



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107973720 A

(43)申请公布日 2018.05.01

(21)申请号 201610932562.9

(22)申请日 2016.10.25

(71)申请人 黑龙江鑫创生物科技开发有限公司

地址 150028 黑龙江省哈尔滨市科技一街
653号

(72)发明人 刘桂梅 任吉秋 杨昆 安永生

(74)专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权
代理有限公司 23211

代理人 梁超

(51) Int. Cl.

C07C 209/36(2006.01)

C07C 211/52(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法

(57)摘要

本发明提供一种微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,使用的微通道反应器进行硝化反应和催化加氢反应,合成3,4-二氯苯胺的方法包括以下步骤:硝化反应:将邻二氯苯预热;浓硝酸与浓硫酸混合预热,物料预热后进入反应模块组进行反应,精制得中间体3,4-二氯硝基苯;催化加氢反应:将3,4-二氯硝基苯溶解于溶剂中,加入负载Pd的活性炭催化剂,加入脱氯抑制剂后预热;预热后与氢气进入反应模块组进行反应,后处理得到3,4-二氯苯胺。本发明提供的方法物料混合效果好,温度、物料比例控制精确,提高了反应的收率和产品的纯度;反应安全稳定、时间短无放大效应,在工业生产上有广阔的应用前景。

1. 一种微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:使用的微通道反应器包括预热模块组和反应模块组,预热模块组与反应模块组串联,预热模块组包括一个预热模块或两个以上并联的预热模块,反应模块组包括一个反应模块或两个以上串联的反应模块;合成3,4-二氯苯胺的方法包括以下步骤:

1) 硝化反应:将原料邻二氯苯作为物料1,进入预热模块;将浓硝酸与浓硫酸分别作为物料2与物料3,进入另一预热模块,物料1、2、3预热后进入反应模块组进行反应,收集流出的反应液,后处理精制后得到中间体3,4-二氯硝基苯;

2) 催化加氢反应:将3,4-二氯硝基苯溶解于甲醇中,加入负载10% (w/w) Pd的活性炭催化剂,加入脱氯抑制剂后作为物料4,进入预热模块;物料4预热后与氢气进入反应模块组进行反应,收集流出的反应液,后处理得到3,4-二氯苯胺。

2. 根据权利要求1所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:步骤1) 所述反应温度为0~50℃,更优选30~45℃;物料预热温度与反应温度相同;物料在反应模块组中的总停留时间为30s~120s。

3. 根据权利要求2所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:步骤2) 所述的反应温度为80~140℃,更优选120℃;物料预热温度与反应温度相同;物料在反应模块组中的总停留时间为30s~90s。

4. 根据权利要求1或3所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:步骤1) 所述的浓硫酸的质量分数为98%,浓硝酸的质量分数为65%;硝酸与硫酸的摩尔比为1:1.0~1:3.0,更优选1:2.0;邻二氯苯与硝酸的摩尔比为1:1.5~1:4.0,更优选1:3.5。

5. 根据权利要求1、3或4所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:步骤2) 所述的3,4-二氯硝基苯溶解于溶剂甲醇的浓度为0.5mol/L~1mol/L;3,4-二氯硝基苯与负载10% (w/w) Pd的活性炭催化剂的质量比为1:0.02~1:0.1;3,4-二氯硝基苯与脱氯抑制剂的质量比为1:0.02~1:0.1;3,4-二氯硝基苯与氢气的摩尔比为1:3.0~1:4.0,更优选1:3.5;反应的压力为0.5~1.5MPa。

6. 根据权利要求1、3或5所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:物料之间的比例用计量泵来控制;所述反应模块的材质为碳硅陶瓷、特种玻璃、涂有耐腐蚀层的不锈钢金属或聚四氯乙烯中的一种以上,可承受的最大安全压力为1.5~1.8MPa;所述预热模块为直型结构或两进一出的心型结构模块;所述反应模块为两进一出或单进单出的心型结构模块,连接顺序为预热模块、两进一出结构的反应模块、单进单出结构的反应模块,两进一出结构的反应模块用于预热后混合反应,单进单出结构的反应模块用于延长反应停留时间。

