

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

2000/05/18 09/573726

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

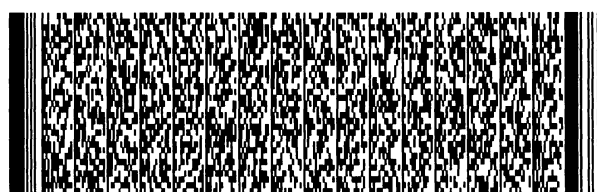
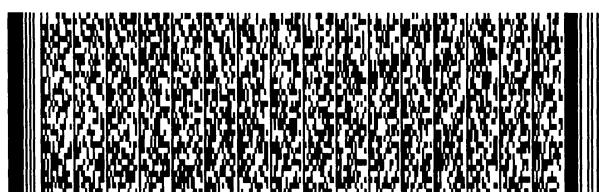
特別是涉及有機化合物的氫化反應的許多工業反應是在攪拌槽反應器中使用漿液觸媒系統來進行。漿液觸媒是固相微細的粉末且被載送於液體反應媒介中。接著，藉由使例如氫或氧的反應氣在固相觸媒存在下與液體有機化合物接觸來進行觸媒反應。在結束反應時，通常藉由過濾而使觸媒被移除，且反應產物被取出。

漿液觸媒系統是本質上在許多方面有問題，包括工業衛生、安全、環境、廢物製造、操作性、選擇性及生產性。例如，一個問題是在典型的攪拌槽反應器中的氫化操作時這些觸媒通常是被手動操作。另一問題是許多觸媒（特別是氫化觸媒）是自燃的，因而產生額外的安全顧慮。由於反應速率通常是觸媒濃度的函數，且因此觸媒濃度通常被維持在高程度，使得這些問題在某種程度上加劇。

塊狀觸媒已經被建議用於工業氣-液反應中，但是僅達成有限的成功。塊狀觸媒比漿液觸媒為佳的理由之一是其免除粉末觸媒之處理的需要，包括觸媒進料及當反應完成時之過濾。

下列文章及專利是包括有機化合物的氫化的代表性觸媒方法。

Hatziantoniou 等人於 "The Segmented Two-Phase Flow Monolithic Catalyst Reactor. An Alternative for Liquid-Phase Hydrogenations," , Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 23, No. 1, 82-88(1984) 揭示在固態鈀塊

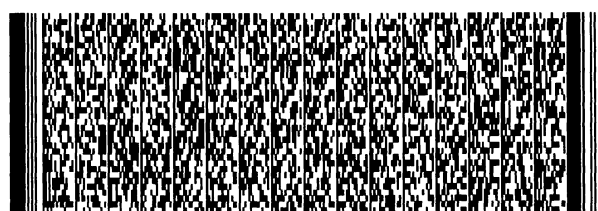
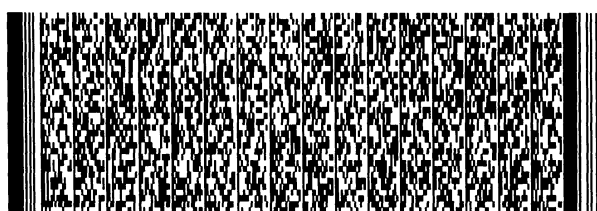


五、發明說明 (2)

狀觸媒的存在下硝苯甲酸到胺苯甲酸的液相氫化。塊狀觸媒由複數個平行板組成，其彼此以波狀的平面分開，形成每個管道之截面積為 1mm^2 的平行管道系統。塊狀觸媒的組成包含玻璃、矽石、氧化鋁、及少量其他氧化物的混合物，被帶有鈰金屬的石綿纖維補強，其併入塊狀觸媒的量為2.5重量%的鈰。反應器系統是操作在模擬的等溫批式程序。濃度在50及100莫耳/ m^3 之間的進料被以每次通過低於10%轉化率的狀態循環通過反應器，直到最後轉換率是介於50%及98%之間。

Hatziantoniou 等人於 "Mass Transfer and Selectivity in Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro Compounds in a Monolithic Catalyst Reactor with Segmented Gas-Liquid Flow", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 25, No. 4, 964-970 (1986) 揭示硝苯及間硝甲苯於含浸有鈰的塊狀觸媒中的等溫氫化。作者們報導道觸媒的活性是高的且因此質傳決定速率。氫化是在590及980 kPa在73及103°C的溫度進行。每次通過低於10%轉化率被達成。

