

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 47/04

C07C 45/45 C07C 45/61

C08G 2/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00123183.9

[43] 公开日 2002 年 5 月 29 日

[11] 公开号 CN 1351003A

[22] 申请日 2000.11.1 [21] 申请号 00123183.9  
[71] 申请人 沈阳化工学院  
地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区爱工南街 11 号  
[72] 发明人 赵鸣玉 范文玉 李德成 张大洋

[74] 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司  
代理人 杨颖

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 甲缩醛空气催化氧化法制备固体甲醛的生产工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种甲缩醛空气催化氧化法制备固体甲醛的生产工艺,它分三个步骤实施:即甲醇和甲醛的缩合制甲缩醛,甲缩醛催化空气氧化制高浓度固体甲醛以及固体甲醛造粒。它以甲缩醛为原料在 Fe-Mo-第三组分催化剂作用下,通过空气氧化,在反应器停留足够的时间,使甲醛悬浮液沉积下来形成固体高浓度甲醛。本发明具有流程短,设备结构简单,不产生污染的特点,是一种有显著节能效益和经济效益的清洁工艺。

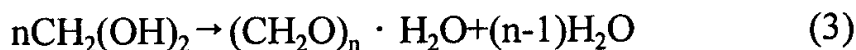
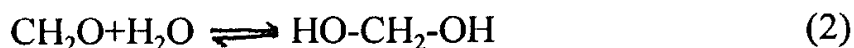
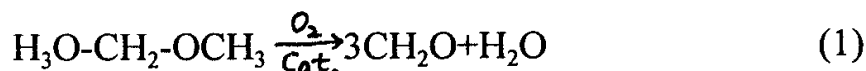
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

# 权利要求书

1. 甲缩醛空气催化氧化法制备固体甲醛的生产工艺，分三个步骤实施：用连续法工艺将甲醇和甲醛缩合制成甲缩醛、甲缩醛催化空气氧化制成高浓度甲醛以及固体甲醛造粒，其特征在于甲缩醛催化空气氧化制成高浓度甲醛的过程：

以甲缩醛为原料，Fe-Mo-第三组分为催化剂，在固定床反应器中进行强放热氧化反应，传热介质温度在 260~280℃下，催化剂和惰性瓷环混装，也可以上部混装下部纯装催化剂，甲缩醛氧化生成的甲醛和水的摩尔比是 3: 1；在气相中发生水合反应，生成不稳定的甲二醇，由此产生各种不同聚合度的甲二醇缩聚合物，这些合成的气体随空气高速流出反应器，直接输入到截面积增加至少 50 倍的分离器中，气流立刻减速，停留一定时间，达到气、固、液的分离；在容器中直接得到高浓度的固体甲醛溶液或高浓度甲醛溶液，在分离器中沉降的悬浮液中，有甲醛也有固体甲醛，未凝降的甲醛随着空气流出分离器和高浓度固体甲醛在造粒时产生的甲醛气体一起汇聚，在吸收塔内被水吸收为甲醛吸收液，当达到规定浓度后，由泵输送到合成甲缩醛的工序，作为原料使用，甲缩醛氧化放出大量的热能，通过传热介质供应整个工艺；其反应式为：



其中  $n=2\sim 100$  的各级甲醛聚合体都统称为固体甲醛。

2. 按照权利要求 1 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于甲缩醛空气催化氧化的反应操作条件范围是：甲缩醛、空气和惰性气体组成的混合气体，其中以体积百分比计，甲缩醛在气相中的浓度为 5-8%，氧气和甲缩醛的摩尔比为 2-2.5: 1，空气和惰性气体的体积比为 2: 1；预热温度为 200~250℃，在标准状况下，空速至少为  $3000\text{h}^{-1}$ ，停留时间至少为 0.4 秒，反应的中心点温度 320~350

℃，反应的点火温度为  $260 \pm 5^\circ\text{C}$ ，分离器的温度调整在  $20\sim 65^\circ\text{C}$ ，气体在反应管内的停留时间与分离器中的停留时间的比例为 1: 5000 间隔内。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于气体随空气高速流出反应器，直接输入到截面积增加到 50~5000 倍的分离器中。

4. 按照权利要求 1、2 或 3 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于气体随空气高速流出反应器，直接输入到截面积增加到 200~300 倍的分离器中；所说的气体在反应管与分离器的停留时间的比例最好是在 1: 200~300 间隔内。

5. 按照权利要求 1 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于传热介质为熔盐或导热油。

6. 按照权利要求 1 至 5 中任一所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于所说的空速最好是  $5000\sim 12000\text{h}^{-1}$ ，停留时间 0.5 秒~10 分钟。

7. 按照权利要求 1 至 6 中任一所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于所说的空速最好是  $8000\text{h}^{-1}$ ，停留时间 2.5 分钟。

