



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115386.4

[51] Int.Cl⁵

B01D 47/02

[43] 公开日 1993 年 10 月 13 日

[22]申请日 92.12.10

[30]优先权

[32]91.12.10 [33]GB [31]9126228.7

[32]92.9.3 [33]GB [31]9218607.1

[32]92.9.15 [33]GB [31]9219469.5

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 C·B·布莱克 J·M·福赛思

安申留 S·J·阿当斯 R·J·多伊

R·J·P·布里尔利

J·A·E·罗伯斯 B·施科菲尔德

N·D·施林

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

C07C 19/00 C07C 17/20

说明书页数: 34

附图页数: 5

[54]发明名称 分离水的方法

[57]摘要

使从反应器 A、B(图 1)排出的含氟化氢的热气态产物流体中所含的水与该流体分离以便消除水与 HF 结合带来的严重腐蚀性。使气态产物流体与液态 HF 在蒸馏塔中相接触以去除水并得到含水和液态 HF 的底部产物,以及含干燥的 HF 的顶部产物,将上述产物回收。本发明还包括分离方法,实施该分离方法的容器(图 2 和 4),向蒸馏塔输送液态 HF 的控制系统(图 5 和 6)和反应器在不同状态下运行时所使用的 HF 回收系统,在生产状况时 HF 作为氟化剂,在催化剂再生和/或催化剂预氟化(图 7)反应时 HF 作为稀释剂。

权 利 要 求 书

1、一种处理含有水份的气态流体的方法，它包括使气态流体与液态HF相接触，使水从气态流体进入液态HF时实现质量转移。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于上述气态流体中包含水和氟化氢。

3、一种对化合物进行氟化处理的方法，它包括在有氟化催化剂存在的情况下使该化合物与HF发生气相反应，通过使气态产物流体与液态HF相接触，从反应生成的气态产物流体中去除至少部分水份。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于上述气态产物液体包含HF和水，而且还包括从上述气态产物流体中分离出所述HF并将其循环以进行上述气相反应。

5、根据权利要求3所述的方法，其特征在于气态产物流体中含有HF和水，而且还包括从该气态产物流体中分离出所述HF，对其进行冷凝并利用至少一部分分离出的HF使水从该气态产物流体中分离出来。

6、一种制备1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法，它包括：

(1) 在有氟化催化剂存在的情况下，使三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷与其用量为超化学计量的HF发生气相反应；

(2) 使生成的气态产物流体与液态HF相接触，从而气态产物流体中的水移向液态HF时实现质量转移；

(3) 由步骤(2)所述产物流体中得到的HF再循环到步骤(1)的反应中。

7、根据权利要求2~6中任何一项所述的方法，其特征在于在

与液态HF相接触之前，气态产物流体的温度在HF / 水混合物的露点之上。

8、根据权利要求2 ~6 中任何一项所述的方法，其特征在于在与液态HF相接触之前，气态产物流体的温度在150 ~300 °C之间。

9、根据权利要求2 ~8 中任何一项所述的方法，其特征在于在蒸馏区使气态产物流体与液态HF相接触，上述气态产物流体处于高温高压下，从而HF和反应产物或多种产物从水中蒸馏出来。

10、根据权利要求9所述的方法，其特征在于馏分中含有反应生成的有机物和基本干燥的HF，水为液态HF吸收，它们从蒸馏区排走并进入分离过程从而水从HF中分离出来。

11、根据权利要求9所述的方法，其特征在于升高气态产物流体的温度，从而气态产物流体向蒸馏区放出再沸所需热量。

12、根据权利要求9 ~11 中任何一项所述的方法，其特征在于在高干液面的地方将气态产物流体或馏分送入蒸馏区。

13、根据权利要求9 ~12 中任何一项所述的方法，其特征在于蒸馏区包括一组筛孔板，该筛孔板沿垂直方向按一定间距放置，从而在蒸馏区过程中液态HF能收集在筛孔板上以便与气态产物流体相接触。

