



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116457331 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202180077924.X

(22) 申请日 2021.11.17

(30) 优先权数据

2020-193566 2020.11.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/042245 2021.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/107812 JA 2022.05.27

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 荒井章吾 迎真志 和田裕贵

福本隼也 松田敬幸 酒井丰文

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

G07C 51/43 (2006.01)

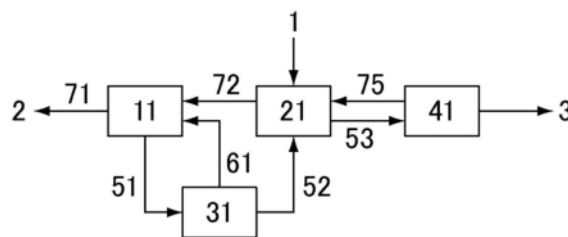
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

纯化装置

(57) 摘要

本发明涉及一种纯化装置,其特征在于,其为具有串联连接N个析晶槽的析晶装置和强制性地运送晶体的清洗柱的化合物的纯化装置,清洗柱具有将产品运出的管线和将母液送回至第N个析晶槽的管线,析晶装置具有从第N个析晶槽向清洗柱供给浆料的管线、从下游的析晶槽经由固液分离装置向上游的上一个析晶槽输送浆料的管线、将利用固液分离装置去除了晶体的母液送回至原来的析晶槽的管线、以及从上游的析晶槽向第1~N-1个的各析晶槽输送母液的管线(包括从上游的上一个析晶槽直接输送母液的管线或从上游的上一个析晶槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少1个),所述纯化装置还具有向纯化装置外输送母液的管线,本发明可高收率地且低成本地得到高纯度的化合物。



1. 一种纯化装置,其特征在于,其为具有析晶装置和清洗柱的化合物的纯化装置,所述析晶装置具有晶体生成部,所述清洗柱强制性地运送晶体,

该析晶装置具有N个槽,其中 $N \geq 2$ ,以第1个槽作为下游且以第N个槽作为上游地串联连接,至少第1个槽为具备冷却机构的析晶槽,第2个及之后的槽为析晶槽或熟化槽,

所述析晶装置具有向至少1个槽供给包含化合物的被纯化液的管线,

该清洗柱具有将产品运出的管线和将母液送回至该析晶装置的管线,送回至该析晶装置的管线至少与第N个槽连接,

该析晶装置具有从第N个槽向该清洗柱供给浆料的管线、从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线、以及从上游的槽向第1~N-1个的各槽输送母液的管线,

从N-1个该下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中的至少1个是经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线,具有将利用该固液分离装置去除了晶体的母液送回至原槽的管线,

从上游的槽向该第1~N-1个的各槽输送母液的管线包括从上游的上一个槽直接输送母液的管线以及从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少任一者,

所述纯化装置还具有向纯化装置外输送母液的管线。

2. 根据权利要求1所述的纯化装置,其特征在于,所述析晶装置中所含的第1~N-1个槽全部具有经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线和将从该固液分离装置排出的母液的至少一部分送回至原槽的管线。

3. 根据权利要求1或2所述的纯化装置,其特征在于,所述从上游的槽向第1~N-1个的各槽输送母液的管线中,至少1个是从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的纯化装置,其特征在于,设置在从下游的槽向上游的槽输送浆料的管线中的固液分离装置中的至少1个除了具有将母液送回至原槽的管线外,还具有1条以上用于输送母液的追加管线,该追加管线与相对于原槽为下游的槽和/或纯化装置外连接。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述析晶装置中所含的第1~N-1个槽中的至少1个具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的纯化装置,其特征在于,具有从所述析晶装置中所含的第1个槽经由固液分离装置向纯化装置外输送母液的管线。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述冷却机构为在槽外冷却所述槽的内容物的形式。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述清洗柱具有用于削刮结晶床的机械机构。

9. 根据权利要求1~7中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述清洗柱不具有用于削刮结晶床的机械机构。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述化合物为(甲基)丙烯酸。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的纯化装置,其特征在于,所述析晶装置的从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中,至少从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线为经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线,

该从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置为提篮式离心分离机或倾析式离心分离机。

## 纯化装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纯化装置,其可适用于工业上生产的化合物的纯化。

### 背景技术

[0002] 目前,各种化合物在工业上被广泛制造和利用。工业上制造的化合物根据其用途,要求杂质降低的高品质的产品,为此研究了各种更优异的纯化技术。

[0003] 作为化合物的纯化技术,已公开一种纯化方法,其将上部具有澄清部的多个冷却式结晶槽与上部具有澄清部且下部具有加热器的立式纯化塔串联连接,将在结晶槽中生成的晶体依次输送到与纯化塔连接的结晶槽侧,使从结晶槽输出的晶体在纯化塔内重力沉降,同时使经纯化塔下部的加热器加热融化的一部分晶体作为回流液上升而与重力沉降的晶体接触,对晶体进行清洗(参照专利文献1、2)。另外,还公开有一种丙烯酸的纯化方法,其将包含析晶槽中生成的丙烯酸晶体和粗制丙烯酸熔化物的悬浮液向清洗柱输送,在清洗柱内强制性地运送晶体,同时将在柱下部融化晶体而得到的熔化物作为清洗液使用,对清洗柱内的晶体进行清洗(参照专利文献3)。此外,还公开有一种纯化方法,其通过在含有丙烯酸的水溶液中反复多次悬浮析晶或层状析晶,来提高丙烯酸的纯度(参照专利文献4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭59-66305号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平6-91103号公报

[0008] 专利文献3:日本特表2003-530376号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2010-501526号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 虽然如上所述已公开有各种纯化技术,但在工业制造中,要求高收率且低成本地制造高纯度的化合物。发明人等研究的结果表明,对于使用专利文献1、2所述的重力沉降式清洗柱的纯化装置而言,在对生成粒径较小的晶体的有机化合物进行纯化的情况下,或对低纯度的粗化合物溶液进行纯化的情况下,无法获得工业上充分的纯化效果、产量。另外,对于专利文献3所述的纯化装置而言,在析晶工序中无法获得高收率,处理析晶残渣的工序的运转费用增加。若要在析晶工序中获得高收率,则需要提高供于析晶工序的粗化合物溶液的纯度,因此析晶前工序的纯化成本增加,是不利的。另外,对于专利文献4所述的多次重复析晶的方法而言,虽然供于析晶工序的粗化合物溶液的纯度可以很低,但析晶工序中途包括暂时融化晶体的工序和排出母液的工序,因此设备复杂化,设备投资、能源消耗量增加,是不利的。本发明是鉴于上述现状而作出的发明,其目的是提供一种化合物的纯化装置,其能够高收率且低成本地得到高纯度的化合物。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人对可高收率且低成本地得到高纯度的化合物的纯化装置进行了研究,发现在结构为包括至少1个析晶槽的N个析晶槽或者熟化槽串联连接、最上游的析晶槽或熟化槽与清洗柱连接的纯化装置中,如下设置则该纯化装置能够高收率且低成本地得到高纯度的化合物,从而完成了本发明,将从析晶槽或熟化槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中的至少1个作为经由固液分离装置输送浆料的管线,设置将利用该固液分离装置去除了晶体的母液送回至原槽的管线、以及从清洗柱向析晶装置的至少第N个槽送回母液的管线,进一步设置从上游的上一个槽向析晶装置的第1~N-1个的各槽直接输送母液的管线和从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少1个、以及将母液输送至纯化装置外的管线。