美國專利4,743,577揭示在多孔經燒結的金屬上延伸成薄表面層的金屬觸媒，以供用於氫化及去羰基化反應。於形成塊狀觸媒中，例如鈰的第一活性觸媒材料以薄的金屬層延伸在以多孔經燒結的基質的形式存在的第二金屬的表面上，且所得到的觸媒被用於氫化、去氧化及其他化學反應。該塊狀金屬觸媒併入有例如鈰、鎳及鈷、以及白



五、發明說明 (3)

金、銅、鈉、鈷、及混合物的觸媒材料。支撐金屬包括鈦、鋯、鎢、鉻、鎳及合金。

美國專利5,063,043揭示使用塊狀觸媒反應器氫化的製程。反應器是操作在下流的架構中，於其中液體是分布至反應器的頂部，且氫藉由作用在下降液體的重力而被帶入反應器。於較佳的應用中，於其中在反應器的入口及出口之間沒有淨壓力差，此操作模式能被視為重力下流。

發明概述

本發明為有關於例如被應用於有機化合物的氫化或氧化的反應器的適用於氣-液反應的設備，及有關於促成氣-液反應的方法。該設備包含：

一具有至少一供導入液體的入口、至少一供移出液體的出口、及至少一供移出氣體的出口的槽；

一具有入口及出口的幫浦；

一具有至少一供接受液體的入口、至少一供接受反應氣體的入口、及至少一供排放該液體及該反應氣體的混合物的出口的液體驅動氣體噴出器；

一具有入口及出口的塊狀觸媒反應器；其中：

該幫浦的入口連通來自該槽的該出口以移出液體，且該幫浦的該出口連通該液體驅動氣體噴出器的該入口以接受液體；

來自該液體驅動氣體噴出器供排放液體及氣態反應物的結果混合物的出口是連通該塊狀觸媒反應器的入口，且



五、發明說明 (4)

該塊狀觸媒反應器的出口是連通該槽之至少一入口；及來自該槽供移出氣體的出口是連通供接受氣體的該液體驅動氣體噴出器的該入口。

本文所述的設備使業者能夠進行漿液反應器的觸媒修整，且藉以提供許多下列好處：

能夠免除漿液觸媒，且藉以使與，且藉以使觸媒製程相關的處理、環境及安全問題最小化；

當在相同設備中改變至不同化學時能夠替換觸媒反應器；

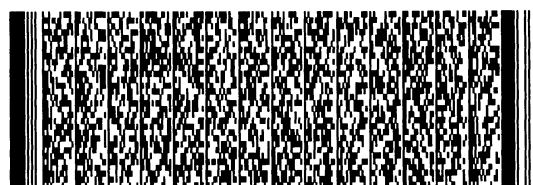
藉由使用串接或平行配置的多重觸媒反應器能夠進行多重(順序或平行)反應；

在加熱及冷卻期間能夠維持反應物及反應產品與觸媒的分離，藉以使副產品形成及觸媒去活化最小化；及

能藉由啟始或終止通過液體驅動氣體噴出器及塊狀觸媒反應器的反應器內含物的流通而精確地啟始及終止反應。

發明的詳細描述

漿液製程經常遭遇過量副產品形成及觸媒結垢或去活化的問題。這些問題是附加於漿液觸媒操作中的處理及分離的問題之上。副產品形成及觸媒去活化的一個解釋是在製程的啟始或關閉期間，觸媒與液相及反應物及/或其內反應產品接觸一段較長的時間。啟始及關閉期間的條件涉及受攪拌槽的加熱、冷卻、加壓及排氣，其對於產品品質



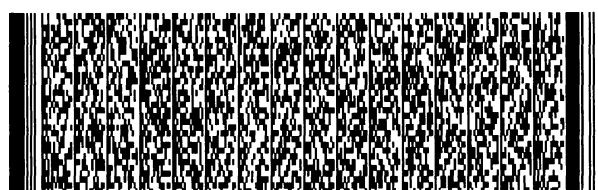
五、發明說明 (6)

液體的流率。其可能藉由閥27而被控制在一較小的流率。

塊狀觸媒反應器10本身含有具有沿著結構的長度延伸的平行管道的結構。通常被稱為塊狀的該結構能製造自陶瓷，碳或金屬物質，或其結合。該結構能直接或藉由觸媒製備業界習知的方法經由使用洗塗或碳塗程序而被塗上一種觸媒材料。或者，觸媒粒子能被放置於管道中而不是將觸媒材料塗覆到管道的表面上。塊狀觸媒反應器管道能是不同的形狀，例如圓形、方形、矩形、或六角形。該結構能含有每平方英吋的截面積10到1000個胞。充填有觸媒的塊狀支撐能具有每平方英吋10到50個胞，而表面上塗覆有觸媒的塊狀支撐能具有每平方英吋200到1000個胞。