14、根据权利要求1 ~11 中任何一项所述的方法，其特征在于在低于液面的位置将气态产物流体送入液态HF中以便使送入的气态产物流体降温。

15、根据上述权利要求中任何一项所述的方法，其特征在于气态产物流体中水的含量至少为200 ppm(相对于气态产物流体中的

HF)。

16、一种进行如权利要求3~5中任何一项所述氟化反应的设备，它包括：

第一和第二反应器，每个反应器以第一方式运行时在有氟化催化剂存在的情况下可使上述化合物(多种)与HF发生气相反应，从而对化合物(多种)进行氟化处理，第一和第二反应器以第二方式运行时，在产生含HF和水份的排放气体的过程中，对氟化催化剂进行调整/再生；

在第一和第二反应器的下游，用于处理产物流体的装置，该下游装置包括使反应器在第一方式运行下得到的气态产物流体与液态HF相接触的部件从而使气态产物流体中的水移向液态HF时实现质量转移，该下游装置还包括使至少从气态产物流体中得到的HF循环回到处于第一方式运行状态的反应器中的部件；

使第一和第二反应器以这样的方式交替地运行的装置，即当其中一个反应器以第一方式运行时，另一反应器以第二方式运行，反之也也一样；

将上述以第二方式运行的反应器中排出的气体输送到下游装置的装置，借此使来自另一反应器的HF回流到以第一方式运行的反应器中。

17、一种使含有水和氟化氢的化学腐蚀性气态流体与液态HF相接触的密闭容器，它包括：

用金属制造的外套，该金属容易为上述流体侵蚀；

膜制衬层，该衬层紧靠外套的内表面，在限定的温度范围内，它对上述流体具有耐化学腐蚀性；

在该衬层与容器某一区域之间形成温差的装置，在上述容器的区域在温度超过限定的范围时，气态流体与液态HF相接触，该温差是这样确定的，即衬层材料处于上述限定的范围之内的温度条件下。

18、一种可对化学腐蚀性流体进行接触的密闭容器，它包括：
用金属制成的外套，该金属是容易为该流体侵蚀的金属；

膜制衬层，该衬层紧靠外套的内表面，在限定的温度范围内，它对上述流体具有耐化学腐蚀性；

位于外套内表面中并与其隔开一定距离的管状柱体，该柱体是用这样的材料制成的，即该材料对上述流体的耐化学腐蚀温度范围比上述膜材料耐化学腐蚀温度范围宽，上述衬层位于柱体与外套之间的间隙中；

在高温高压下将上述流体送入柱体中的装置；

对外套进行冷却，或使外套位于周围空气中进行冷却的装置从而在柱体内部与外套内表面之间形成一个温差；

在柱体与衬层之间形成的至少一个绝热间隙，以防止衬层处于超出上述限定的温差范围的环境下。

19、根据权利要求17、18所述的容器，其特征在于上述膜制衬层不但可形成上述流体的化学阻挡层，而且还作为保温材料。

20、根据权利要求17~19所述的容器，其特征在于通过压力使衬层压靠在外套上。

21、根据权利要求18所述的容器，其特征在于用天然多孔性材料制成管状柱体，从而腐蚀性流体可渗透到柱体与衬层之间的保温层中。

22、根据权利要求17~21中任何一项所述的容器，其特征

在于出现在保温层中的上述腐蚀性流体起保温作用从而衬层免于处于分布于柱体上的高温环境下。

2 3、根据权利要求2 2所述的容器，其特征不在于包括使间隙中的流体基本呈静态的装置。

2 4、根据权利要求1 8、2 1 或其任何一项从属权利要求所述的容器，其特征不在于还设有第二柱体，它包在第一柱体上，它用这样的材料制成，即其耐化学腐蚀温度范围比衬层材料耐化学腐蚀温度范围宽，第一和第二柱体之间留有一定间距从而形成作为保温层的第一气体间隙，第二柱体与衬层之间也留有一定的间距，从而形成作为保温层的第二气体间隙。

2 5、根据权利要求2 4所述的容器，其特征不在于制造柱体的材料为天然多孔性材料，它使腐蚀性流体可渗透进入第二柱体与衬层之间的间隙从而在两气体间隙中该腐蚀性流体起保温剂作用。