[0014] 即,本发明是一种纯化装置,其特征在于,其为具有析晶装置和清洗柱的化合物的纯化装置,该析晶装置具有晶体生成部,该清洗柱强制性地运送晶体,该析晶装置具有N个( $N \geq 2$ )槽,以第1个槽作为下游且以第N个槽作为上游地串联连接,至少第1个槽为具备冷却机构的析晶槽,第2个及之后的槽为析晶槽或熟化槽,所述析晶装置具有向至少1个槽供给包含化合物的被纯化液的管线,该清洗柱具有将产品运出的管线和将母液送回至该析晶装置的管线,该送回至析晶装置的管线至少与第N个槽连接,该析晶装置具有从第N个槽向该清洗柱供给浆料的管线、从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线、以及从上游的槽向第1~N-1个的各槽输送母液的管线,从N-1个该下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中的至少1个是经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线,具有将利用该固液分离装置去除了晶体的母液送回至原槽的管线,从上游的槽向该第1~N-1个的各槽输送母液的管线包括从上游的上一个槽直接输送母液的管线以及从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少任一者,所述纯化装置还具有向纯化装置外输送母液的管线。

[0015] 上述析晶装置中所含的第1~N-1个槽优选为全部具有经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线和将从该固液分离装置排出的母液的至少一部分送回至原槽的管线。

[0016] 上述从上游的槽向第1~N-1个的各槽输送母液的管线中,至少1个优选为从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线。

[0017] 设置在从下游的槽向上游的槽输送浆料的管线中的固液分离装置中的至少1个优选为除了具有将母液送回至原槽的管线外,还具有1条以上用于输送母液的追加管线,该追加管线与相对于原槽为下游的槽和/或纯化装置外连接。

[0018] 上述析晶装置中所含的第1~N-1个槽中的至少1个优选为具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线。

[0019] 优选为具有从上述析晶装置中所含的第1个槽经由固液分离装置向纯化装置外输送母液的管线。

[0020] 上述冷却机构优选为在槽外冷却上述槽的内容物的形式。

[0021] 上述清洗柱可以具有也可以不具有用于削刮结晶床的机械机构。

[0022] 上述化合物优选为(甲基)丙烯酸。

[0023] 上述析晶装置的从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中,至少从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线优选为经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管

线,该从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置为提篮式离心分离机或倾析式离心分离机。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明的化合物的纯化装置,即使在对生成粒径较小的晶体的有机化合物进行纯化的情况下,或对低纯度的粗化合物溶液进行纯化的情况下,也可以减少排出的析晶残渣的量而高收率地获得高纯度的化合物。另外,由于能够减少清洗柱中的清洗液的量,因此能够减少装置的运转费用。

### 附图说明

[0026] 图1是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0027] 图2是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0028] 图3是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0029] 图4是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0030] 图5是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0031] 图6是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0032] 图7是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

[0033] 图8是示出本发明的纯化装置的1个例子的图。

### 具体实施方式

[0034] 以下,对本发明详细进行说明。

[0035] 需要说明的是,将以下描述的本发明的各个优选方式的2个以上组合而成的方式也是本发明的优选方式。

[0036] 本发明的纯化装置具有串联连接有N个( $N \geq 2$ )槽的析晶装置和强制性地运送晶体的清洗柱,析晶装置中所含的至少第1个槽为具备冷却机构的析晶槽,第2个及之后的槽为析晶槽或熟化槽,第N个槽与清洗柱连接,从下游的槽依次向上游的上一个槽输送浆料,从第N个槽向清洗柱输送浆料。进而,从下游的槽依次向上游的上一个槽输送浆料的管线的至少1个是经由固液分离装置向上游的槽输送浆料的管线,具有将从固液分离装置排出的母液的至少一部分送回至原槽的管线。进而,在本发明的纯化装置中,析晶装置中所含的第1~N-1个槽全部具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线以及从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少任一者,还具有向纯化装置外输送母液的管线。

[0037] 通过将多个析晶槽或熟化槽串联连接,依次将作为化合物的晶体与母液的悬浊液的浆料向上游的上一个槽输送,且使母液从上游的槽向下游的槽与晶体对流接触的同时被输送,越往上游越能够提高晶体和母液的纯度。其中,通过使用尽可能多的固液分离装置,经由固液分离装置来浓缩浆料并向上游的上一个槽输送,能够更高效地提高晶体和母液的纯度。

[0038] 因此,在本发明的纯化装置中,向纯化装置外输送母液的管线优选为从最下游的槽向纯化装置外输送母液的管线,由此,能够从最下游的槽更少地排出杂质浓缩的纯度低的母液(析晶残渣),高收率地得到高纯度的化合物。

[0039] 另外,虽然在清洗柱中通过使纯化后的晶体加热溶解后的液体中的一部分作为清

洗液与结晶床对流接触来提高晶体的纯度,但是通过从第N个槽向清洗柱供给纯度高的晶体、母液,能够减少该清洗液的量。由此,能够减少析晶槽中生成的晶体的量,且能够减少冷冻机的运转费用。

[0040] 这样,在使用多个槽对浆料中的晶体进行浓缩的同时向上游侧输送来提高母液的纯度的情况下,为了使母液与晶体对流接触,且进行各槽的液面调整,需要从上游侧向下游侧、且从纯化装置内的槽向纯化装置外(优选为从最下游的槽向纯化装置外)输送不包含晶体的母液的管线。

[0041] 关于这一点,作为现有技术,已知有一种方法,其在槽上部设置晶体的沉降区域,从该处通过溢流将不包含晶体的母液(以下,有时称为澄清的母液)从上游向下游侧的槽,然后从最下游的槽向纯化装置外直接排出。该方式具有不需要输送泵、各槽的液面调整是容易的优点,但各槽上部需要晶体的沉降区域,因此槽结构变得复杂。

[0042] 尤其是在对生成小的晶体的有机化合物进行纯化的情况下,或对低纯度的化合物溶液进行纯化的情况下,由于晶体的沉降速度慢,因此为了设计沉降区域需要将槽本身设定得过大。如果晶体过小而不能很好地形成沉降区域,则存在晶体被输送至下游侧,作为装置的纯化效果降低等问题。

[0043] 另外,在本发明的纯化装置中,从下游的槽依次向上游的上一个槽输送浆料的管线中的至少1个具有经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线。这样,能够防止晶体被输送至下游的槽,能够高效地提高上游的槽的槽内纯度,下一工序(清洗柱)中的纯化变得容易。

[0044] 从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的N-1个管线中,经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线的比例优选为60%以上。最优选为100%,即从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的N-1个管线全部为经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线。