7. 根据权利要求6所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:所述脱氯抑制剂为吗啉、三乙胺、乙醇胺、亚磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯中的一种或二种以上。

8. 根据权利要求7所述的微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,其特征在于:所述有机溶剂为乙醇、甲醇、四氢呋喃、二氧六环、氯仿中的一种或二种以上。

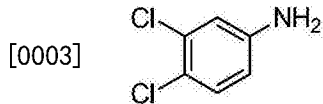
一种微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成领域,具体涉及一种合成3,4-二氯苯胺的方法。

背景技术

[0002] 3,4-二氯苯胺是有机合成领域常用的化学中间体,主要用作农药及工业染料,结构如下:



[0004] 农药工业上主要用于合成敌草隆和灭草灵等除草剂;染料工业上主要用作偶氮染料;在医药方面作用合成杀菌剂TCC等,与硫氰酸铵混合可以制得3,4-二氯苯基硫脲,可用作生物活性组分中间体。此外,还可用于制备3,4-二氯苯酚和毛织品等。总体来看,我国除草剂原料需求量大,为3,4-二氯苯胺的广泛应用奠定了基础,因而其工艺开发具有广阔的市场前景。

[0005] 目前合成3,4-二氯苯胺的方法主要有氯化还原法与硝化还原法两种:中国专利CN104211601详细报道了氯化还原法详细过程,该方法以对氯硝基苯为起始原料,经过氯气氯化在苯环引入氯原子后得到3,4-二氯硝基苯,随后经过还原而得到3,4-二氯苯胺;中国专利CN102675120和CN103342650报道了以邻二氯苯为起始原料,经过混酸硝化和还原的方法得到3,4-二氯苯胺。目前工业大规模生产中3,4-二氯苯胺的合成主要以邻二氯苯为起始原料,经过硝化还原法得到3,4-二氯苯胺,其中硝化试剂较多使用硫酸与硝酸的混酸,而硝基还原较多使用金属催化剂催化加氢的方法,但是在传统的反应釜及换热效率低下的管氏反应器中进行3,4-二氯苯胺的合成时存在如下的明显缺陷:

[0006] 1. 硝化反应属于强放热反应,在常规的反应釜中操作时都需要控制在比较低的温度下进行,若反应放出的热量不能及时带走、反应温度无法精确控制体系中会生成大量的异构体1,2-二氯硝基苯,工艺操作十分复杂,放大效应明显、能耗高,收率低。

[0007] 2. 催化加氢反应是典型的气-液-固三相反应,在反应釜中操作时,为保证三相之间充分接触,通常需要高温高压和长时间的反应,能耗高,并且由于反应时间过长会使反应体系中会出现大量脱氯杂质,最终产物杂质多,不宜纯化,收率低;而由于H₂的易燃易爆属性,生产中若发生泄露则安全隐患极大;同时高温情况下反应时间过长,催化剂表面结构发生了比较大的改变,因此催化剂回收后很难直接套用。

发明内容

[0008] 为克服上述缺点,本发明提供一种微通道反应器合成3,4-二氯苯胺的方法,该反应器与传统反应釜相比具有传质传热效率高、操作方便、可以精确控制反应时间,占地面积小、绿色环保安全等优点;该方法操作简单、放热可控、生产周期短、环保安全,且所得产品异构体少,收率高、纯度高。

[0009] 本发明提供的合成3,4-二氯苯胺的方法中,利用微通道反应器尺寸微型化的设

计,把化学反应控制在微小的空间内,狭窄的微通道缩短了物料传质和传热的距离和时间,从而实现物料的混合能够在毫秒能完成,基于以上设计,邻二氯苯的硝化过程虽然放热十分剧烈,但在微通道反应器上仍然能够保证反应温度在设定范围之内,无飞温及过热现象。而在催化加氢反应过程中物料在反应器内气-液-固三相反应能够有效强化相态混合,提高其反应本征反应速率,同时极小的持液量大大降低了氢气泄露燃烧爆炸的安全隐患,提高了催化剂Pd/C的回收利用率,为了实现上述发明目的,申请人提供了以下技术方案:

[0010] 使用的微通道反应器包括预热模块组和反应模块组,预热模块组与反应模块组串联,预热模块组包括一个预热模块或两个以上并联的预热模块,反应模块组包括一个反应模块或两个以上串联的反应模块;合成3,4-二氯苯胺的方法包括以下步骤:

[0011] 1) 硝化反应:将原料邻二氯苯作为物料1,进入预热模块;将浓硝酸与浓硫酸分别作为物料2与物料3,进入另一预热模块,物料1、2、3预热后进入反应模块组进行反应,收集流出的反应液,后处理精制后得到中间体3,4-二氯硝基苯;

[0012] 2) 催化加氢反应:将3,4-二氯硝基苯溶解于甲醇中,加入负载10% (w/w) Pd的活性炭催化剂,加入脱氯抑制剂后作为物料4,进入预热模块;物料4预热后与氢气进入反应模块组进行反应,收集流出的反应液,后处理得到3,4-二氯苯胺;

[0013] 本发明的一个优选方案中,上述步骤1)所述反应温度为0~50℃,更优选30~45℃;物料预热温度与反应温度相同;物料在反应模块组中的总停留时间为30s~120s。

[0014] 本发明的一个优选方案中,上述步骤2)所述的反应温度为80~140℃,更优选120℃;物料预热温度与反应温度相同;物料在反应模块组中的总停留时间为30s~90s。

[0015] 本发明的一个优选方案中,上述步骤1)所述的浓硫酸的质量分数为98%,浓硝酸的质量分数为65%;硝酸与硫酸的摩尔比为1:1.0~1:3.0,更优选1:2.0;邻二氯苯与硝酸的摩尔比为1:1.5~1:4.0,更优选1:3.5。

[0016] 本发明的一个优选方案中,上述步骤2)所述的所述的3,4-二氯硝基苯溶解于溶剂甲醇的浓度为0.5mol/L~1mol/L;3,4-二氯硝基苯与负载10% (w/w) Pd的活性炭催化剂的质量比为1:0.02~1:0.1;3,4-二氯硝基苯与脱氯抑制剂的质量比为1:0.02~1:0.1;3,4-二氯硝基苯与氢气的摩尔比为1:3.0~1:4.0,更优选1:3.5;反应的压力为0.5~1.5MPa。

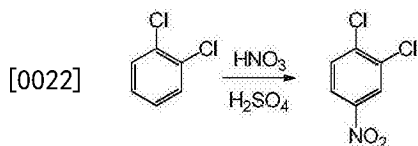
[0017] 本发明的一个优选方案中,上述各步骤物料之间的比例用计量泵来控制;所述反应模块的材质为碳硅陶瓷、特种玻璃、涂有耐腐蚀层的不锈钢金属或聚四氟乙烯中的一种以上,可承受的最大安全压力为1.5~1.8MPa;所述预热模块为直型结构或两进一出的心型结构模块;所述反应模块为两进一出或单进单出的心型结构模块,连接顺序为预热模块、两进一出结构的反应模块、单进单出结构的反应模块,两进一出结构的反应模块用于预热后混合反应,单进单出结构的反应模块用于延长反应停留时间。

[0018] 本发明的一个优选方案中,上述所述脱氯抑制剂为吗啉、三乙胺、乙醇胺、亚磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯中的一种或二种以上。

[0019] 本发明的一个优选方案中,上述所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷中的一种或二种以上。

[0020] 为了方便理解,将本发明的一些优选方案整理如下:

[0021] 1. 硝化反应:反应式:

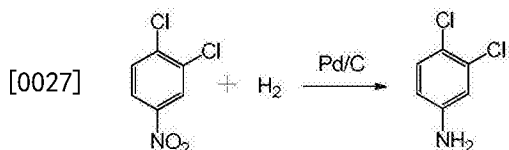


[0023] 将原料邻二氯苯作为物料1,经计量泵A进入预热模块1,预热温度与反应温度相同;将65%的浓硝酸与98%的浓硫酸分别作为物料2与物料3,分别经过计量泵B和计量泵C进入预热模块2,预热温度与反应温度相同;经过四个模块进行反应后流出反应器,收集流出的反应液,后处理得到中间体3,4-二氯硝基苯。