2 6、根据权利要求2 4、2 5所述的容器，其特征不在于该容器还包括对位于第一和第二柱体之间间隙内的腐蚀性流体及位于第二柱体和衬层之间间隙内的腐蚀性流体的循环或流动进行限制的装置。

2 7、根据权利要求2 4 ~2 6 中任何一项所述的容器，其特征不在于其中一个或每个气体间隙中设有一层保温材料，该材料至少分布于容器中在运行过程中流体处于液相的区域。

2 8、根据权利要求1 7 或其任何一项从属权利要求所述的装置，其特征不在于衬层材料对HF 具有选择渗透性，从而渗透通过衬层的流体含水量降到至少一定程度，在该程度可以减少它对金属外套的腐蚀性。

2 9、一种进行氟化反应的设备，该氟化反应中生成有含HF 和

水的产物气体，上述设备包括：

在有氟化催化剂存在的条件下，使得氟化的化合物与HF发生气相反应的反应器，该反应器产生含有氟化的产物及水和HF的气态产物流体；

由权利要求17、18或其任何一项从属权利要求所限定的容器，该容器用作蒸馏器；

将气态产物流体送入上述容器内部的装置；

向容器中供给液态HF的装置；

在容器内使气态产物流体与液态HF进行流体—流体接触的流体—流体接触装置，从而降低气态产物流体的温度，同时基本去除气态产物流体中含有的水份；

将基本不含水的产物流体向容器下游输送的装置；

30、一种处理尤其是含有水和HF的气态流体的方法，它包括：在蒸馏区使气态流体与液态HF相接触从而实现水进入液态HF的质量转移，含有水的液体收集于贮槽中；

对来自蒸馏过程的轻馏分进行冷凝，以得到HF液体；

将得到的液态HF作为逆流送回蒸馏区，使其与气态流体相接触；

对逆流液的流量进行控制，使供给的液态HF的量超过所需要的量，从而从气态产物流体中分离出几乎所有的水。

31、一种降低尤其是含HF和水份的热气态产物流体中水份的方法，它包括：

在蒸馏塔中使气态产物流体与液态HF相接触从而对热的产物流体进行迅速冷却，并在液态HF与气态产物流体之间进行质量交换，从而使后者中含有的几乎所有水份从气态产物流体中分离出来，并形

成蒸馏过程的重组分；

从对蒸馏过程产生的轻组分进行冷凝的过程中引出至少部分液态HF，将其作为逆流液送回到蒸馏塔内，向蒸馏塔中供应足够量的液态HF，从而从气态产物流体中分离出几乎所有的水份；

在蒸馏塔底部的贮槽中收集过量的液态HF；

以预定的流速从贮槽中排走液体；

监测贮槽中液体的量；

控制逆流液的量，使其流量基本保持不变。

3 2、一种用于降低尤其是含有HF和水的热气态产物流体中的水份的蒸馏设备，该设备包括：

设有流体一流体接触区的容器；

向上述区供给气态产物流体的装置。从而上述气态产物流体与液态HF相接触，以便对热的产物流体进行迅速冷却，并使液态HF与气态产物流体之间进行质量交换，以此基本使后者中含有的水份从气态产物流体中分离出来，并形成蒸馏过程的重组分；

对从流体一流体接触区得到的轻组分进行冷却凝的装置，以生成含有初始就存在于气态产物流体中的HF冷凝液；

将至少部分液态HF作为逆流液输送到上述流体一流体接触装置的逆流装置，该液态HF来自上述轻组分的冷凝液，向上述接触区供给足够量的液态HF，以从产物流体中分离出几乎所有的水份；