[0045] 另外,从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中,至少从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线优选为经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线。

[0046] 上述析晶装置中所含的槽中,具有经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线的槽具有将从固液分离装置排出的母液的至少一部分送回至原槽的管线,由固液分离装置分离的、浓缩的包含晶体的浆料被输送至上游的上一个槽,剩余的母液的至少一部分被送回至原槽。

[0047] 进而,在上述析晶装置中,第1~N-1个槽全部具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线和从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线中的至少任一者作为从上游的槽向该槽输送母液的管线。通过具有这些管线,能够使槽的液面保持一定。

[0048] 在本发明的纯化装置中,析晶装置中所含的第1~N-1个槽的至少1个优选为具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线。更优选为第N-1个槽具有从上游的上一个槽(第N个槽)直接输送母液的管线。后面描述优选具有从第N个槽向第N-1个槽直接输送母液的管线的理由。

[0049] 如果上述析晶装置中所含的槽具有从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线,则能够通过固液分离高效地抑制晶体从上游的上一个槽向下游侧输送,因此即使在将纯化装置用于晶体的沉降速度慢的化合物的纯化情况下,也能够较高地维持纯化装

置的纯化效率。因此,从上游的槽向第1~N-1个的各槽输送母液的管线中,至少1个优选为从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线。

[0050] 在设置从析晶装置中所含的槽向下游的下一个槽经由固液分离装置输送母液的管线的情况下,从纯化装置本身的成本和装置的运转成本的观点出发,优选为共用向上游的上一个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置。这样,能够减少固液分离装置、输送泵的设备数量。

[0051] 在这种情况下,可以构成为如下装置:在将母液从向上游的上一个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置送回至原槽的管线中,进一步设置1条以上用于输送母液的追加管线,该追加管线相对于原槽与下游的下一个槽连接。另外,也可以构成为如下装置:使该追加管线进一步分支,相对于原槽,除了与下游的下一个槽连接之外,进一步与下游的两个及之后的槽连接。另外,追加管线可以为与纯化装置外连接的管线。

[0052] 析晶装置为这样结构,即设置在从下游的槽向上游的槽输送浆料的管线中的固液分离装置中的至少1个除了具有将母液送回至原槽的管线外,还具有1条以上用于输送母液的追加管线,该追加管线与相对于原槽为下游的槽和/或纯化装置外连接,这为本发明的纯化装置的优选实施方式之一。

[0053] 设置在从下游的槽向上游的槽输送浆料的管线中的固液分离装置中,具有这样的追加管线的固液分离装置的比例优选为30%以上,更优选为60%以上,进一步优选为100%。

[0054] 作为上述固液分离装置,可以使用提篮式离心分离机、倾析式离心分离机、旋液分离器、过滤器等常用的装置。作为提篮式离心分离机的例子,可列举出月岛机械株式会社的爱舍维斯(Escher-Wyss)推料式离心分离机,作为倾析式离心分离机的例子,可列举出月岛机械株式会社的伯德(BIRD)倾析式离心分离机、株式会社IHI的螺旋式离心分离机等。

[0055] 在使用提篮式离心分离机的情况下,固液分离后的滤饼中的晶体浓度优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上。在使用倾析式离心分离机的情况下,浓缩后的晶体浓度优选为40%以上,更优选为50%以上,进一步优选为60%以上。

[0056] 在使用旋液分离器的情况下,浓缩后的浆料中的晶体浓度优选为25%以上,更优选为30%以上,进一步优选为35%以上。如果浆料浓度过高,则流动性降低,配管闭塞的风险增大,因此浓缩后的浆料浓度优选为55%以下,更优选为50%以下,进一步优选为45%以下。

[0057] 在使用提篮式离心分离机、倾析式离心分离机作为固液分离装置的情况下,虽然初期投资、运转费用变高,但由于浆料(晶体)的浓缩效率高,因此具有提高化合物的纯化效率的优点。另一方面,在使用旋液分离器的情况下,虽然浆料(晶体)的浓缩效率低,为了得到充分的纯化效果而需要在析晶装置内设置多个槽,但具有初期投资、运转费用被抑制,不会发生旋转机引起的故障等优点。

[0058] 如上所述,在上述析晶装置中,从下游的槽向上游的上一个槽输送浆料的管线中,至少从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线优选为经由固液分离装置向上游的上一个槽输送浆料的管线,在这种情况下,该从第N-1个槽向第N个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置优选为提篮式离心分离机或倾析式离心分离机。

[0059] 上述析晶装置包含多个析晶槽或熟化槽,该多个析晶槽包含至少1个析晶槽。并不

特别限定析晶槽和熟化槽的总数,但从充分提高晶体和母液的纯度的观点出发,在使用提篮式离心分离机、倾析式离心分离机作为固液分离装置的情况下优选为2个以上,除此以外的情况优选为3个以上。另外,槽的数量越多,提高晶体和母液的纯度的效果越好,但过多的话设备投资会增大,且槽附带的泵、搅拌机等功耗也会增大,是不利的。因此,析晶槽和熟化槽的总数与固液分离装置的种类无关,优选为6个以下,更优选为5个以下。

[0060] 上述析晶装置只要包含至少1个析晶槽,除此之外的槽可以是析晶槽也可以是熟化槽,析晶装置中所含的熟化槽的数量优选为0~2个。更优选为0~1个。

[0061] 上述析晶装置中所含的槽优选为能够在上部形成澄清的母液层的结构,在析晶装置中所含的第1~N-1个槽的任一个具有从上游的上一个槽直接输送母液的管线的情况下,该管线优选为通过溢流直接输送上游的上一个槽的上部的澄清的母液层的管线。另外,向纯化装置外输送母液的管线为通过溢流向纯化装置外输送母液的管线是本发明的纯化装置的优选实施方式之一。

[0062] 如上所述,本发明的纯化装置优选为具有从析晶装置中所含的最下游的第1个槽向纯化装置外输送母液的管线,但该管线为通过溢流将析晶装置中所含的第1个槽的上部的澄清的母液层向纯化装置外输送的管线是本发明的纯化装置的优选实施方式之一。

[0063] 在上述析晶装置中所含的槽在上部不形成澄清的母液层的情况下,可以设置固液分离装置,用该固液分离装置由从槽中取出的浆料分离母液和晶体并将母液向下流的下一个及之后的槽输送。另外,也可以将利用固液分离装置分离的母液向纯化装置外排出,具有从析晶装置中所含的第1个槽经由固液分离装置向纯化装置外输送母液的管线是本发明的纯化装置的优选实施方式之一。

[0064] 上述析晶装置中所含的第1~N-1个槽中,优选为30%以上,更优选为60%以上,最优选为截至第N-1个槽的全部槽优选为将母液经由固液分离装置向下流的下一个槽(或者除此之外下游的下两个及之后的槽)输送和/或向析晶装置外排出的结构。通过这样设置,可以减小槽的尺寸,且可以减少投资额、建设面积。另外,如上所述,从成本方面考虑,此时的固液分离装置优选为与向上游的上一个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置共用。