8. 按照权利要求 1 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于甲缩醛的连续缩合制备工艺：

将甲醇和工业甲醛按 2.5~4.5: 1 摩尔比配置成混合液后，由泵输送到装有强酸性的阳离子交换树脂作为催化剂的反应管中，在  $40\sim 60^\circ\text{C}$  环境里，进行连续化的缩合反应，并输送到反应蒸馏塔的提馏段，低沸点的甲缩醛、甲醇和水，按照甲缩醛 94~95%、甲醇 5~6%、水 0.1~0.2% 的比例组成共沸物，共沸点为  $42^\circ\text{C}$ ，从塔顶连续地分离出来，未反应完的少量甲醛水溶液和过量甲醇下淌至塔的反应段，保持在  $75\sim 90^\circ\text{C}$  反应温度，依靠泵循环地在侧向反应管继续反应，直至将甲醛完全反应成为甲缩醛。

9. 按照权利要求 8 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于所说的强酸性阳离子交换树脂是 732 型或  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SO}_4^{2-}$  型，可以是

$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$  或  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$ ，其用量是反应管体积的 2/3。

10. 按照权利要求 8 或 9 所述的制备固体甲醛的生产工艺，其特征在于反应蒸馏塔中淌到塔釜的甲醇和水混合液，用泵输送到另一个高效蒸馏分离塔的中部侧线，将甲醇和水分离，甲醇经过储槽输送到合成甲缩醛工序，作为原料循环使用；塔底排出的水，可供吸收塔作喷淋用水，吸收由甲缩醛氧化操作单元和高浓度固体甲醛造粒、干燥产生的甲醛气体，当甲醛吸收液浓度达到要求后，又循环到合成甲缩醛单元操作中，构成了水和甲醛的双循环使用。



吨含酚量超标 6 万倍的污水需要处理。我国每年约生产 10 万吨酚醛树脂，需要处理大量的含酚污水。假如将原料改为固体甲醛，采用缩醛法则在工艺本身就不会产生排放污水问题。我国是一个水资源严重不足的国家，这个问题不能不引起我们特别的关注。近年来世界各国都在着手研究生产固体甲醛，其含量在 90~95%，化学活性高，使用方便，被誉为理想的纯甲醛源来代替工业甲醛。但是国内外生产的固体甲醛都是对工业甲醛进行二次加工形成的，要经过减压、脱水、浓缩，这种方法都存在以下一些问题：1.工业甲醛浓缩脱水要消耗大量蒸汽和电能。2.生产一吨 60~70%浓甲醛将产生一吨左右的 7~10%的稀甲醛待处理，这又需增加设备投资和消耗能量。另外，由于回收塔温度高，甲醛容易发生坎尼查龙反应，生产甲酸，造成设备腐蚀。3.真空脱水设备大都采用刮刀式薄膜蒸发器，设备结构较复杂，转动部分密封性差，难以维持高真空，且尾气中尚有未冷凝的甲醛蒸汽排空损失，造成环境污染和增加甲醛消耗定额。因此经过二次加工后的固体甲醛在市场上的售价按纯甲醛计，其附加费用将超过 40%。

本发明的目的在于提供一种流程短、设备简单、操作容易、无污染物排放、节能并有显著经济效益的利用甲缩醛空气催化氧化法制作固体甲醛的新工艺。

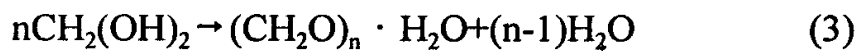
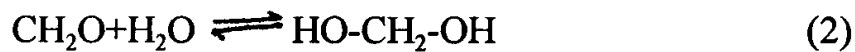
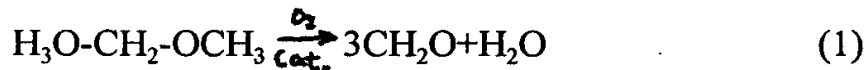
本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

甲缩醛空气催化氧化法制备固体甲醛的生产工艺，分三个步骤实施：用连续法工艺将甲醇和甲醛缩合制成甲缩醛、甲缩醛催化空气氧化制成高浓度甲醛以及固体甲醛造粒；

甲缩醛催化空气氧化制成高浓度甲醛的过程：

以甲缩醛为原料，Fe-Mo-第三组分为催化剂，在固定床反应器中进行强放热氧化反应，传热介质温度在 260~280℃下，催化剂和惰性瓷环混装，也可以上部混装下部纯装催化剂，甲缩醛氧化生成的甲醛和水的摩尔比是 3:1；在气相中发生水合反应，生成不稳定的甲二醇，再缩聚成不同聚合度的甲二醇缩聚合物，这些合成的气