收集过量液态HF和分离出的水的贮槽；

以预定的流速从贮槽中排走液体的装置；

监测贮槽中液体的量的装置；

控制逆流液的量，使其流量基本保持不变的装置。

3 3 、一种反应器运行在催化剂再生状态时从来自氟化反应中排出的气体中分离出水的方法，该排出的气体中含有水和HF，该方法包括：

对排出的气体进行冷却以产生含有HF / 水的第一液相组分和含有HF 且基本不含水的第二蒸汽相组分；

对第一组分进行恒沸蒸馏，以产生基本不不含的HF；

对上述第二组分进行冷却以冷凝HF；

将来自上述两组分的不含水的HF 循环送回反应器中。

3 4 、一种在有氟化催化剂存在的条件下，借助于气相HF 进行氟化反应的方法，该催化剂需经过再生氧化处理，在催化剂的氧化反应中生成水，该方法包括以下运行阶段：

阶段I

(1) 使HF 流过含催化剂的氟化反应器以便与得氟化的化合物发生气相反应，从而生成尤其含氟化产物、HF 和水的气态产物流体；

(2) 使产物流体与液态的HF 相接触，使该产物流体分离成含气态HF 的第一组分和含HF / 水恒沸物的第二组分；

(3) 将第一组分循环送回氟化反应器中；

(4) 将第二组分输送到分离装置中，该装置可从第二组分分离出部分HF；

(5) 用来自步骤(4) 的液态HF 进行上述接触步骤(2)；

阶段 II

(6) 中止阶段I 的氟化反应；

(7) 将含有氧化剂和气态HF 的气态再生流体输送到氟反应器中以便对催化剂进行再生，随后生成气态的含有水和HF 的的流体，

每单位时间内HF 的供给量应大于步骤(1) 中所使用的量;

(8) 对上述含水的流体进行冷却, 使其足以生成含有HF 和几乎所有的水的第一流体, 以及基本不含水而含HF 的第二气态流体;

(9) 将第一流体输送到阶段I 中步骤(4) 的分离装置中以便从第一流体中分离出至少部分HF ;

(1 0) 将来自步骤(9) 和上述第二不含水流体中的HF 与另外的氧化剂一起输送到反应器中。

3 5 、根据权利要求3 4 所述的方法, 其特征在于在阶段II , 每单位时间输送到反应器中HF 的量超过阶段I 所输送量的至少5 0 %。

分离水的方法

本发明涉及一种处理含有水的气态流体的方法。

本发明尤其涉及一种处理含有氟化氢和水蒸汽的气态流体的方法。

与本发明相关的典型工艺方法是使氟化氢在催化剂，如氧化铬的作用下与各种化合物，如氯烷烃或氯烯烃反应从而对该化合物进行氟化处理。可选用C₂化合物，如三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷，对其进行氟化处理从而生成1, 1, 1, 2-四氟乙烷(冷却剂134a)。

通常在上述处理过程中生成的气态产物流体中含有氟化产物，未反应的初始物质、未反应的HF以及作为卤素置换反应产物的HCL。可以发现在增大氟化反应中的各组分含量从而实现可接受的转化率时，气态产物流体中会包括其含量难以接受的水蒸汽。例如，在三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷与HF反应时会生成1, 1, 1, 2-四氟乙烷，这时可通过使用其用量超化学计量的HF和增加催化剂的量来进行氟化反应从而提高转化效率。然而，在反应过程(如从被氧化的催化剂中除去氧)中产生的水，或在反应中存在的水，由于HF对水的亲合力，会与HF结合在一起。当需要有效使用含HF成份而将HF循环再进行上述反应时，则在气态产物流体中就会形成水。由于含HF和水的冷凝物具有极强的腐蚀性，故气态产物流体中所存在的大量水会严重妨碍对该反应产物流体的进一步处理。人们早

已知道，HF 水溶液会侵蚀所有普通的建筑材料。如果由于处理时使用过量的HF 以及加大催化剂用量而造成含水量增加所形成的上述问题不能得以解决，则采用上述措施来提高转化效率的可能性就会大大降低，因为这些措施要求采用昂贵的抗HF 涂层，该涂层涂覆在下一工艺阶段的管道系统/容器内。

本发明的第一个方面就是提供一种处理含有水份的气态流体的方法，该方法包括使气态流体与液态HF 相接触从而使气态流体与液态HF 之间实现质量转移。

具体来说，本发明涉及一种处理含HF 和水份的气态流体的方法。

本发明的第二个方面就是提供一种对化合物进行氟化处理的方法，该方法包括在有氟化催化剂存在的情况下，使该化合物与HF 发生气相反应，其特征在于通过使气态产物流体与液态HF 相接触从而从反应生成的气态产物流体中去除至少一部分水。