[0024] 通过控制计量泵的流量来调节邻二氯苯与硝酸的摩尔比为1:1.0~1:4.0,优选1:1.5;硝酸与硫酸的摩尔比为1:1.0~1:3.0,优选1:2.0;反应温度为0~50℃,优选30~45℃;停留时间为30s~120s。

[0025] 该方案使用的微通道反应系统由多块模块组成。模块的材质为特种玻璃、涂有耐腐蚀层的不锈钢金属、聚四氟乙烯等。反应系统可抗腐蚀,反应的最大安全压力为1.5~1.8MPa。模块类型为心型结构与直行结构,直行结构用于物料的预热,心形结构分为单进单出与两进一出两种类型,两进一出用于物料预热及预热后的混合反应,而单进单出用于延长反应的停留时间,反应模块的多少具体由反应的停留时间决定。连接方式为(结合图2):物料1经过预热模块1与反应模块3串联;物料2和物料3经过预热模块2与预热模块1并联,与反应模块3串联。

[0026] 2. 催化加氢反应:反应式:



[0028] 通过控制浆料泵的流速以及气体流量计的流量来调节物料3,4-二氯硝基苯与物料氢气的摩尔比为1:3.0~1:4.0,优选1:3.5;3,4-二氯硝基苯与10%Pd/C的质量比为1:0.02~1:0.1;3,4-二氯硝基苯与脱氯抑制剂的质量比为1:0.02~1:0.1;反应温度为80~140℃,优选120℃;停留时间为30s~60s,反应的压力为0.5~1.5MPa。

[0029] 该方案使用的微通道反应系统由多块模块组成。模块的材质为特种玻璃、涂有耐腐蚀层的不锈钢金属、聚四氟乙烯等。反应系统可抗腐蚀,反应的最大安全压力为1.5~1.8MPa。模块类型为心型结构与直行结构,直行结构用于物料的预热,心形结构分为单进单出与两进一出两种类型,两进一出用于物料预热后的混合反应,而单进单出用于延长反应的停留时间,反应模块的多少具体由反应的停留时间决定。连接方式为(结合图3):物料4经过预热模块7与反应模块8串联;氢气不经预热直接接入反应模块8。

[0030] 本方案所提供的方法具有如下有益效果:

[0031] 一. 邻二氯苯硝化反应放热十分剧烈,低温滴加过程耗时长,能耗高,由于大生产设备的传质及传热效率的低下,该步硝化反应的副产物1,2-二氯硝基苯的含量因局部温度过高由小试设备生成时的10%提高至20%左右,给反应后处理纯化带来了很大的困难,产品3,4-二氯硝基苯的纯度通常只有95%左右,收率不超过60%。而本提案中借助于微通道反应器高效的传质传热作用,瞬间即可吸收反应放出大量的热量,保证反应温度维持在设定范围内,不需要像常规反应釜中低温滴加来避免局部浓度过大或控温不准引起的副反

应,其中该步主要的副产物1,2-二氯硝基苯的含量在使用微通道反应器进行生产时含量只有5%左右,产品3,4-二氯硝基苯的纯度提高至99%,收率提高到了90%以上。

[0032] 二.3,4-二氯硝基苯的加氢还原是典型的气-液-固三相反应,在传统反应釜中进行操作时随着体积的增大三相之间的接触面积会大大降低,反应需在高温高压下进行,由于氢气易燃易爆,该反应安全隐患极大,同时过长的反应时间也会使得该步产生大量加氢脱氯副产物,含量通常占15%以上,该步反应收率只有60%左右,产品纯度95%。而反应时间过长也使得催化剂Pd/C表面结构及活性发生了比较大的该步,很难直接回收套用。而本提案中所涉及的连续流微通道反应器因其微结构的独特设计对气-液-固三相非均相有很好的强化作用,无需在很高的压力下反应时间可以由24小时缩短到不足1分钟,降低了反应的能耗,降低了成本,因反应器的微结构持液量低使得氢气没有大量泄露的可能,安全性有了很大的提升,同时可以从根本上抑制3,4-二氯硝基苯因反应时间过长而产生的脱氯杂质,使该步反应的收率提高至95%,粗品中脱氯副产物不超过1%,产品纯度大于99%。催化剂Pd/C在反应器上使用后可直接套用,实验结果表明催化剂在循环5次使用后仍有很高的活性。