体随空气高速流出反应器，直接输入到截面积增加至少 50 倍的分离器中，气流立刻减速，停留一定时间，达到气、固、液的分离；在容器中直接得到高浓度的固体甲醛溶液或高浓度甲醛溶液，在分离器中沉降的悬浮液中，有甲醛也有固体甲醛，未凝降的甲醛随着空气流出分离器和高浓度固体甲醛在造粒时产生的甲醛气体一起汇聚，在吸收塔内被水吸收为甲醛吸收液，当达到规定浓度后，由泵输送到合成甲缩醛的工序，作为原料使用，甲缩醛氧化放出大量的热能，通过传热介质供应整个工艺；其反应式为：



其中  $n=2\sim 100$  的各级甲醛聚合体都统称为固体甲醛。

其反应操作条件范围是：甲缩醛、空气和惰性气体组成的混合气体，其中以体积百分比计，甲缩醛在气相中的浓度为 5-8%，氧气和甲缩醛的摩尔比为 2-2.5: 1，空气和惰性气体的体积比为 2: 1；预热温度为 200~250℃，在标准状况下，空速至少为 3000h<sup>-1</sup>，停留时间至少为 0.4 秒，反应的中心点温度 320~350℃，反应的点火温度为 260±5℃，分离器的温度调整在 20~65℃，气体在反应管内的停留时间与分离器中的停留时间的比例为 1: 5000 间隔内。

所说的合成气体随空气高速流出反应器，直接输入到截面积增加到 50~5000 倍的分离器中，最好是增加到 200~300 倍；所说的气体在反应管内与分离器中的停留时间比最好是 1: 200~300 间隔内；所说的传热介质为熔盐或导热油；所说的空速是 5000~12000h<sup>-1</sup>，停留时间 0.5 秒~10 分钟；最好是 8000h<sup>-1</sup>，停留时间 2.5 分钟。

所说的甲缩醛的连续缩合制备工艺：

将甲醇和工业甲醛按 2.5~4.5: 1 摩尔比配置成混合液后，由泵输送到装有强酸性的阳离子交换树脂作为催化剂的反应管中，在 40~60℃ 环境里，进行连续化的缩合反应，并输送到反应蒸馏塔的提馏段，低沸点的甲缩醛、甲醇和水，按照甲缩醛 94~95%、甲醇

5~6%、水 0.1~0.2%的比例组成共沸物，共沸点为 42℃，从塔顶连续地分离出来，未反应完的少量甲醛水溶液和过量甲醇下淌至塔的反应段，保持在 75~90℃反应温度，依靠泵循环地在侧向反应管继续反应，直至将甲醛完全反应成为甲缩醛。反应蒸馏塔中淌到塔釜的甲醇和水混合液，用泵输送到另一个高效蒸馏分离塔的中部侧线，将甲醇和水分离，甲醇经过储槽输送到合成甲缩醛工序，作为原料循环使用；塔底排出的水，可供吸收塔作喷淋用水，吸收由甲缩醛氧化操作单元和高浓度固体甲醛造粒、干燥产生的甲醛气体，当甲醛吸收液浓度达到要求后，又循环到合成甲缩醛单元操作中，构成了水和甲醛的双循环使用。

所说的强酸性阳离子交换树脂是 732 型或  $M_xO_y/SO_4^{2-}$  型，可以是  $TiO_2/SO_4^{2-}$ 、 $Fe_2O_3/SO_4^{2-}$ 、 $Al_2O_3/SO_4^{2-}$  或  $TiO_2-Fe_2O_3/SO_4^{2-}$ ，其用量是反应管体积的 2/3。

本发明是一个强放热反应，反应放出的热量由单管外加套管内循环介质（溶盐或导热油）带走。本发明的目标是在甲醛收率保持在 85%左右的条件下，固体甲醛的收率在其中占有 >60%。在分离器沉降的悬浮液中，有甲醛也有固体甲醛，按甲醛的浓度计算大约在 60~70%，所以这个高浓度溶液即可以作固体甲醛的也可以叫作高浓度甲醛。甲醛和水的百分浓度在理论上近似 83%，在气相中发生着水合反应、缩聚反应以及反方向的热分解反应等等，这些合成气随着混合气体的流动，从反应管里流出。实践的数据指出，要获得固体甲醛的收率 >60%，必须使混合气在分离器内有足够的停留时间和较低的温度。存余的甲醛随着气流在吸收塔内由循环甲醛溶液吸收，浓度达到要求后送至合成甲缩醛工序，作为原料循环使用。在分离器中获得的 60~70%固体甲醇溶液在一定温度的保护下，送至常规的如喷雾造粒或喷雾流化造粒系统中造粒、干燥达到成品规定的含水量 20m/m~40m/m 粒度的白色粉末。