視所進行的反應而定，廣範圍的觸媒活性物質能被併入或併到塊狀觸媒反應器上。例子包括高貴及過渡金屬，雷氏金屬，金屬氧化物及硫化物，金屬錯合物及酵素，及其結合或混合物，例如鈮-鎳結合。觸媒活性化合物的濃度是決定於反應速率及在觸媒表面上或至觸媒表面的質傳，且典型地是0.5到10重量%，依相對於塊狀觸媒的重量或洗塗(如果使用)的重量而定。

反應器直徑及長度受到決定以在反應器中提供所要的速度及滯留時間。反應器直徑受到選擇以達成流經反應器的液體表面速度為每秒0.05到1.0公尺，較佳為每秒0.1到0.5公尺。這些流率是一致於需要獲得高率的質傳。視化學反應進行的速率而定，反應器長度受到選擇以達成在反應器中的滯留時間為0.5到60秒。實際考慮限制反應器的

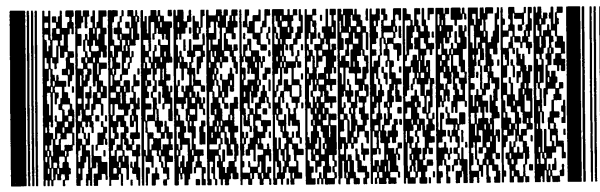
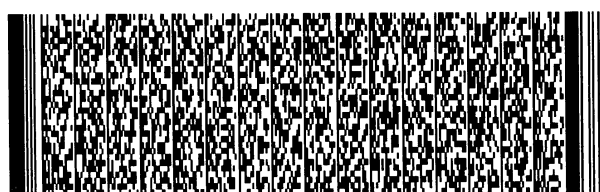


五、發明說明 (8)

出一部分液體，該製程能被連續地操作。當製程不是被連續地操作，通常是有利地為只有在反應需要的所有條件皆被達到之後，方開始液體循環，例如液體已經被加熱到某溫度且反應物氣體被提高壓力。

液體經由循環幫浦6自槽4被循環，且經由管線22被運送至液體驅動氣體噴出器8的入口。供反應的氣體成分被經由吸入管線24自槽4的頂部空間排出，且同時被導入液體驅動氣體噴出器的高壓液體壓縮及混合。通常，反應物氣體的體積流率是反應物液體的體積的大約5到200%，典型地為50到150%。隨著反應物氣體在觸媒反應器中被消耗，其能被經由管線26進入的補充氣體所補充。補充氣體能在製程中的任何點被導入，例如被導入槽4的頂部空間或液體內容物，被導入吸入管線24，或被導入噴出器的下游管線。

與重力下流模式的操作相較之下，液體驅動氣體噴出器的使用呈現可觀的優點。於重力下流模式中，液體表面流率在大程度上是決定於流道的大小(塊狀管道，或在這些管道內部粒子之間的空間)。在大部分的應用中重力下流操作是限制於具有每平方英吋截面積不多於400未受阻隔管道的塊狀觸媒。同時，重力模式是受限於流動不穩定性及反向流動。在通過塊狀觸媒反應器產生高壓力降及高液體速度的能力使得業者能獲得高質傳率。其也允許塊狀觸媒在與垂直線成一角度之下操作，包括上流模式或水平位置；其亦避免在製程中的不穩定性。



五、發明說明 (9)

由於修整設備的反應器元件是與被保存在槽4中的進料及反應產品分開，反應能被進行直到獲得一所要的轉化率，在該時間流經反應器的循環被終止。最終反應產品經由管線28被移除。這允許業者以選擇性將轉化率最佳化，因為通常較高轉化率導致較大的副產品形成。此外，由於液體沒有經常與反應系統的觸媒成分接觸，且由於藉由結合噴出器與塊狀觸媒反應器能經常地獲得高質傳率，所以在某一轉化率，副產品形成通常是低於傳統的攪拌槽操作。