附图说明

[0033] 图1有机玻璃材质微通道反应器的模块物料流通管道形状结构示意图,其中(a)为心型单进单出模块,(b)为心型两进一出模块,(c)为直型模块。

[0034] 图2硝化反应流程及微通道反应器连接关系示意图,其中A、B、C分别为计量泵,1为直型预热模块,2为心型两进一出预热模块,3为心型两进一出反应模块,用于预热后混合反应,4、5、6分别为心型单进单出反应模块。

[0035] 图3催化加氢反应流程及微通道反应器连接关系示意图,其中D为气体流量计,7为直型预热模块,8为心型两进一出反应模块,用于预热后混合反应,9-12分别为心型单进单出反应模块。

具体实施方式:

[0036] 3,4-二氯苯胺的制备:

[0037] 对比例:

[0038] 1.硝化反应:

[0039] 称取580g的65%浓硝酸放入2L的圆底烧瓶中,控制温度0~20℃,量取1170g的98%浓硫酸在该温度下缓慢滴入浓硝酸中配置混酸,控制内温不超过20℃,大约4小时滴加完毕。

[0040] 称取350g的邻二氯苯,降温至0~10℃,将配置好的混酸缓慢滴入其中,滴加过程剧烈放热,控制滴加的速度保证反应的内温不超过10℃,8小时滴加完毕,缓慢升温至50℃并保温搅拌2小时,原料反应完毕,异构体1,2-二氯硝基苯的含量为18.5%。反应体系降至室温,静置分层,分液,水相加入300ml的二氯甲烷萃取一次,合并有机相,加入饱和Na₂CO₃洗涤有机相至中性,无水Na₂SO₄干燥后旋蒸除去有机溶剂,减压精馏后得到产物251.4g,收率55.0%,液相纯度95.1%。

[0041] 2.催化加氢反应:

[0042] 称取上步反应得到的3,4-二氯硝基苯240g,加入到2.5L的甲醇中,加入24g的10% Pd/C做催化剂,24g的吗啉做脱氯抑制剂,向反应体系中通过H₂,并保证反应体系内的压力为2.0~3.0Mpa,升温至80℃并保温反应24小时,原料反应完毕,脱氯杂质含量为15.5%,反应体系降至室温,过滤除去催化剂Pd/C,旋干溶剂,减压精馏得到最终产品3,4-二氯苯胺122.5g,收率60.5%,纯度95.3%。

[0043] 由上可见,在常规反应釜中合成3,4-二氯苯胺时,硝化反应需要在低温下缓慢滴加,耗时长,反应过程中有大量的2,3-二氯硝基苯,收率与纯度都较低;而催化加氢反应由于气-液-固非均向反应传质效果不好使得反应时间长、温度高,反应过程中有大量的脱氯杂质生成,同样给后处理及纯化带来很大的困难,在此基础上对该工艺在500L反应釜内进行了公斤级别的生产,结果如下:

[0044] 1. 硝化反应:

[0045] 邻二氯苯投料50Kg,反应过程中混酸的配置与混酸的滴加时间都在12h以上,处理得到3,4-二氯硝基苯收率为45.5%,异构体1,2-二氯硝基苯含量为21.3%,液相纯度95.1%。

[0046] 2. 催化加氢反应:

[0047] 3,4-二氯硝基苯投料30Kg,在反应釜中控制反应温度为150℃,反应釜压力为5.0MPa,反应时间24h,后处理得到最终产品3,4-二氯苯胺收率为51.1%,脱氯杂质含量18.8%,纯度96.1%。

[0048] 以上数据说明该工艺在传统的反应釜中生产存在着十分明显的放大效应。而微通道反应器利用的是连续流反应的优点,可以避免上述釜式反应器中的放大效应,无需中试和试生产,直接由实验到大生产的无缝对接,实现连续稳态生产和本质安全。以下内容为连续流微通道反应器的具体操作:

[0049] 实施例1

[0050] (1) 称取400g的邻二氯苯作为物料1,量取300ml的浓硝酸作为物料2,量取500mL的浓硫酸作为物料3;