本发明操作的主要变量有三个，既夹套内介质的温度、空气的空速和甲缩醛进料速度，这三者只要配合恰当，在一定范围内变化

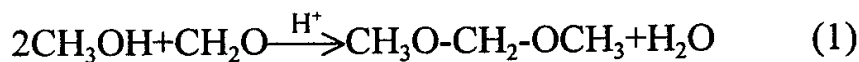


不会发生飞温现象。试验证明：在夹套介质温度调整在 260~280℃ 之间控制好气体的空速和甲缩醛的进料量和速度，可保持反应管的中心热点温度在 320~350℃，是获得甲醛较好收率的关键，假如空速过低或甲缩醛进料速度过慢，将会导致热点温度上移，反之空速过大或甲缩醛进料速度过快，则会将热点温度向反应管下端移动，这样都会降低甲醛的收率。

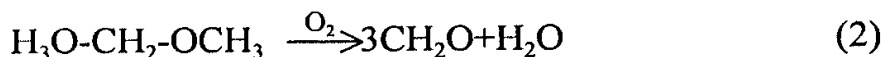
本发明的优点与效果：

1. 1984 年日本旭化成公司以甲缩醛为原料在 Fe-Mo-第三组分催化剂作用下，用空气氧化制得高浓度甲醛的工艺研究获得成功之后，本发明人赵鸣玉教授在微反应中，空气催化氧化反应在线气相色谱分析中，观察到的低聚合反应甲醛分子的分布图谱现象，认为甲醛和水在气相中会发生类似的甲醛在水溶液中的水合反应，生成不稳定的甲二醇化合物  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ，这个化合物在气相中能够互相发生缩聚合反应，生成不同低聚合度的固体甲醛。上述理论分析的结果，在研究室的微反应系统和小规模试验装置中都得到证实：甲缩醛在空气催化氧化反应后，可以直接得到固体甲醛或高浓度固体甲醛溶液。

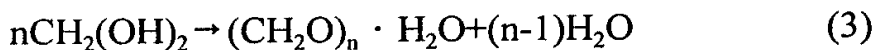
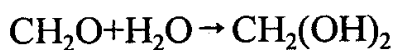
本发明的具体反应和步骤如下：



$$\Delta H_1 = 1.6 \text{KJ/mol}$$



$$\Delta H_2 = -256.6 \text{KJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = -3.47 \text{KJ/molCH}_2$$

本工艺最重要的特征是将甲缩醛催化空气氧化后的气体流出反应器，不需要通过吸收塔，而是直接输入到截面积增加的分离器中，制成高浓度固体甲醛溶液。各级甲醛聚合物，汽化后都可逆地解聚为甲醛，在酸或碱作用下都可逆地水解为甲醛，故将  $n=2\sim 100$  的各

级甲醛聚合体都统称为固体甲醛。由于各级甲醛聚合物与甲醛相比较，分子质量倍增而在扩大了截面积容器中降低了流速、增加了停留时间而发生自然沉降效应，这种效应随容器截面积扩大和温度降低都会有明显效果——在容器中直接得到高浓度的固体甲醛溶液或高浓度甲醛溶液。这就是本工艺区别于“旭化成”工艺的最重要特征之一。

2. 同时未沉降的甲醛气体和高浓度固体甲醛在造粒时产生的甲醛气体一起汇聚，输送到吸收塔成为甲醛吸收液，当达到规定浓度后，用泵输送到合成甲缩醛工序循环使用，它区别于“传统工艺制备固体甲醛”，不产生大量稀甲醛对环境的污染，是一个“绿色的清洁工艺”，具有极大的社会效益。

3. 本工艺节能效益非常显著，因为甲缩醛氧化生成甲醛和水是一个强氧化反应，其放出的大量热能，通过传热介质供应整个工艺使用有余，相反“传统工艺”对37%甲醛溶液进行真空浓缩、脱水，能耗极大，使产品成本提高，经济效益远远低于甲缩醛氧化法。

4. 本工艺在首次合成甲缩醛时，需要购进37%的工业甲醛和甲醇反应生成甲缩醛，在这单元操作时最后脱醇塔釜排出的63%水，可供下一单元操作；甲缩醛氧化生成固体甲醛工序所产生的甲醛气体通入的吸收塔中，作喷淋所需的水用，当甲醛吸收注浓度达到要求后，又循环到合成甲缩醛单元操作中去，这样就构成了水和甲醛的双循环使用，既节省水资源又减少对环境的污染。

通过工业性试验进一步证明，一个以甲缩醛为原料在Fe-Mo-第三组分催化剂作用下，通过空气氧化不经过吸收塔之类的装置，而采取增加容积截面积，减低混合气流速，增加气体停留时间，在降温条件下，制备固体甲醛的新工艺是完全可行的。它具有流程短，设备结构简单，不产生污染，与传统的固体甲醛制造工艺比较，本发明的工艺是一种有显著节能效益和经济效益的清洁工艺。

图1 传统工艺生产固体甲醛的工艺流程图；

图2 日本旭化成公司生产固体甲醛的工艺流程图；

图 3 本发明生产固体甲醛的工艺流程图;