本发明特别适合于用其用量为超化学计量的HF 进行上述反应的场合，尤其是当气态产物流体中的HF 循环再进行上述反应时更是如此。

上述化合物包括三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷。当三氯乙烯和HF 反应时，HF 的使用量为每摩尔三氯乙烯 10~100 摩尔的HF，最好是15~60 摩尔的HF。当反应涉及1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷氟化反应时，HF 的使用量为每摩尔1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷至多10 摩尔的HF，最好2~6 摩尔的HF。

通常，氟化催化剂包括任何目前已公知的氟化催化剂，它包括无机化合物，如金属：铝、钴、锰、铁，尤其是铬的氧化物、卤化物及卤氧化物。最好催化剂为氧化铬或铈或铈促进的氧化铬。

本发明第三个方面是提供一种制备1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法, 该方法包括:

(1) 在有氟化催化剂存在的情况下, 使三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷与其用量为超化学计量的HF发生气相反应;

(2) 使生成的气态产物流体与液态HF相接触, 使气态产物流体中的水移向液态HF时实现质量转移;

(3) 由步骤(2)后的所述产物流体得到的HF再循环到步骤(1)的反应中。

可以按照本申请人的申请号为E p 4 4 9 6 1 7 的专利申请中请求保护和在其说明书中加以描述的反应顺序来制备1, 1, 1, 2-四氟乙烷。

通常, 在与液态HF相接触之前, 气态产物流体的温度在HF/水混合物的露点温度之上。一般来说在进行上述接触之前, 气态产物流体的温度在150~300℃的范围。

气态产物流体中含有HF和水, 以占气态产物流体总重量百分比计, 一般HF占至多约35%, 水占至多约0.15%。

上述本发明第二或第三个方面中的氟化反应步骤中所使用的HF的至少一部分可以由含HF/水分的排放气体得到, 该排放气体是在与上述氟化反应同时进行的对氟化催化剂进行调整/再生过程中产生的。例如, 可以在250°~450°左右的温度下, 使基本干燥的HF与或不与氮烯释剂一起通过该催化剂从而实现该催化剂的调整, 而该催化剂的再生反应则可以这样进行, 即按本申请人以前的 E p -A-4 7 5 6 9 3 的专利申请中所公开的方法, 在300~500℃的温度范围内, 用基本干燥的HF与氧化气体, 如空气或氧

气的混合物对该催化剂进行再生。

在本发明的一个实施例中涉及一种进行氟化反应的设备，它包括第一和第二反应器，每个反应器均可以第一方式运行，在有氟化催化剂存在的情况下，使上述化合物（多种）与HF发生气相反应从而进行氟化处理，每个反应器又可以以第二方式运行，在生成含有HF和水份的排放气体的过程中，对氟化催化剂进行调整/再生；位于上述第一和第二反应器下游的，用于处理产物流体的装置，该下游装置包括使反应器处于上述第一方式时生成的气态产物流体与液态HF相接触的部件从而气态产物流体中的水移向液态HF时实现质量转移，该下游装置还包括使至少从上述气态产物流体中得到的HF循环回到处于第一运行方式的反应器中的部件；上述氟化设备还包括使上述第一和第二反应器以这样的方式交替运行的装置，即当其中一个反应器以第一方式运行时，另一个反应器以第二方式运行，反过来也一样；将从上述以第二方式运行的反应器中排出的气体输送到下游装置中的装置，借此使来自上述另一个反应器的HF循环回到以上述另一方式运行的反应器中。

这样来自上述在其中一个反应器中进行的催化剂调整/再生过程的湿HF一般温度很高，并具有腐蚀性，但该HF仍要用作在另一个反应器中进行的氟化反应中的HF反应物源。于是由于在含有HF和水的产物流体的下游处理中出现上述问题，从经济上考虑人们不希望有意地将水送入氟化反应中，然而本发明通过在下游处理装置中设置将气态产物流体与液态HF相接触的装置从而可以允许这种情况发生。将湿的HF送入氟化反应中而不是对湿的HF进行洗涤可以提高HF的使用效率，也可以避免对湿HF进行洗涤时要在调整/再生处理过