[0051] (2) 控制物料1的流速为6ml/min;控制物料2的流速为8ml/min;控制物料3的流速为12ml/min;反应温度为35℃,邻二氯苯与硝酸的摩尔比为1:1.5;硝酸与浓硫酸的摩尔比为1:2.0;反应的停留时间为62s;

[0052] (3) 当反应器内各股物料达到稳定状态后,收集从反应器出口流出的反应液,以通入40min的物料1(即240ml物料1,312.0g的邻二氯苯)对应的反应液为例,分液,有机相保留,酸层用300ml的二氯甲烷萃取一次,合并有机相,加入300ml的10%Na₂CO₃洗涤一次,干燥后减压蒸馏除去有机溶剂,再精馏后得到第一步硝化反应的产物3,4-二氯硝基苯376.1g,收率92.3%,液相纯度99.5%。

[0053] (4) 称取上一步得到的中间体3,4-二氯硝基苯200.0g溶解于1.5L的甲醇中,加入10.0g的10%Pd/C和10.0g的吗啉作为物料4;

[0054] (5) 调节浆料泵的流速使物料4的流速为20.5g/min,调节H₂气体流量计流速为720ml/min,反应温度为120℃,3,4-二氯硝基苯与H₂的摩尔比为1:3.5,反应的停留时间为36s,反应压力为1.2Mpa;

[0055] (6) 当反应器内各股物料达到稳定状态后,收集从反应器出口流出的反应液,以通

入60min的物料4(即1230g的物料4,175.0g的3,4-二氯硝基苯)对应的反应液为例,过滤除去钯碳,旋干溶剂后减压精馏得到3,4-二氯苯胺141.5g,收率95.8%,液相纯度99.5%。

[0056] 实施例2

[0057] 在工艺参数的筛选和优化过程中,对反应原料的浓度、摩尔比、停留时间等参数进行了摸索,在实施例1的操作步骤基础上改变相应步骤的相应参数,其他参数条件均不变,结果总结如下:

[0058] 1.硝化反应:

混酸摩尔比 (硫酸/硝酸)	硝酸摩 尔比	反应温度	停留时间	收率	纯度
3.0	1.5	35℃	62 秒	90.2%	98.7%
2.0	1.5	35℃	62 秒	92.3%	99.5%
1.0	1.5	35℃	62 秒	89.8%	97.9%
2.0	1.0	35℃	62 秒	91.1%	97.5%
2.0	4.0	35℃	62 秒	87.3%	99.4%
2.0	1.5	0℃	62 秒	87.5%	99.5%
2.0	1.5	50℃	62 秒	90.8%	98.5%

[0060] 2.催化加氢反应:

[0061]

原料浓 度	压力	催化剂质量比 (原料/Pd/C)	氢气摩尔 比	反应温度	停留时间	收率	纯度
0.7mol/L	1.2MPa	0.05	3.5	120℃	36s	95.8%	99.5%
0.7mol/L	1.2MPa	0.05	3.0	120℃	36s	93.3%	99.3%
0.7mol/L	1.2MPa	0.05	4.0	120℃	36s	91.9%	96.7%
0.7mol/L	1.2MPa	0.05	3.5	80℃	36s	94.3%	98.0%
0.7mol/L	1.2MPa	0.05	3.5	140℃	36s	95.9%	95.5%

[0062] 3.Pd/C回收套用实验:

[0063]

套用 次数	压力	催化剂质量比 (原料/Pd/C)	氢气摩 尔比	反应 温度	停留时间	收率	纯度
1	1.2MPa	0.05	3.5	120℃	30s	95.8%	99.5%
2						95.2%	99.5%
3						94.9%	99.6%
4						95.0%	99.2%
5						94.3%	99.1%