[0065] 但是,由于为了将向清洗柱输送的浆料保持/熟化,第N个槽优选为容量比下游的槽大,并且浆料的纯度提高,晶体直径容易长得比下游的槽大,因此槽上部的晶体沉降区域、即澄清的母液层的设计是比较容易的。因此,第N个槽优选为通过溢流直接向下流的槽输送母液的结构。

[0066] 本发明的析晶装置所包括的析晶槽具备冷却机构,该析晶槽没有特别限定,只要能够冷却化合物的溶液使晶体析出,生成包含晶体和母液的浆料即可。大体上可分为两种方式,一种是槽本身附带冷却夹套,直接冷却槽内而生成晶体;另一种是冷却机构与槽分离,通过配管连接,一边循环一边冷却/生成晶体。

[0067] 在槽本身附带冷却夹套的方式中,虽然具有设备数量少的优点,但为了增加传热面积,需要增大槽本身。在要求高生产能力的情况下,槽的尺寸过大,在初期投资、占地面积方面有缺点。

[0068] 因此,在槽本身的尺寸有限制的情况下或要求高生产能力的化合物的纯化中,优选为在槽外冷却槽的内容物的形式的槽。这样,如果槽和冷却机构通过配管连接,将槽内的化合物的溶液(或包含晶体的浆料)的一部分向冷却机构输送,在冷却机构内生成晶体,将

包含生成的晶体的浆料送回至槽中,则通过增加冷却机构可以容易地增加传热面积,且可以容易地进行析晶槽的放大。

[0069] 该情况下的冷却机构没有特别限定,只要是能够冷却化合物的溶液而使晶体析出的机构即可,但优选为使用能够确保较大的传热面积的管壳式热交换器、螺旋式热交换器等、或一边刮取冷却面一边进行结晶化的冷却圆板型析晶器、刮取式冷却析晶器等。

[0070] 冷却圆板型析晶器只要是冷却化合物的溶液使晶体析出,并对析出的晶体进行刮取的析晶器即可,但可以使用由管和对管中间进行划分的多个冷却板构成,在冷却板的壁面生成晶体,使具有刮板的搅拌叶片在管的内部旋转而刮取晶体的结构的析晶器等。

[0071] 刮取式冷却析晶器只要是冷却化合物的溶液使晶体析出,并对析出的晶体进行刮取的析晶器即可,但可以使用由双重结构的管构成,在外侧的管中流通制冷剂,在内侧的管中流通槽内的化合物的溶液(或包含晶体的浆料),在内侧的管的壁面生成晶体,具有刮取用刀片的轴在内侧的管的内部旋转而刮取晶体的结构的析晶器等。

[0072] 本发明的析晶装置可以具有也可以不具有熟化槽,但优选为具有熟化槽。在本发明中,熟化槽不具有使晶体析出的冷却机构,是通过将化合物的晶体保持一定时间而使化合物的晶体生长的槽。通过使晶体生长尽可能成为均匀的晶体并向清洗柱输送,从而可以在清洗柱中高效地去除杂质,并可以高收率地得到更高纯度的化合物。因此,优选为向清洗柱输送的槽、即第N个槽为熟化槽。

[0073] 上述熟化槽没有特别限定,只要能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体即可。通过对晶体保持一定时间,经奥斯特瓦尔德熟化,小的晶体溶解,进一步生长为大的晶体,晶体直径分布变窄,从而可以进一步提高清洗柱中的纯化效率。另外,即使是析晶槽,通过对晶体保持一定时间,也可以期待与熟化槽同等的效果。

[0074] 在本发明的纯化装置所包括的清洗柱中,从析晶装置的第N个槽输送包含化合物的晶体的浆料,进行晶体的清洗,作为产品得到高纯度的化合物的晶体。在本发明的优选方式的清洗柱中,在晶体的比重大于母液的情况下,晶体在柱内向下方移动而形成结晶床。并且,在柱的下部从结晶床使一部分晶体一边悬浮于循环液(在清洗柱内循环的清洗液)中一边提取并加热溶解,包含所得到的溶解液的一部分循环液作为产品提取。剩余的循环液的一部分(清洗液)与结晶床对流接触以清洗晶体。另外,通过将母液送回至析晶装置的管线,清洗柱内的母液被送回至析晶装置。

[0075] 将母液送回至析晶装置的管线至少与第N个槽连接,但也可以与更下游的槽连接。另外,也可以具有将一部分母液再次送回至清洗柱的管线。

[0076] 在晶体的比重小于母液的情况下,与上述相反,晶体在柱内向上方移动,在柱上部进行结晶床的悬浮、溶解、产品提取。

[0077] 本发明的纯化装置所包括的清洗柱是强制性地运送结晶床的清洗柱。具体而言,可列举出用活塞将晶体压实而进行结晶床的形成/输送的机械式清洗柱、用泵向柱输送浆料且从配置于柱内的过滤器提取母液而进行床的形成/输送的液压式清洗柱(水压式清洗柱)等。书籍Melt Crystallization(Edited by Joachim Ulrich,Heike Glade,Shaker Verlag,Aachen 2003)中记载了这些清洗柱的工作原理。

[0078] 清洗柱没有特别限定,只要可以清洗晶体即可,可以为机械式清洗柱、液压式清洗柱中的任一种。机械式清洗柱具有运转时的稳定性高,化合物的纯化效率高的特征。而液压

式清洗柱具有单位柱截面积的生产能力高,清洗柱内的驱动部少且装置引起的故障少的特征。在进行易聚合性物质的纯化时,驱动部少的液压式清洗柱的使用有时可以抑制清洗柱内的聚合物的产生。

[0079] 作为清洗柱的优选形式,可列举出具有用于削刮结晶床的机械结构的清洗柱(参照美国专利第3872009A)。在具有结晶床的强制运送机构的清洗柱中,使用了用削刮器等对纯化后的结晶床进行削刮,使其重新悬浮后进行熔解的方式。

[0080] 另外,作为清洗柱的另一优选形式,可列举出不具有用于削刮结晶床的机械结构的清洗柱(参照美国专利第7425273B2)。在该方式中,通过循环液的动压进行结晶床的削刮。没有轴密封部等滑动面,在进行易聚合性物质的纯化时,有时能够抑制液体滞留、滑动热等引起的聚合物的产生。

[0081] 作为被纯化液的化合物的溶液向本发明的纯化装置的供给可以在析晶装置中所含的任意槽中进行,但从纯化的效率的观点出发,优选为对第2个及之后的槽进行。由于最佳部位因供给液组成、析晶收率、固液分离装置中的晶体的浓缩效率而异,因此可以适当进行选择。