图 4 连续法生产甲缩醛流程图;

图 5 甲缩醛催化氧化生产固体甲醛的生产流程图;

图 6 操作条件下在夹套介质温度为 280℃ 时, 反应管内部上、中、下三点的温度和时间曲线。

实施例一:

1. 甲缩醛的制取, 将甲醇 250 摩尔和工业甲醛 100 摩尔配制成混合液, 预热到 40℃ 后, 由泵输入到装有强酸性阳离子交换树脂(732 型)1000 毫升作为催化剂的反应管内; 进行连续化的缩聚合反应。反应温度维持在 75℃, 反应后混合液输送到反应蒸馏塔的提馏段, 组成稳定的低沸点共沸物, 其组成是甲缩醛 94~95%、甲醇 5~6% 和水 0.1~0.2%, 共沸点 42℃。甲缩醛由塔顶分离出来, 未反应完的甲醛和甲醇下淌到塔的反应段侧管, 依靠泵循环地在侧向反应管内继续反应, 直至甲醛完全反应掉, 存余的甲醇和水, 下淌至釜底, 再由泵输送到另一个分馏塔的中线, 由于甲醇和水没有共沸点, 沸点相差达 35℃ 之多, 所以很容易分离, 塔顶蒸馏出的甲醇馏分, 经过储槽由泵输出, 作为原料之一循环使用, 无污染的水可供吸收塔喷淋吸收甲醛气体循环使用。

2. 固体甲醛的制备, 甲缩醛催化空气氧化制备固体甲醛所用 Fe/Mo 催化剂是按一定配比取 0.5mol L<sup>-1</sup> 的硝酸铁与 0.2mol L<sup>-1</sup> 的钼酸铵溶液混合, 搅拌, 得到共沉淀的悬浊液后加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 部分脱水, 成型, 干燥, 焙烧, 得到 φ 2.5~3mm 的柱状催化剂。在共沉淀过程中可以加入 Co、Cr、Bi 等金属离子以调整催化剂的性能。

反应是 φ 32mm × 3mm, 长度为 1300mm 的不锈钢单管反应器中进行的。管内加入了 290ml(220g)Fe/Mo 催化剂和等体积的瓷环随机混合体, 反应管两端各装有 50ml 瓷环, 管中装入 φ 6mm 的细不锈钢管, 其中插入三根热电偶, 位置分别间距相等地固定在反应器的上端, 中部和下部, 测定温度, 并由仪表指出和记录。反应操作条

件范围是：氧气和甲缩醛之摩尔比为 2: 1，预热温度为 200℃，空速为 5000h<sup>-1</sup>(标准状况)，停留时间为 0.5 秒，反应的中心热点温度 320℃，分离器的温度调整在 20℃；反应的起始温度是 265℃，分离器截面积增加 100 倍，气体在反应管内的停留时间与分离器中的停留时间的比例为 1: 100 间隔内，反应器夹套内的传热介质采用溶盐(硝酸钾、硝酸钠、亚硝酸钠的混合物)或导热油(三线减压油)，温度在 260℃的条件下，反应共运转了近 500 小时，在稳定的条件下进行了 60 余次收率测定。其方法是收集 3h 时间间隔的固体甲醛和吸收液中的甲醛，进行称重和化学分析，与此同时对加入反应器的甲缩醛进行准确的称重计量，据此计算固体甲醛的收率，吸收液中甲醛的吸收率从而求得甲醛总的收率。为了对主副反应进行考查，对吸收液和吸收后的尾气分别用两台色谱进行取样分析。反应的固体甲醛平均收率>60%，吸收液中甲醛平均收率>20%，甲醛的平均总收率有 80~85%。固体甲醛为白色或浅黄色固体，其浓度为 90~95%。

### 3. 甲醛吸收液的循环利用

甲醛吸收液主要是从甲缩醛氧化后在气相中生成低聚合度甲醛聚合物既固体甲醛时，还有部分没有凝聚的下来，甲醛气体经吸收塔为甲醛吸收液，由泵再打入吸收塔循环吸收，直到甲醛吸收液浓度达到指标后，再经调配供合成甲缩醛使用。

分离器中得到的高浓度固体甲醛溶液，将其密度调整到 1.150~1.160(20℃)后输送到造粒、干燥和产品包装工序。

实施例二：

工艺制作过程同上。

1. 取甲醇 300 摩尔和甲醛 100 摩尔作用作混合液。预热温度 50℃，催化剂采用 TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，反应温度 80℃。

2. 催化氧化的反应条件是：氧气和甲缩醛之摩尔比为 2: 1，空速为 8000h<sup>-1</sup>(标准状况)，预热温度为 220℃，停留时间为 2.5 分钟，反应的中心热点温度 330℃，反应器夹套内的介质温度在 270℃的条件下，分离器截面积增加 300 倍，气体在反应管内的停留时间