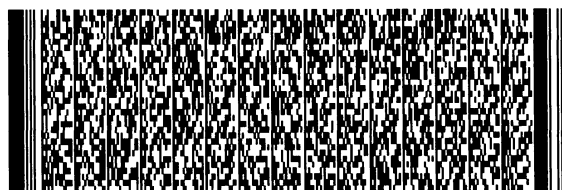
下列實施例舉例說明本發明的不同具體實施例及與先前技藝的比較。

實施例1

經過塊狀觸媒結構的重力下流。

於此實施例中，使用穩態亞硫酸鹽氧化方法，一種併有本發明的元件(槽，幫浦，液體驅動氣體噴出器，及具有直徑2英吋及長度24英吋的塊狀結構，且併有每平方英吋截面積400管道)的設備被用以測量自氣相(空氣)到液相(亞硫酸鈉的水溶液)的氧的質傳率。液體驅動氣體噴出器被用作為氣-液分佈裝置，但是被操作成模仿重力下流條件。

經過噴出器及塊狀結構的液體流率受到選擇使得經過塊狀結構沒有淨壓力降，即是摩擦壓力降等於靜壓力增加。此條件經由限制液體流動而被獲得，且在下列參數被



五、發明說明 (10)

建立：液體流率，每分鐘9.1公升；氣體流率，每分鐘10.0公升；在噴出器入口處的液體壓力：11 psig；淨壓力降：0 psid。

質傳率是藉由體積氣-液質傳係數， $k_L a$ ，而被描述。 $k_L a$ 值愈大，於反應性氣-液環境中的反應器的可能生產力愈高。在此條件所測得的 $k_L a$ 係數是 1.45 秒^{-1} 。

實施例2

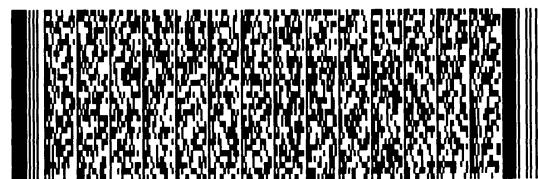
經過塊狀觸媒結構的噴出器驅動的流動。

使用實施例1所述的設備，使用噴出器當作液-氣散佈裝置及氣體壓縮機(即是沒有限制液體流動)使得流動條件被建立。在此條件，相對的操作參數是：液體流率，每分鐘23.9公升；氣體流率，每分鐘36.1公升；在噴出器入口處的液體壓力：65 psig；淨壓力降： $\sim 3.3 \text{ psid}$ 。在此條件所測得的 $k_L a$ 係數是 5.48 秒^{-1} 。

下列表1比較實施例1及2的結果。

	表面液 體速度	表面氣 體速度	淨壓力降	係數 秒^{-1} kLa
實施例1	0.092 m/s	0.101 m/s	0 psid	1.45
實施例2	0.242 m/s	0.367 m/s	3.3 psid	5.48

明顯地，自表1重力下流模式的操作限制所能獲得液體及氣體的表面速度，且藉此限制氣-液質傳係數。於噴



五、發明說明 (11)

出器-驅動流動模式中，淨正壓力降能被用來增加液體及氣體表面速度，其在氣-液質傳係數中產生大的好處。大的質傳改進是由於由液體驅動氣體噴出器所施加的淨壓力驅動力。達成淨壓力驅動力的能力允許使用更受到限制的塊狀觸媒反應器及具有每平方英吋管道數的塊狀觸媒反應器同時帶有很程度的質傳，其能增加生產力。



公告本

(2002年12月修正)修正

申請日期: 96.5.14

案號: 90111473

類別:

BOLT 19/18

修正
4月23日
補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

555592

一、發明名稱	中文	含有氣體/液體噴出器及塊狀觸媒的修整反應器設備及其反應方法
	英文	Retrofitt Reactor Apparatus Including Gas/Liquid Ejector and Monolith Catalyst, a Reaction Process Therein
二、發明人	姓名(中文)	1. 雷那多·馬利歐·馬查多 2. 羅伯特·羅傑·布勞克休斯
	姓名(英文)	1. Reinaldo Mario Machado 2. Robert Roger Broekhuis
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國賓州艾倫鎮·福西沙巷128號 2. 美國賓州艾倫鎮·荷普維道279號
三、申請人	姓名(名稱)(中文)	1. 氣體產品及化學品股份公司
	姓名(名稱)(英文)	1. Air Products and Chemicals, Inc.
	國籍	1. 美國
	住、居所(事務所)	1. 美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號
	代表人姓名(中文)	1. 威廉·F·馬許
	代表人姓名(英文)	1. William F. Marsh



