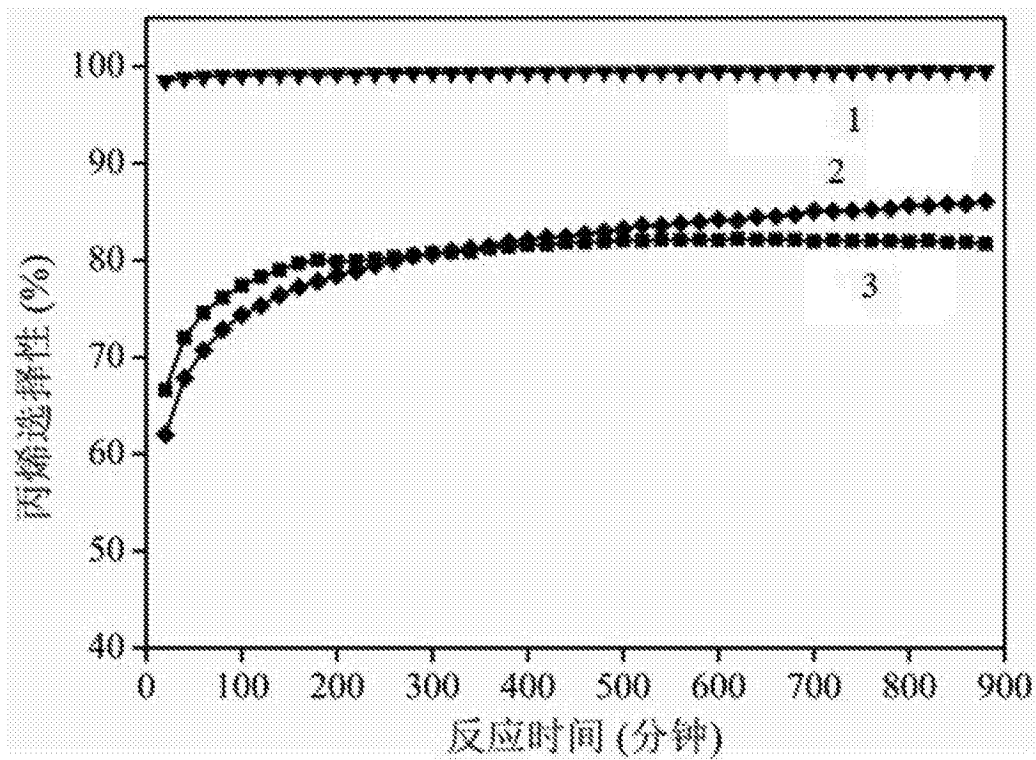


图4

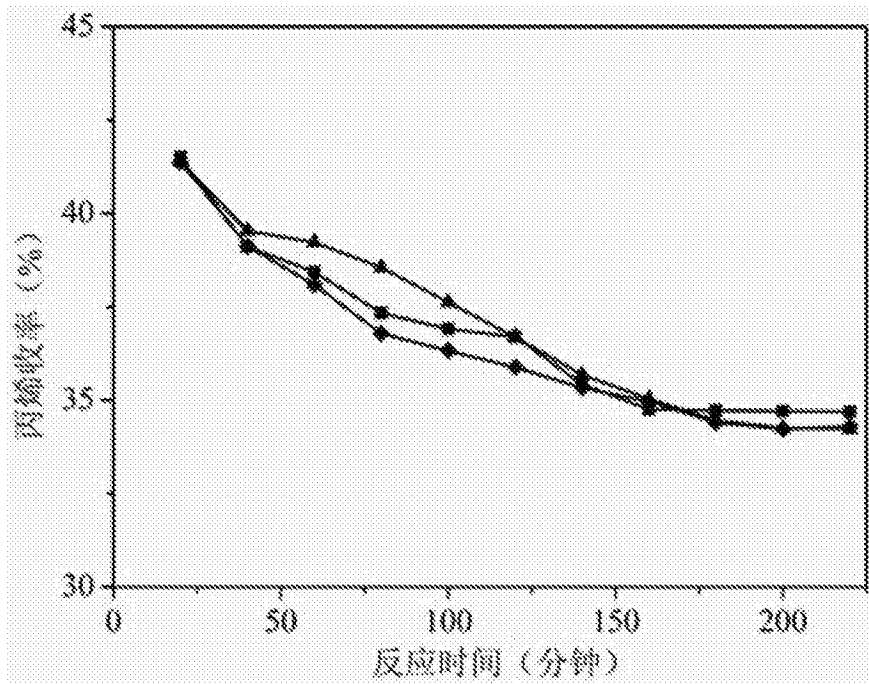


图5