与分离器中的停留时间的比例为 1: 400 间隔内, 分离器的温度调整在 40℃。

实施例三:

工艺制作过程同上。

1. 取甲醇 450 摩尔和甲醛 100 摩尔作用作混合液。预热温度 60℃, 催化剂采用  $AL_2O_3/SO_4^{-2}$ , 反应温度 90℃。

2. 催化氧化的反应条件是: 氧气和甲缩醛之摩尔比为 2.5: 1, 空速为  $12000h^{-1}$  (标准状况), 预热温度为 250℃, 停留时间为 6 分钟, 反应的中心热点温度 340℃, 反应器夹套内的介质温度在 280℃ 的条件下, 分离器的温度调整在 65℃, 分离器截面积增加 2000 倍, 气体在反应管内的停留时间与分离器中的停留时间的比例为 1: 2000 间隔内。

实施例四:

工艺制作过程同上。

催化氧化的反应条件是: 停留时间为 10 分钟, 反应的中心热点温度为 350℃, 分离器截面积增加 5000 倍, 气体在反应管内的停留时间与分离器中的停留时间的比例为 1: 5000 间隔内。

# 说明书附图

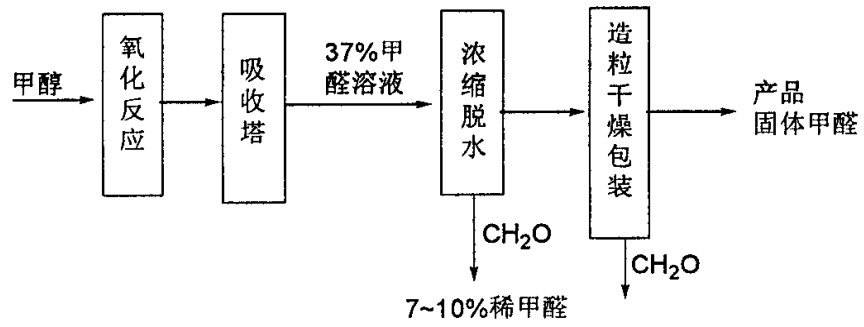