程之间设置压力隔绝所引起的问题，上述过程处于高压，而洗涤处理处于低压。

当用于制备1, 1, 1, 2-四氟乙烷时，每个反应器均包括两级，这一点已在本申请人的作为已有技术的申请号为Ep4 4 9 6 1 7的专利申请中加以描述。此时，从以上述第二方式运行的反应器中排出的含有HF / 水份的气体可以添加到经步骤(2)得到的产物流体中，这一点已在E p 4 4 9 6 1 7 专利申请中加以描述。

可以知道，使用中，液态HF 会含有其它组份，如来自气态产物流体中的反应产物和水，在处理过程刚开始时，该液体基本是纯的HF。

在上述描述的每个方面，最好在蒸馏区使气态产物流体与液态HF 相接触，并且该接触在高温高压条件下进行。在本发明的第三个方面，馏份一般包括反应生成的有机物和基本干燥的HF、而水被吸入液态HF 中，该液态HF 可从蒸馏区排走，从而在适合的蒸馏器中将水从HF 中分离出来。对馏分进一步处理，例如将HF 和有机组分从氟化反应生成的产物流体中分离出来。

升高气态产物流体的温度，其结果最好使蒸馏过程在无需再沸器的情况下进行，即由气态产物流体向蒸馏区提供热量。

气态产物流体中的水可以来自一种或多种渠道，例如一种或多种反应物中含有的水；吸收或以另外方式存在催化剂中的水；由一种或多种反应物与催化剂（无论是初始的还是再生的）发生反应而生成的水；在催化剂的调整 / 再生过程中产生的水；或包含在任何一种引入反应过程中的其它介质中的水。通常，在气态产物流体中水的含量至少为2 0 0 p p m（相对于产物流体中的HF），也可以高达6 0 0 0 ppm 的左右，这重要取决于催化剂的状况。

当在蒸馏区气态产物流体与液态HF相接触时，可以将气态产物流体从液面以下送入液态HF中，这样可以使进入的气态产物流体降温。作为另一种形式或此外，也可以在液面以上将气态产物流体或馏分送入蒸馏区。蒸馏区包括一组筛孔板，该筛孔板在垂直方向按一定间距放置从而在蒸馏过程中，液态HF（与一些有机物一起）能够收集在筛孔板上从而与气态产物流体相接触。在后一种情况下，部分蒸馏区可以安装使气态产物流体降温的装置，例如在邻近气态产物流体引入蒸馏区的位置设置一块或多块筛孔板，由此形成降温区域，在该区域中使气态产物流体与液体HF相接触从而基本降低进入气态产物流体的温度。

当在塔中进行蒸馏时，通过在蒸馏塔的筛孔板区使产物流体与液态HF相接触，可去除产物流体的过热量，这样制造容器的材料可避免气态产物流体中HF / 水混合物的腐蚀。用上述方式去除过热量，而不是将气态产物流体送入液位下的液态HF中有可能使用比较少量的液态HF来使塔运行，从安全的角度出发，这样做很有益处的。通过将产物流体引入量相大的液态HF中来去除过热量的优点在于如果液态HF的量较大，产物流体的温度可以降至低于HF / 水混合物的露点温度（在露点，HF / 水的腐蚀性最强），这样使得建造塔的材料费用较低。然而，在此情况中，与在上述筛孔板区域去除过热量所需的液态HF的用量相比，在蒸馏塔内所需要的液态HF更多。

在本发明的一个实施例中，将气态混合物，各种碳原子为2的氟化物及氯化物从液面下送入气压为1.3巴的蒸馏塔中的液态HF中，上述气态混合物处于20℃，它包括HF，高达6000ppm的水（相对HF）。在上述情况下，液态HF的沸点为100℃左右。气

态混合物先冷却到20℃，然后通入冷凝器，由此得到了大体上干燥的馏分HF，对有机物质再进一步进行处理。通常，含水量大于大约5%的HF可以从蒸馏区的底部连续地或不连续地排走。在初始状态，在蒸馏区，对气态产物流体脱水所使用的大量液体基本上是纯的HF，显然，随着处理的进行，上述液体的成份会逐渐改变，它将主要含有HF，其次还有少量的水和气态产物流体中的其它组分，如有机物和HCl。