[0082] 本发明的纯化装置中的析晶槽中的析晶温度可以根据待纯化化合物的种类适当进行调整,但相对于纯物质的熔点大致为 $-1\sim-15^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $-1.5\sim-13.5^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $-3.5^{\circ}\text{C}\sim-12.5^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $-5\sim-11.5^{\circ}\text{C}$ 的范围。另外,在待纯化化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,优选为 $0\sim12^{\circ}\text{C}$ 。更优选为 $1\sim10^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $2\sim8.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0083] 析晶槽的温度高时生成纯度高的晶体,但在例如析晶槽使用后述的刮取式冷却析晶器的情况下,有可能产生析晶槽中的晶体刮取需要较多的动力等不良情况。另外,如果制冷剂与析晶槽内的温度差过高,则例如在析晶槽使用刮取式冷却析晶器的情况下,有可能产生刮取用削刮器的阻塞等不良情况,有可能难以继续运转。

[0084] 因此,在析晶槽的温度高的条件下,需要降低制冷剂与析晶槽内的温度差,降低单位传热面积的晶体生成量。析晶槽的温度低时生成的晶体的纯度降低,但在析晶槽使用刮取式冷却析晶器的情况下,析晶槽中的晶体刮取所需的动力小即可,即使提高制冷剂与析晶槽内的温度差,也难以引起削刮器的阻塞。结果,可以提高制冷剂与析晶槽内的温度差,增加单位传热面积的晶体生成量。但是,析晶温度过低时,具有生成的晶体粒径变小,晶体难以沉降的倾向。

[0085] 析晶槽、熟化槽中的化合物的滞留时间也可以根据待纯化化合物的种类适当进行调整,但考虑到纯化后得到的化合物的收率和纯化的效率、设备投资费用时,大致为0.02~6小时。

[0086] 关于第N个槽,为了调整向清洗柱输送的浆料的粒度分布,降低清洗柱中的回流比(清洗液流量/纯化丙烯酸流量),滞留时间优选为一定时间以上。优选为0.5~6小时,更优选为1~5小时,进一步优选为1.2~4.5小时。

[0087] 另外,关于第1~N-1个槽,由于不与清洗柱连接,因此不一定需要较长的滞留时间。缩短滞留时间,可以减小槽本身的尺寸,在设备投资费用方面是有利的。因此,关于第1~N-1个槽,滞留时间优选为0.03~4小时,更优选为0.04~3小时,进一步优选为0.05~2小时,最优选为0.1~1.5小时。

[0088] 需要说明的是,这里所说的析晶槽中的化合物的滞留时间是指,在析晶槽为后述

的在槽外冷却槽的内容物的形式的槽的情况下,在槽内和槽外的冷却机构中滞留的时间。此外,各槽的滞留时间计算为将槽和槽外冷却机构的合计容量除以从该槽向上游的槽或清洗柱供给浆料的流量与从各槽向下层的槽或纯化装置外输送/排出液体的流量的合计量而得到的值。

[0089] 本发明的纯化装置可以用于任何化合物的纯化,但如上所述,由于也可以适用于沉降性差的晶体的纯化,因此可以适用于(甲基)丙烯酸的纯化。因此,利用本发明的纯化装置纯化的化合物为(甲基)丙烯酸是本发明的优选实施方式之一。

[0090] 在这种情况下,向本发明的纯化装置供给的化合物的溶液为(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液。(甲基)丙烯酸水溶液是指(甲基)丙烯酸溶解于水的溶液。粗(甲基)丙烯酸溶液是由(甲基)丙烯酸构成的溶液,是指包含(甲基)丙烯酸制造时的副产物等杂质的溶液。这些溶液例如可以在吸收塔中捕集作为通过丙烯、异丁烯的气相氧化反应得到的反应产物的化合物的气体并根据需要进行蒸馏而得到,但并不限于自行合成得到的溶液,也可以是从别处采购的溶液。对(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液例如进行冷却,能够得到含(甲基)丙烯酸的晶体的浆料。

[0091] 需要说明的是,作为上述副产物,例如可列举出丙酸、乙酸、马来酸、苯甲酸、丙烯酸二聚体等酸类、丙烯醛、糠醛、甲醛、乙二醛等醛类,丙酮、原白头翁素等。此外,有时还含有甲苯、甲基丁基酮等溶剂。

[0092] 在本说明书中,(甲基)丙烯酸为丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0093] 图1~8示出了本发明的纯化装置的例子。

[0094] 图1是作为析晶装置具有1个析晶槽和1个熟化槽的装置,设置有从作为上游的上一个槽的熟化槽向析晶槽直接输送母液的管线,且设置有从作为最下游的槽的析晶槽直接排出残渣(母液)的管线。

[0095] 向纯化装置供给的化合物的溶液1被导入至熟化槽21中。在设置有冷却机构的析晶槽11中被冷却且包含析出的晶体的浆料通过管线51被输送至固液分离装置31。在固液分离装置31中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线52被输送至相邻的熟化槽21中,母液通过管线61送回至析晶槽11。另外,残渣2从析晶槽11通过管线71向纯化装置外排出,从而调整析晶槽11的液面。在熟化槽21中使晶体生长后,晶体浆料通过管线53被输送至机械式清洗柱41。另外,为了调整熟化槽21的液面,母液通过管线72从熟化槽21直接向析晶槽11输送。

[0096] 在机械式清洗柱41内,通过活塞将晶体压实而形成结晶床。然后,在柱的下部进行结晶床的削刮、循环液中的悬浮、加热溶解。包含所得到的融化液的一部分循环液作为高纯度的化合物3被运出。剩余的一部分循环液(清洗液)送回至机械式清洗柱41中,与结晶床对流接触而清洗晶体。另外,通过将母液送回至析晶装置的管线75,将清洗柱内的母液送回至熟化槽21。这样进行化合物的纯化,可得到高纯度的化合物。

[0097] 图2是作为析晶装置具有1个析晶槽和1个熟化槽的装置,设置有从作为上游的上一个槽的熟化槽向析晶槽直接输送母液的管线,且设置有从作为最下游的槽的析晶槽直接排出残渣(母液)的管线。另外,作为析晶槽,使用了在槽外冷却槽的内容物的形式的槽。以下,仅对与图1的纯化装置不同的部分进行说明。

[0098] 析晶槽11由槽11A和槽外的冷却机构11B构成,通过管线111、121连接。从槽11A通

过管线111输送至冷却机构11B的化合物的溶液(或包含化合物的晶体的浆料)在冷却机构11B中被冷却,包含析出的晶体的浆料通过管线121被输送至槽11A。包含化合物的晶体的一部分浆料从槽11A通过管线111被输送至冷却机构11B,剩余的浆料通过管线51被输送至固液分离装置31。

[0099] 图3是作为析晶装置具有2个析晶槽的装置,设置有从作为上游的上一个槽的析晶槽12向析晶槽11直接输送母液的管线,且设置有从作为最下游的槽的析晶槽11直接排出残渣(母液)的管线。另外,清洗柱为液压式,具有用于削刮结晶床的机械结构。以下,仅对与图1的纯化装置不同的部分进行说明。