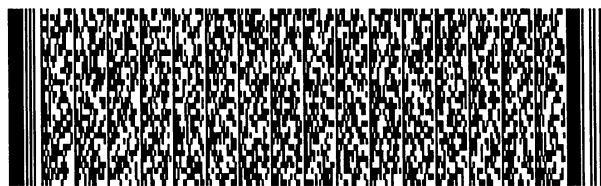
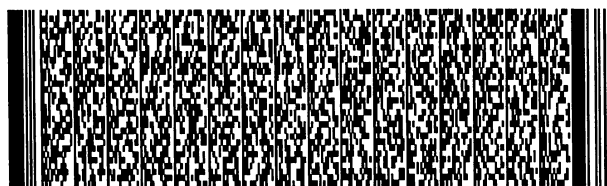
五、發明說明 (5)

及觸媒活性可能有不利的影響。例如，特別是當觸媒與反應產品接觸的關閉期間之改變條件經常促進副產品形成及觸媒去活化。因此，觸媒與反應物及反應產物的長時間接觸限制了操作員控制反應條件的能力。

參考圖1的解釋將促進了解配備有塊狀觸媒的經修整的攪拌槽反應器，以了解其如何處理上述問題且達成由其導致的許多優點。圖1是用於使用塊狀觸媒反應器的攪拌槽反應器的修整設備的示意圖。修整系統包含槽4，循環幫浦6，液體驅動氣體噴出器8及塊狀觸媒反應器10。

通常存在於修整之前當作攪拌槽漿液反應器的槽4具有夾層12以供加熱及冷卻其內含物及攪拌器14。常於工業應用中遇到的例如供加熱及冷卻及攪拌槽內含物的外部交換器的其他裝置能被用於修整設備中。槽4是配備有至少一個液體入口，典型為二或更多。如所示，入口16提供導入液體進料或反應物，其可能由液體化合物或此化合物於適當溶劑中的溶液。輸入管線18提供導入來自塊狀觸媒反應器10的出口的反應流出物。由反應產物組成且視條件能含有未反應進料的液體流出物經由槽4的出口20流至循環幫浦6的入口。

循環幫浦6將液體反應物經由循環管線22輸送至液體驅動氣體噴出器8，且液體流率是經由控制閥23或循環幫浦6而受到控制。循環幫浦6提供驅動能量以將反應物氣體自槽4的頂部空間經由管線24或自補充氣體管線26運送至液體驅動氣體噴出器的氣體入口。最大氣體流率是決定於



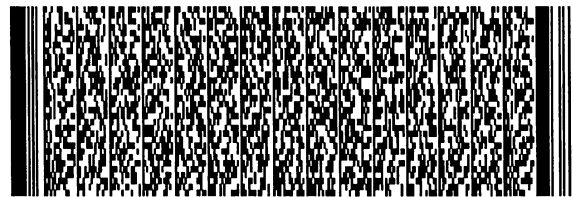
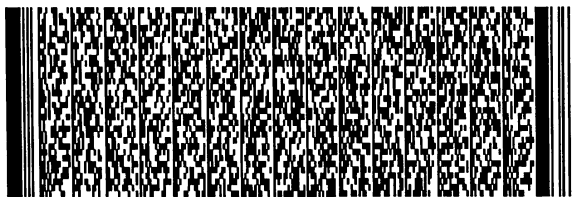
五、發明說明 (7)

長度成不低於反應器直徑的一半，且通常不大於大約3公尺。

經發現修整設備的塊狀觸媒反應器元件的性能藉由在其入口加入液體驅動氣體噴出器而受到增強。在塊狀觸媒反應器中增強混合及質傳的條件下，該液體驅動氣體噴出器結合液體與反應物氣體。由於液體驅動氣體噴出器使人員得以在氣液混合物存在於塊狀觸媒反應器處控制其壓力，所以這些改進得以達成。理想為在液體驅動氣體噴出器建立的入口壓力大於在塊狀觸媒反應器中的液體頭。壓力差被表示成每平方英吋磅差(PSID)。典型地，壓力差範圍能是0到大約30 PSID，但是較佳範圍為0.5到大約20 PSID。

此修整設備達成的優點之一是反應物及反應產品，除了這些成分在反應期間與觸媒本身接觸之外，是被保持與觸媒分開。這是經由使用槽4的修整設備的獨特架構而達成，且允許增強的觸媒活性，降低的觸媒去活化率及較少的副產品。獲得此增強性能的操作模式是描述於下文中。

液體經由進料管線16被導入槽4。在某些情形下可能有利為將液體導入位於液體驅動氣體噴出器或塊狀觸媒反應器的上游或下游的循環管線22。在槽中產生的進料經由循環幫浦被循環至液體驅動氣體噴出器且與氣體混合。此製程能是批式操作，藉以槽4中的內容物被運送至該槽，經過噴出器，經過塊狀觸媒反應器且然後回到槽反應器，直到獲得所要的轉化率。可選擇地，藉由自產品管線28排