[0064] 上述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及

各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

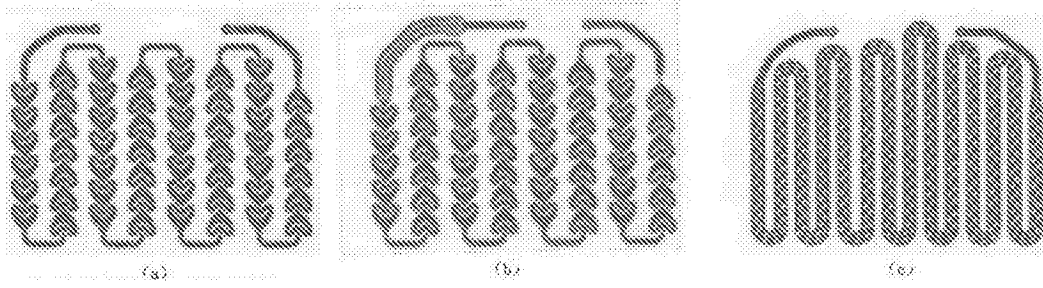


图1

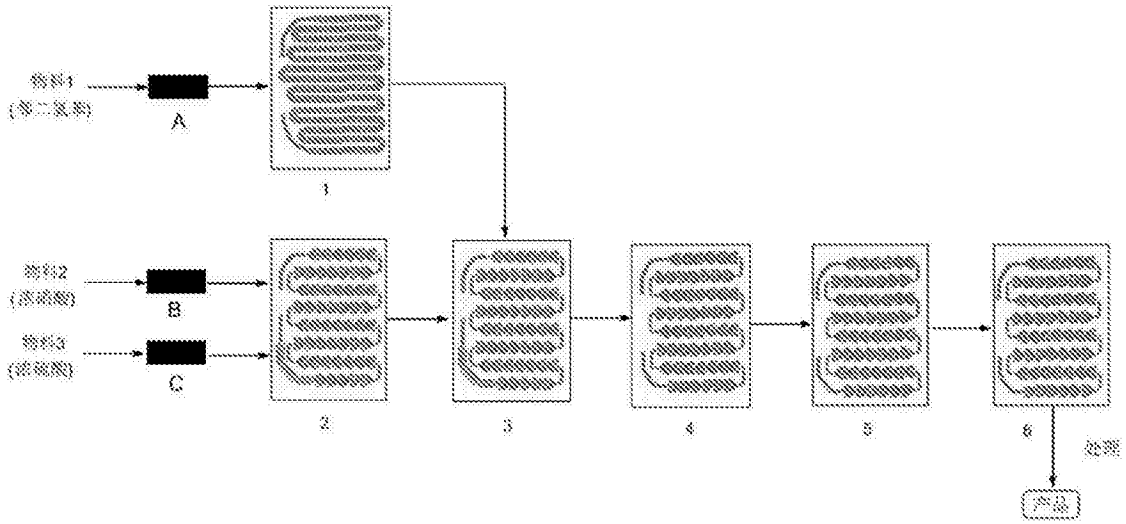


图2

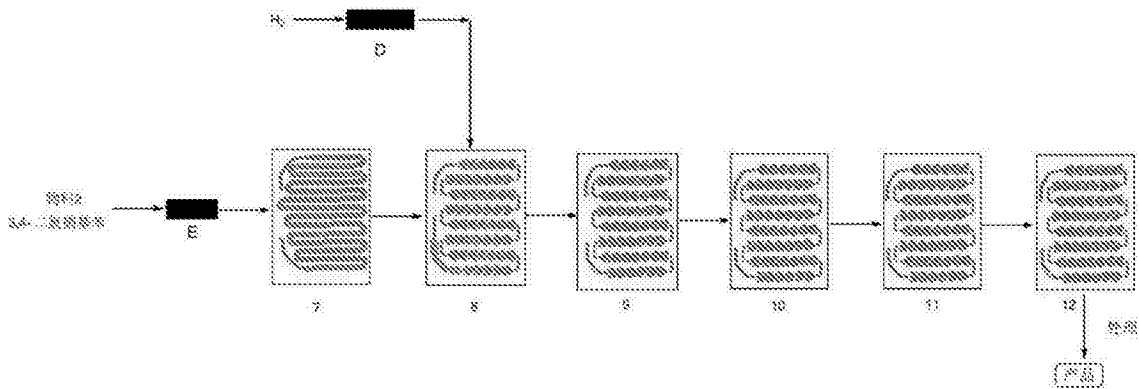


图3