[0100] 向纯化装置供给的化合物的溶液1被导入至析晶槽12中。

[0101] 析晶槽11由槽11A和槽外的冷却机构11B构成,通过管线111、121连接。从槽11A通过管线111输送至冷却机构11B的化合物的溶液(或包含化合物的晶体的浆料)在冷却机构11B中被冷却,包含析出的晶体的浆料通过管线121被输送至槽11A。包含化合物的晶体的一部分浆料从槽11A通过管线111被输送至冷却机构11B,剩余的浆料通过管线51被输送至固液分离装置31。

[0102] 析晶槽12也同样地由槽12A和槽外的冷却机构12B构成,通过管线112、122连接。包含化合物的晶体的一部分浆料从槽12A通过管线112被输送至冷却机构12B,并通过管线122送回至槽12A中。

[0103] 晶体浆料从析晶槽12通过管线53被输送至液压式清洗柱42。在液压式清洗柱42的下部,通过机械机构(削刮器)对结晶床进行削刮,在使其悬浮于循环液中的同时取出并加热溶解,将包含所得到的融化液的一部分循环液作为高纯度的化合物3运出。剩余的一部分循环液(清洗液)送回至液压式清洗柱42中,与结晶床对流接触而清洗晶体。

[0104] 图4是作为析晶装置具有2个析晶槽和1个熟化槽的装置,在3个槽之间设置有从上游的上一个槽直接输送母液的管线,且设置有从最下游的槽直接排出残渣(母液)的管线。以下,仅对与图1的纯化装置不同的部分进行说明。

[0105] 在设置有冷却机构的析晶槽11中被冷却且包含析出的晶体的浆料通过管线51被输送至固液分离装置31。在固液分离装置31中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线52被输送至相邻的析晶槽12中,母液通过管线61送回至析晶槽11中。另外,残渣2从析晶槽11通过管线71向纯化装置外排出,从而调整析晶槽11的液面。在析晶槽12中也进行与析晶槽11同样的操作,包含晶体的浆料从析晶槽12通过管线53被输送至固液分离装置32。在固液分离装置32中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线54被输送至相邻的熟化槽21中,母液通过管线62送回至析晶槽12中。另外,为了调整析晶槽12的液面,从析晶槽12向析晶槽11通过管线72直接输送母液。在熟化槽21中使晶体生长后,晶体浆料通过管线55被输送至机械式清洗柱41。另外,为了调整熟化槽21的液面,母液通过连接熟化槽21与析晶槽12的管线73从熟化槽21直接向析晶槽12输送。

[0106] 图5是作为析晶装置具有3个析晶槽和1个熟化槽的装置,在4个槽之间设置有从上游的上一个槽直接输送母液的管线,且设置有从最下游的槽直接排出残渣(母液)的管线。另外,清洗柱为液压式,具有用于削刮结晶床的机械结构。以下,仅对与图4的纯化装置不同的部分进行说明。

[0107] 向纯化装置供给的化合物的溶液1被导入至析晶槽13中。包含晶体的浆料从作为

最下游起第2个槽的析晶槽12通过管线53被输送至固液分离装置32。在固液分离装置32中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线54被输送至相邻的析晶槽13中,母液通过管线62送回至析晶槽12中。另外,为了调整析晶槽12的液面,从析晶槽12向析晶槽11通过管线72直接输送母液。在析晶槽13中也进行与析晶槽12同样的操作,包含晶体的浆料从析晶槽13通过管线被输送至固液分离装置33。在固液分离装置33中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线56被输送至相邻的熟化槽21中,母液通过管线63送回至析晶槽13中。另外,为了调整析晶槽13的液面,从析晶槽13向析晶槽12通过管线73直接输送母液。在熟化槽21中使晶体生长后,晶体浆料通过管线57被输送至液压式清洗柱42。另外,为了调整熟化槽21的液面,母液通过连接熟化槽21与析晶槽13的管线74从熟化槽21直接向析晶槽13输送。

[0108] 在液压式清洗柱42的下部,通过机械机构(削刮器)对结晶床进行削刮,在使其悬浮于循环液中的同时取出并加热熔解,将包含所得到的融化液的一部分循环液作为高纯度的化合物3运出。剩余的一部分循环液(清洗液)送回至液压式清洗柱42中,与结晶床对流接触而清洗晶体。

[0109] 图6是作为析晶装置具有2个析晶槽和1个熟化槽的装置,在3个槽之间设置有从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线,且设置有从最下游的槽经由固液分离装置排出残渣的管线。以下,仅对与图4的纯化装置不同的部分进行说明。

[0110] 在图6的析晶槽11中,代替直接排出残渣的管线,设置有用于从析晶槽内的浆料中分离残渣的固液分离装置33,从析晶槽11中取出的浆料通过管线81被输送至固液分离装置33,由固液分离装置33分离的残渣2向纯化装置外被排出,剩余的晶体送回至析晶槽11中,从而调整析晶槽11的液面。

[0111] 在析晶槽12中,代替向析晶槽11直接输送母液的管线,设置有固液分离装置34,从析晶槽12中取出的浆料通过管线83被输送至固液分离装置34,由固液分离装置34分离的母液被输送至析晶槽11中以进行液面调整,剩余的晶体送回至析晶槽12中。

[0112] 在熟化槽21中,代替向析晶槽12直接输送母液的管线,设置有固液分离装置35,从熟化槽21中取出的浆料通过管线85被输送至固液分离装置35,由固液分离装置35分离的母液被输送至析晶槽12中以进行液面调整,剩余的晶体送回至熟化槽21中。

[0113] 清洗柱43为液压式,不具有用于削刮结晶床的机械结构。

[0114] 图7是作为析晶装置具有2个析晶槽和1个熟化槽的装置,是在3个槽之间设置有从上游的上一个槽经由固液分离装置输送母液的管线,且设置有从最下游的槽经由固液分离装置排出残渣的管线的装置,将由从第2个析晶槽中取出的浆料分离母液并将母液输送至最下游(第1个)的析晶槽所用的固液分离装置以及用于分离从最下游(第1个)的析晶槽向纯化装置外排出的残渣的固液分离装置与向上游的上一个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置共用。以下,仅对与图6的纯化装置不同的部分进行说明。

[0115] 在图7的装置中,在析晶槽11中被冷却且包含析出的晶体的浆料通过管线51被输送至固液分离装置31。在固液分离装置31中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线52被输送至相邻的析晶槽12中。由固液分离装置31分离的一部分母液通过管线61送回至析晶槽11中,剩余的母液由与管线61连接的追加管线101向纯化装置外排出。

[0116] 另外,在析晶槽12中被冷却且包含析出的晶体的浆料通过管线53被输送至固液分离装置32。在固液分离装置32中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料通过管线54被输送至相邻的熟化槽21中。由固液分离装置31分离的一部分母液通过62送回至析晶槽12中,剩余的母液通过与管线62连接的追加管线102送回至析晶槽11中。

[0117] 在图7的纯化装置中,管线51→固液分离装置31→管线61、101与图6的装置中的管线81→固液分离装置33→管线82、91对应,代替设置固液分离装置33,通过共用向上游的槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置31而减少了设备数量。同样地,管线53→固液分离装置32→管线62、102与图6的装置中的管线83→固液分离装置34→管线84、92对应,代替设置固液分离装置34,通过共用向上游的槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置32而减少了设备数量。