用于蒸馏区和与HF和水相接触的建筑材料应当是现有技术已知的合适的耐腐蚀材料。用于后续处理干燥的HF和有机物的区域的建筑材料则可采用常规的材料。

当用合适的耐腐蚀材料制造蒸馏区时，最好，蒸馏区由下面要描述的密闭容器构成，该容器可用于盛放在高温下的具有化学腐蚀性的液体。

因此，本发明的另一个方面是提供一种用于在高温下具有化学腐蚀性的流体的密闭容器，它包括：

用金属制成的外套，该金属是容易被上述流体侵蚀的金属；

膜制的衬层，该衬层紧挨着外套的内表面，在限定的温度范围内，它对上述流体具有耐腐蚀性；

位于外壳的内表面内部并与之隔开一定间距的管状柱体，该管状柱体是用这种材料的，它对上述流体的耐化学腐蚀的温度范围，要比上述膜材料耐化学腐蚀的温度范围宽，上述衬层位于柱体和外壳之间的间隙中；

将在高温下的流体引入柱体中的装置；

对外套进行冷却，或用周围的空气对外套进行冷却的装置，以在

柱体的内部与外套的内表面之间形成一个温差；

在柱体与衬层之间提供至少一个热绝缘间隙，以防止衬层处于超出上述限定的温度范围下；

最好，上述膜制衬层除可形成化学阻挡层以外还可作为保温层。

采用上述装置，金属外套就可以防止腐蚀性流体的腐蚀。

最好不使用穿过衬层的固定件，而将衬层连接在外套上。在本发明的一个最佳实施例中，通过压力将衬层压靠在外套上，为此，通常在衬层与外壳的两表面之间形成真空。用这种办法，通过作用于它的背面的压降使衬层压靠在外套上；事实上，腐蚀性流体通常是处于高压下。作为另一种方式，也可以用粘结剂将衬层粘合在外套上。

最好，衬层对腐蚀性流体来说是不可渗透的。然而，绝对不渗透也是没必要的。事实上，一定程度上的渗透是可以的，因为渗透到外套与衬层之间的内部区域的流体可以从这一区域中排走。

衬层材料通常都是有机材料，如聚四氟乙烯、P E A（聚氧烷氧树脂）或P V D F（聚偏氧乙烯）。

通常用耐高温和抗化学腐蚀的无机材料制造管状柱体，这些无机材料可以为石墨、碳或碳纤维物质，可以将无机材料制成环状、砖块或方块状，然后再将它们组装成管状柱体。

也可以用天然的多孔材料制造管状柱体，该天然多孔性材料可以使腐蚀性流体渗透到管状柱体与衬层之间的保温间隙中。此时，可以知道，出现在间隙中的腐蚀性流体起保温的作用，使衬层免受分布于管状柱体内高温的影响。按上述方式时在腐蚀性流体的流动位置处最好设置使间隙中的流体基本上保持静止的装置，例如，通过限制间隙中腐蚀性流体的自然循环或流动，以减少腐蚀性流体的热量性能。例

如，使间隙在轴向方向上相对于管状柱体分开一段距离，使进入到间隙中的流体被限定在规定的轴向区域内，并基本上保持静止，可以用管状柱体的外圆周面与衬层之间的径向密封件来将它们分开。

当将管状柱体制成环状，砖块状、方块状或类似的形状时，通常在邻近的层与柱体之间设置可压缩密封件，给柱体施加一个压力负荷，以便在压力下放置密封件，由此阻止或限制腐蚀性流体进入两邻近层之间的间隙中的叠。

上述容器最好还有这样的功能，通过使进入高温流体与液体相接触，使该流体迅速降温。本发明的一般应用就是对含有几种组份的产物气体进行冷却，用这种方式，将易挥发组分与不易挥发组分分开。因此本发明可以采用蒸馏塔的形式，其中，柱体中应装有某种质量传递的填料或内部部件，如液—气接触的筛孔板或平板。柱体要用来安装这些填料或内部部件。