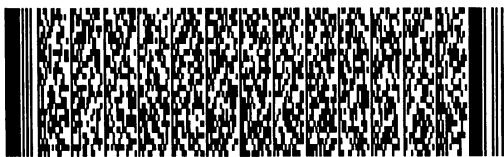


圖式簡單說明

圖1為經修整以與塊狀觸媒反應器使用的攪拌槽反應器的圖示。

圖式之符號說明

- 4.. 槽 6.. 循環幫浦 8.. 液體驅動氣體噴出器
10.. 塊狀觸媒床 16.. 液體進料
12.. 具有修整的塊狀觸媒反應器及噴出器的攪拌槽反應器系統
24.. 自反應器頂循環至噴出器的氫/氣體 26.. 補充氣體
28.. 產品



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含有氣體/液體噴出器及塊狀觸媒的修整反應器設備及補充方法)

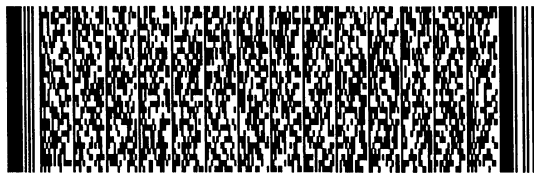
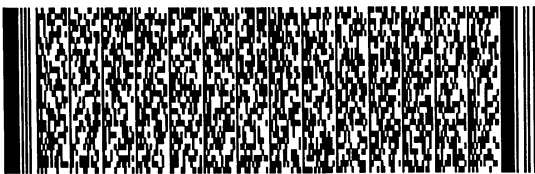
本發明為有關於適用於例如被應用於有機化合物的氫化或氧化的氣-液反應的設備。該設備包含：

一具有至少一供導入液體的入口、至少一供移出液體的出口、及至少一供移出氣體的出口的槽；一具有入口及出口的幫浦；一具有至少一供接受液體的入口、至少一供接受反應氣體的入口、及至少一供排放該液體及該反應氣體的結果混合物至一塊狀觸媒反應器的出口的液體驅動氣體噴出器。液體自該槽被循環至該噴出器，至該塊狀觸媒反應器，然後回到該槽。氣體自該槽被排出後輸送至該噴出器，然後在進入該觸媒反應器之前與該液體混合。

英文發明摘要 (發明之名稱：Retrofitt Reactor Apparatus Including Gas/Liquid Ejector and Monolith Catalyst, a Reaction Process Therein)

This invention relates to apparatus suited for gas-liquid reactions such as those employed in the hydrogenation or oxidation of organic compounds. The apparatus comprises the following:

a tank having at least one inlet for introduction of liquid, at least one outlet for removal of liquid, and at least one outlet for removal of gas; a pump having an inlet and an outlet; a liquid motive gas ejector having at least one inlet for receiving liquid, at least one



91.12.31
修正
其反
應器
設備
補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含有氣體/液體噴出器及塊狀觸媒的修整反應器設備及其反應方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：Retrofitt Reactor Apparatus Including Gas/Liquid Ejector and Monolith Catalyst, a Reaction Process Therein)

inlet for receiving a reactant gas and, at least one outlet for discharging a resulting mixture of said liquid and said reactant gas to a monolith catalytic reactor. Circulation of liquid is effected from the tank to the ejector, to the monolith catalytic reactor and then back to the tank. Gas is drawn from the tank to the ejector and mixed with the liquid prior to entry to the catalytic reactor.



六、申請專利範圍

1. 一種含有氣體/液體噴出器及塊狀觸媒的修整反應器設備，該設備包含：

一具有供導入液體的至少一入口、至少一供移出液體的出口、及供移出氣體的至少一出口的槽；

一具有入口及出口的幫浦；

一具有供接受液體的至少一入口、供接受反應物氣體的至少一入口、及供排放該液體及該反應物氣體的混合物的至少一出口的液體驅動氣體噴出器；

一具有入口及出口的塊狀觸媒反應器，其中該塊狀觸媒反應器每平方英尺的截面積含有10到1000個管道；

其中：

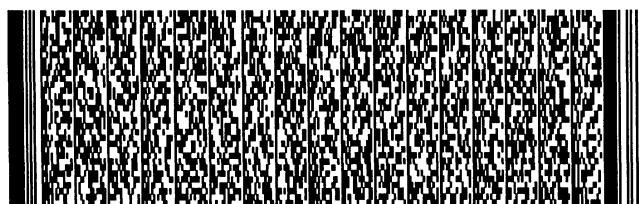
該幫浦的入口連通來自該槽的該出口以移出液體，且該幫浦的出口連通該液體驅動氣體噴出器的入口以接受液體；