[0118] 图8是作为析晶装置具有2个析晶槽和1个熟化槽的装置,是设置有从第2个析晶槽向最下游(第1个)的析晶槽经由固液分离装置输送母液的管线和从最下游的槽经由固液分离装置排出残渣的管线,且设置有从熟化槽向第2个析晶槽直接输送母液的管线的装置,将由从第2个析晶槽中取出的浆料分离母液并输送至最下游的析晶槽所用的固液分离装置以及用于分离从最下游的析晶槽向纯化装置外排出的残渣的固液分离装置与从上游的上一个槽输送浆料的管线中设置的固液分离装置共用。另外,作为析晶槽,使用了在槽外冷却槽的内容物的形式的槽。以下,仅对与图7的纯化装置不同的部分进行说明。

[0119] 在图8的装置中,析晶槽11由槽11A和槽外的冷却机构11B构成,通过管线111、121连接。从槽11A通过管线111输送至冷却机构11B的化合物的溶液(或包含化合物的晶体的浆料)在冷却机构11B中被冷却,包含析出的晶体的浆料通过管线121输送至槽11A中。包含化合物的晶体的一部分浆料从槽11A通过管线111输送至冷却机构11B,剩余部分通过管线51输送至固液分离装置31。

[0120] 析晶槽12也同样地由槽12A和槽外的冷却机构12B构成,通过管线112、122连接。包含化合物的晶体的一部分浆料从槽12A通过管线112被输送至冷却机构12B,剩余的浆料通过管线53被输送至固液分离装置32。

[0121] 在图8的装置中,代替图7的装置的从熟化槽21经由固液分离装置35向析晶槽12输送母液的管线,具有从熟化槽21直接向槽12A输送母液的管线73。

[0122] 附图标记说明

[0123] 1:化合物的溶液

[0124] 2:残渣

[0125] 3:高纯度的化合物

[0126] 11~13:具有冷却机构的析晶槽

[0127] 11A、12A:槽

[0128] 11B、12B:冷却机构

[0129] 21:熟化槽

[0130] 31~35:固液分离装置

[0131] 41:机械式清洗柱

[0132] 42:液压式清洗柱(具有用于削刮结晶床的机械结构)

[0133] 43:液压式清洗柱(不具有用于削刮结晶床的机械结构)

- [0134] 51~57:从下游的槽向上游的槽或清洗柱输送浆料(或晶体)的管线
- [0135] 61~63:将用固液分离装置从浆料分离的母液送回至原槽的管线
- [0136] 71:将残渣(母液)从最下游的槽直接向纯化装置外排出的管线
- [0137] 72~74:从上游的槽向下游的下一个槽直接输送母液的管线
- [0138] 75:从清洗柱向析晶装置送回母液的管线
- [0139] 81~86:用固液分离装置由从槽中取出的浆料分离晶体并送回至原槽的管线
- [0140] 91:将用固液分离装置由从槽中取出的浆料分离的残渣(母液)向纯化装置外排出的管线
- [0141] 92、93:将用固液分离装置由从槽中取出的浆料分离的母液向下游的下一个槽输送的管线
- [0142] 101:用于将用固液分离装置由从最下游的槽中取出的浆料分离的一部分母液向纯化装置外排出的追加管线
- [0143] 102:用于将用固液分离装置由从第2个槽中取出的浆料分离的一部分母液向最下游的槽输送的追加管线
- [0144] 111、121、112、122:将在槽外冷却槽的内容物的形式的析晶槽的槽与冷却机构连接的管线。