图 1

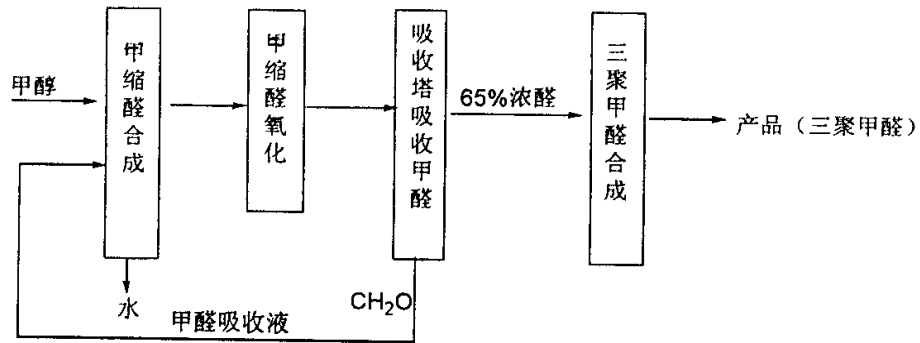


图 2

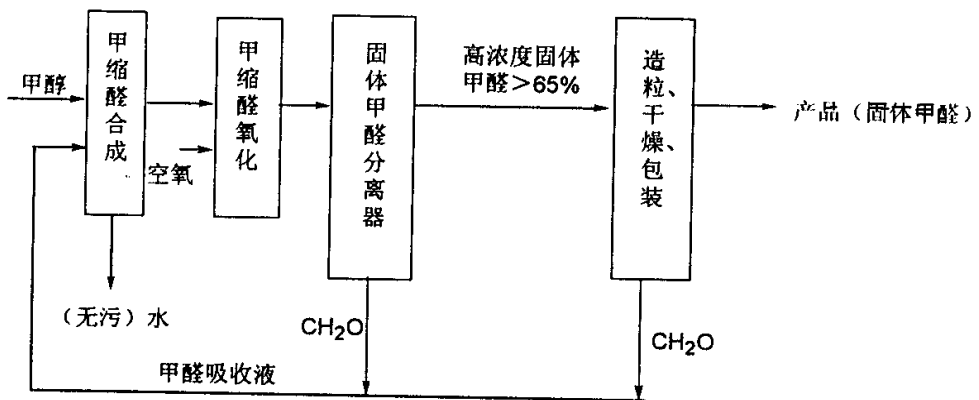


图 3

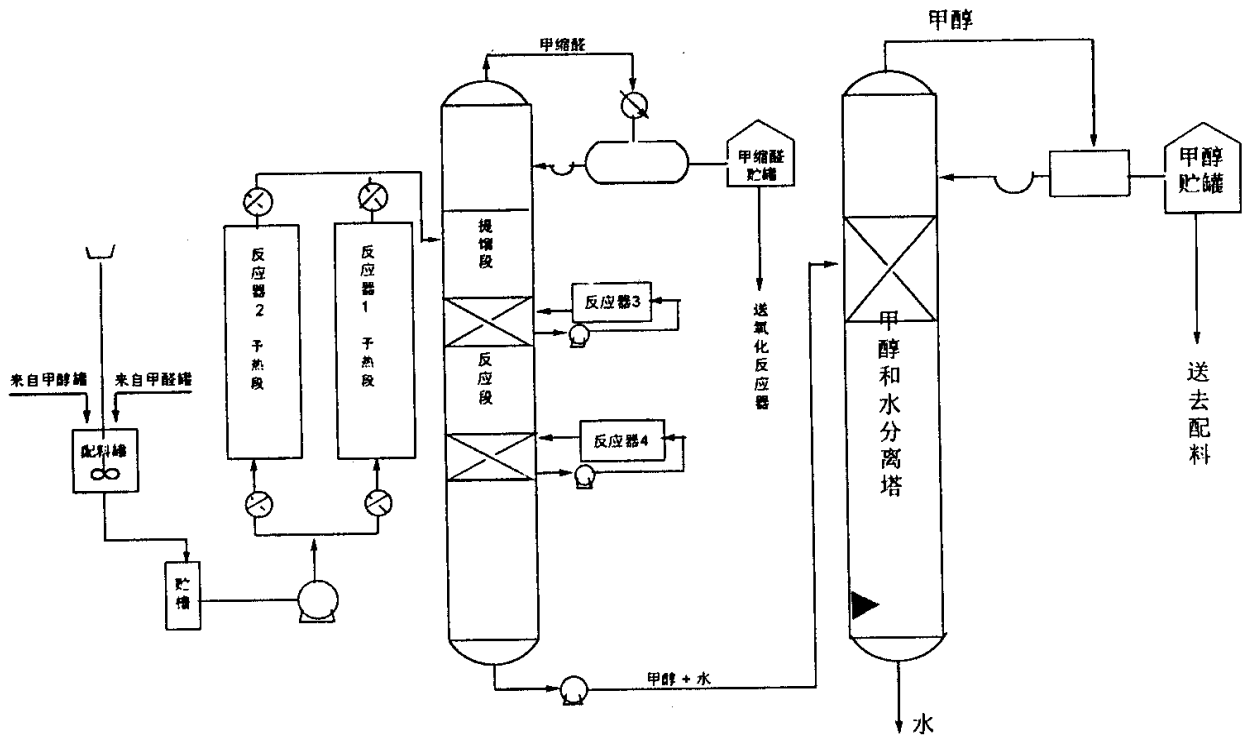


图 4

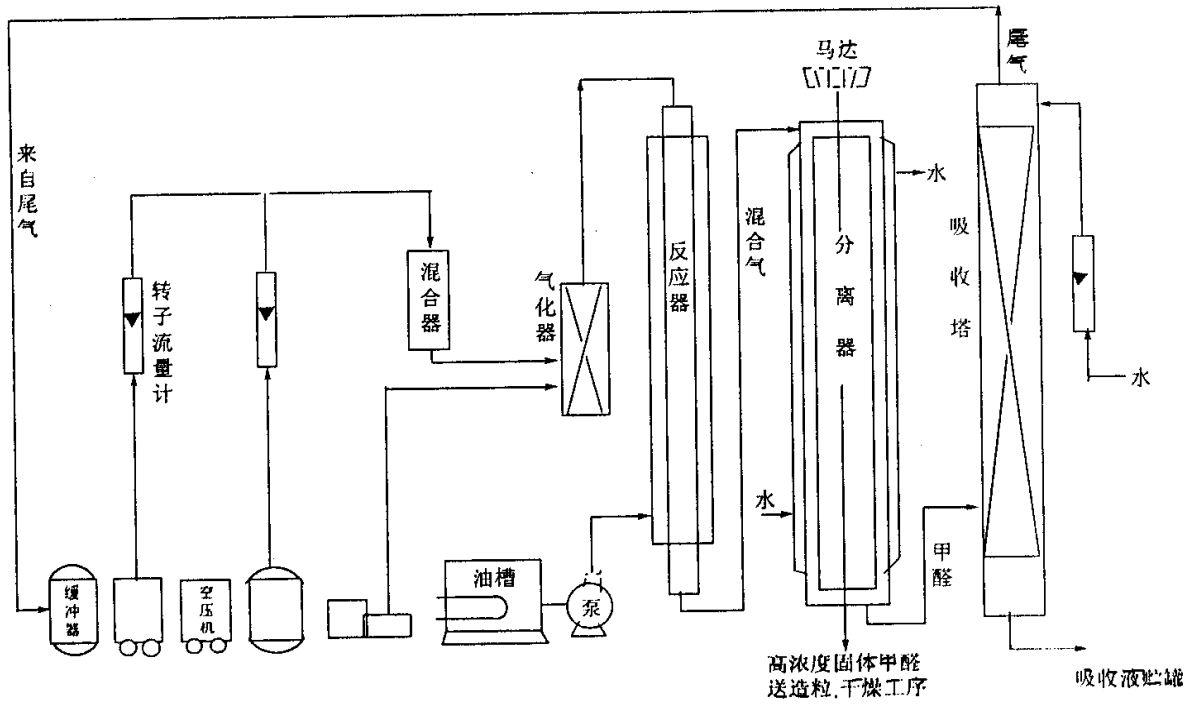


图 5

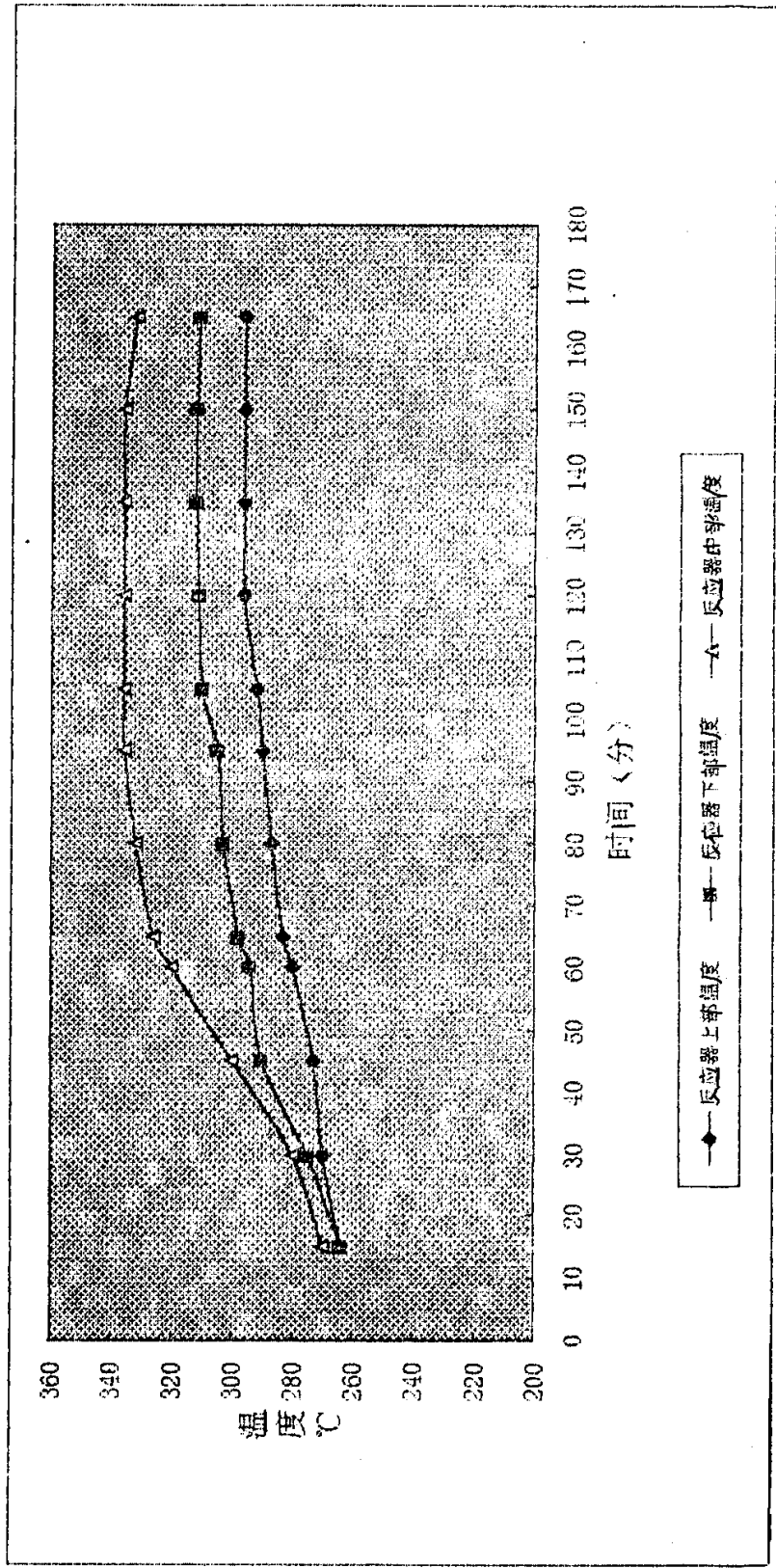


图 6