來自該液體驅動氣體噴出器供排放液體及氣態反應物的結果混合物的出口是連通該塊狀觸媒反應器的入口，且該塊狀觸媒反應器的出口是連通該槽之至少一入口；及

來自該槽供移出氣體的出口是連通供接受氣體的該液體驅動氣體噴出器的該入口。

2. 如申請專利範圍第1項的設備，其中該塊狀結構是製造自金屬、陶瓷或碳、或其結合。

3. 如申請專利範圍第2項的設備，其中該塊狀觸媒的



六、申請專利範圍

管道是充填有觸媒粒子，且該塊狀觸媒反應器每平方英尺具有10到50個管道。

4. 如申請專利範圍第3項的設備，其中該支撐塗覆有觸媒性金屬。

5. 如申請專利範圍第4項的設備，其中該支撐每平方英尺具有200到1000個管道。

6. 一種化合物間的觸媒性反應的方法，其中在一觸媒性成分的存在下一液體化合物與一氣體反應物相接觸，其改良之處包含促進反應於一供一漿液反應器的觸媒性修整中，其中：

(a) 在混合該氣態反應物及該液體化合物的條件下循環一氣態反應物及液體化合物的混合物進料至一液體驅動氣體噴出器；

(b) 自該液體驅動氣體噴出器移出該液體化合物及反應物氣體的混合物，且將該混合物送入一塊狀觸媒反應器的入口；

(c) 在該液體化合物及該氣態反應物之間進行反應，藉以形成含有未反應液體化合物、未反應氣態反應物及最終產物的反應產物；

(d) 自該塊狀觸媒反應器的出口移出該反應產物且將其導入一槽；



六、申請專利範圍

(e) 自該槽移出反應產物及額外的液體化合物；

(f) 自該槽移出氣體；

(g) 將於步驟(d)中排出到該槽的反應產物循環至該液體驅動氣體噴出器，且將其與來自步驟(f)中該槽的頂部空間的氣體相結合，然後流經該塊狀觸媒反應器直到達成所要的轉化率，接著，

(h) 當反應已經達到所要的轉化率之後自該製程移出最後產品，

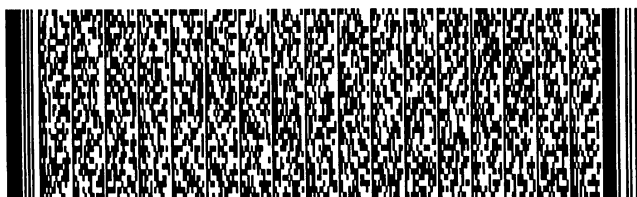
其中該液體驅動氣體噴出器建立在該塊狀觸媒反應器的入口壓力大於該塊狀觸媒反應器中的液體頭為0-30每平方英吋磅差(psid)。

7. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該塊狀觸媒反應器的滯留時間是0.5到60秒。

8. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該塊狀觸媒反應器每平方英吋含有10到50個管道且該些管道是充填有觸媒粒子。

9. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該塊狀觸媒反應器的入口與該塊狀觸媒反應器的出口之間的壓力差是每平方英吋0.5到20磅。

10. 如申請專利範圍第6項的方法，其中該塊狀觸媒



六、申請專利範圍

反應器中的管道密度是每平方英吋200到1000管道，且觸媒是被塗覆在支撐壁上。

11. 一種用於在反應物氣體及反應物液體之間進行觸媒性反應的設備，其改良之處包含：

一具有供接受液體的至少一入口、供接受反應物氣體的至少一入口、及供排放該反應物液體及該反應物氣體的混合物的至少一出口的液體驅動氣體噴出器；及

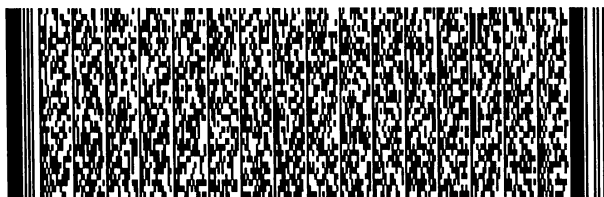
一塊狀觸媒反應器，其具有一與該液體驅動氣體噴出器的出口連通的、供接受反應物氣體及反應物液體的入口，及一供排出反應產物的出口，