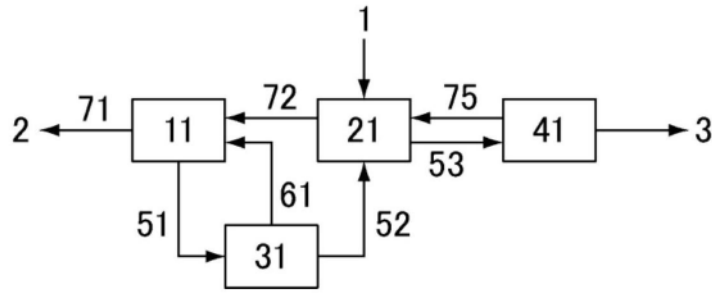


图1

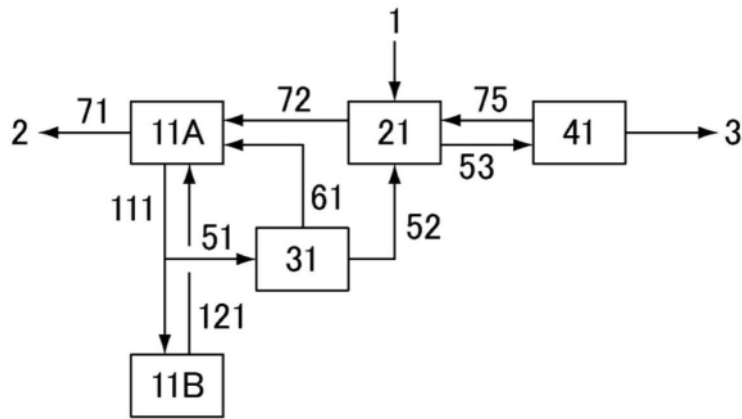


图2

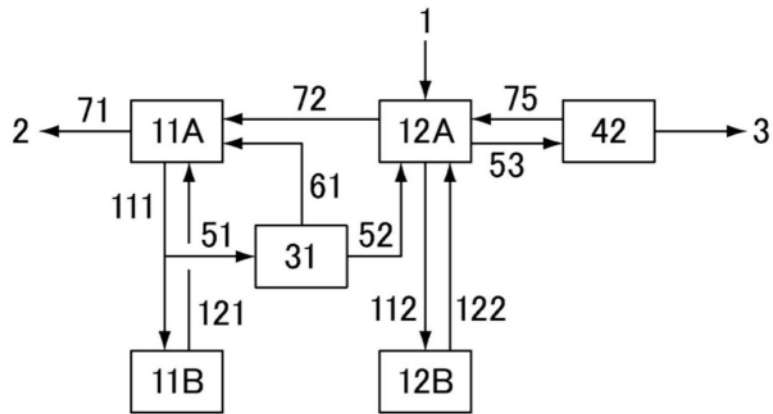


图3

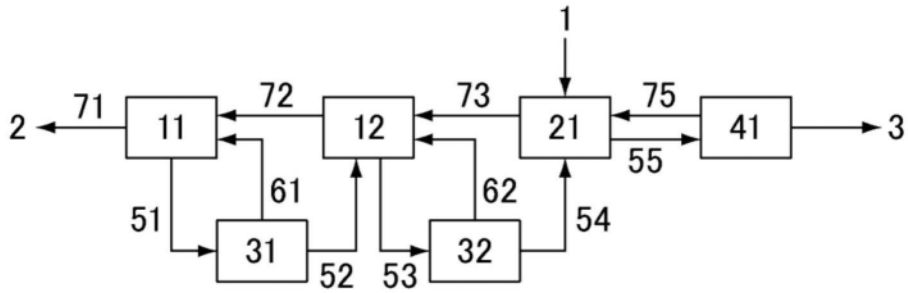


图4

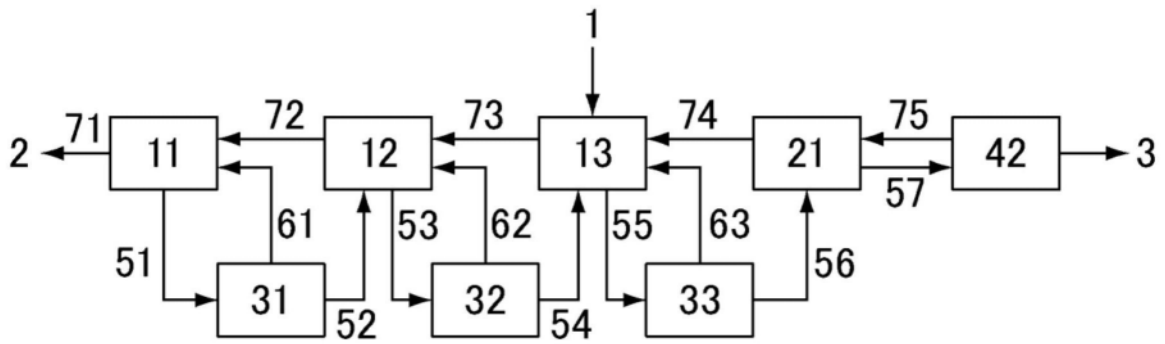


图5

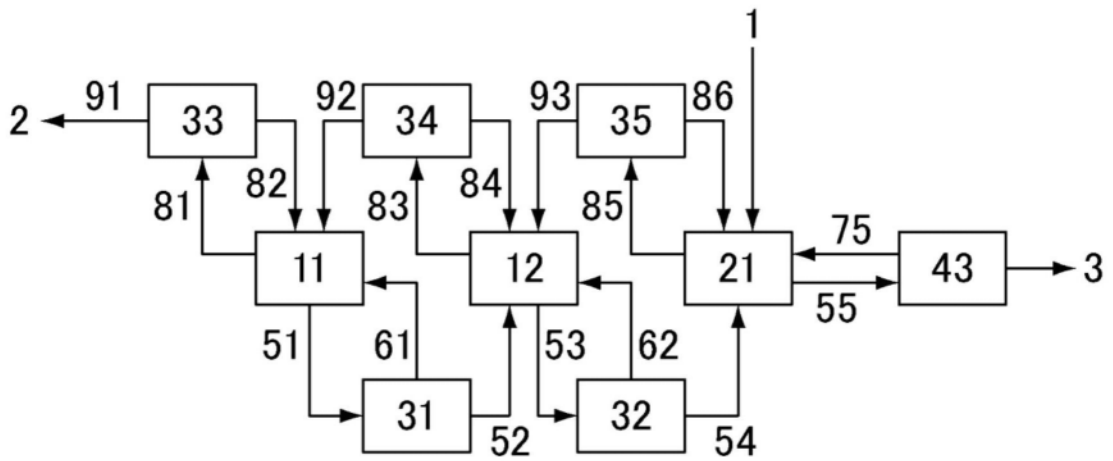


图6

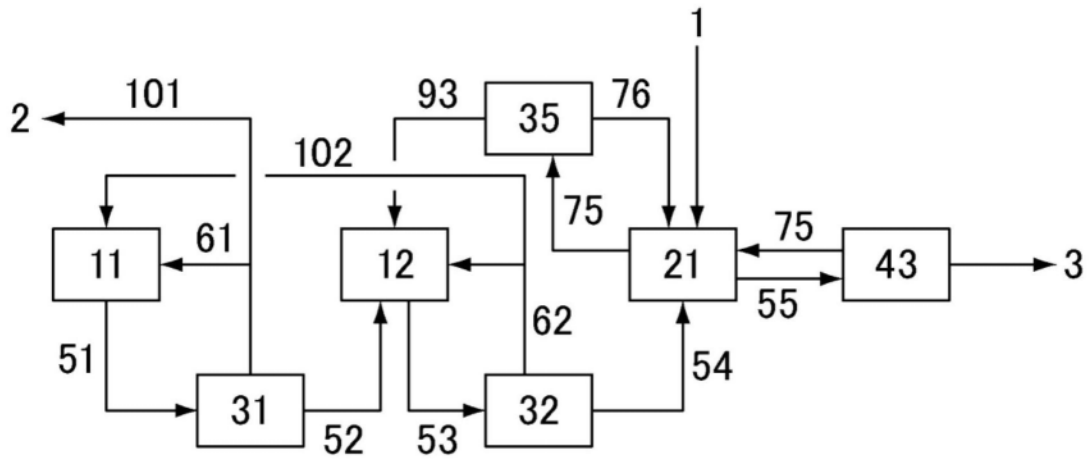


图7

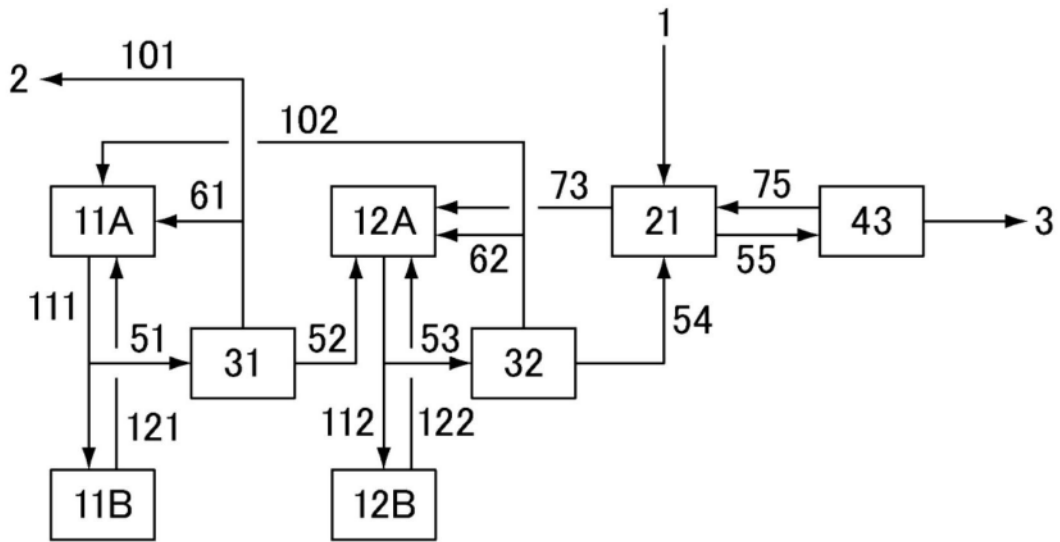


图8