其中該塊狀觸媒反應器每平方英吋具有200到1000管道。

12. 如申請專利範圍第11項的設備，其中該觸媒材料是被塗覆在支撐的壁上。

13. 如申請專利範圍第12項的設備，其中該塊狀觸媒反應器具有被塗覆在支撐的管道壁上的過渡金屬觸媒。

14. 如申請專利範圍第11項的設備，其中該塊狀觸媒反應器每平方英吋具有10到50管道，且該些管道是充填有觸媒粒子。



公 告 本

修正
補充
9月12日

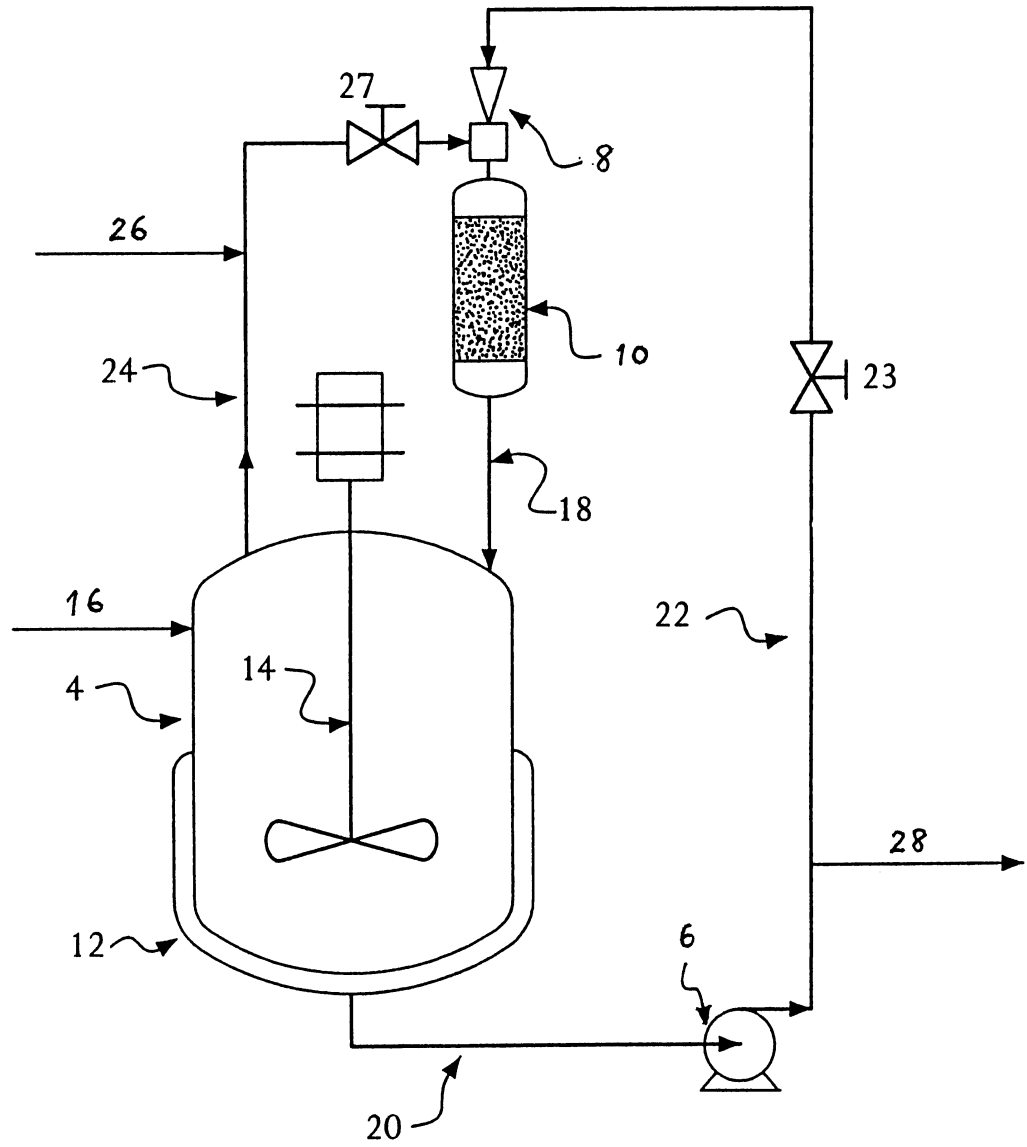


圖 1