本发明一个具体的应用是用容器处理腐蚀性流体，该流体中包括含有水蒸汽和HF的产物气体。如上所述，在气态产物流体中存在的水严重妨碍对气态产物流体的处理，因为含有水和HF的冷凝液具有很强的腐蚀性。HF的水溶液侵蚀所有的柱体建筑材料。如果在含有HF的产物流体中存在水而引起上述问题不能得以解决，在制造管道系统、容器和类似的部件时都要使用昂贵的耐HF腐蚀的涂层。

本发明的另一个方面是提供一种对含HF和水的产物气体进行氟化处理的设备，上述设备包括：

在有氟化催化剂存在的条件下，使待氟化的化合物与HF发生气相反应的反应器，该反应器产生含有氟化产物以及水和HF的气态产物流体；

本发明的上述一个方面限定的容器，该容器用作蒸馏器；

将上述产物流体送入上述柱形容器内部的装置；

向柱形容器中供给液态HF 的装置；

在柱形容器内，使产物流体与液态HF 进行流体—流体接触的流体—流体接触装置，以降低产物流体的温度，从而基本上除去产物流体中含有的水份；

将基本上不含水份的产物流体送入向容器下游侧的装置。

供给柱形容器的液态HF 可以是纯的HF，或含有HF 的混合物。例如，含有HF 的液体可以含有有机组份或从生产过程进入适合用于处理过程的组份，在本发明的一个最佳实施例中，含有HF 的液体来自气态产物流体的蒸馏得到的蒸汽相的冷凝物，该液体通常含有HF 和有机物，该HF 和有机物作为逆流液循环送回容器中。

可以用多于一种流体的形式向容器供给液态HF，当采用多种液态HF 的流体时，可以从不同的来源供给该多种流体。例如，一种流体可以以来自冷凝器的逆流液的形式，该冷凝器用于冷凝蒸馏过程产生的含有HF / 有机物的蒸汽，第二种流体可以为使收集在容器底部HF 再循环的生成物；如果需要来自容器底部的上述再循环HF 流体也可以从对收集在容器底部的HF / 杂质进行蒸馏的下游蒸馏而得到。

如果需要，可以通过增加一个气体间隙来提高柱体内部与衬层之间的隔绝性能；例如，该容器可以建造成，在上述第一个管状的柱体外包有第二个管状的柱体，用耐化学腐蚀的温度范围比衬层耐化学耐蚀的范围还要宽的材料制作该管状柱体，第一和第二柱体之间留有一定的间距，由此形成作为保温层的第一气体间隙，第二柱体与衬层之间也留有一定的间距，由此形成也作为保温层的第二气体间隙。

制造管状柱体的材料是天然多孔性物质，它使腐蚀性液体可以渗透，进入第二管状柱体与衬层之间的间隙。用这种方式，在两个柱体与衬层之间的间隙出现的腐蚀性液体，与在第二柱体与衬层之间的间隙出现的腐蚀性液体，在两气体间隔中起保温剂的作用。

最好，设置用于限制位于第一和第二柱体之间间隙中的腐蚀性液体，和位于第二柱体与衬层之间的间隙中的腐蚀性液体的流通或流动的装置。每个间隙，在相对于管状柱体的轴线方向上均被隔开，使得每一间隙中的液体被限制在一有限的轴向区域内，可以用在每个间隙的径向范围延伸的径向密封件来使这些间隙隔开。

第二管状柱体与第一管状柱体一样也适合于制成环形、砖块形、方块形或类似的形状。

在某些情况下，当形成至少一个气体间隙时，在容器的运行过程中，液体会经历从气/蒸汽相到液相的变化，这样腐蚀性液体尤其会渗透位于容器的下部区域的气体间隙中，此时，液体的保温性能会显著地降低。因此，当发生这种相变化时，该气体间隙（或当有多个气体间隙时，至少一个气体间隙）要含有一层隔绝材料，该隔绝材料至少在容器底部区域内延伸，在该区域腐蚀性流体液相收集并渗透进气体间隙（多个）中。例如，可以在气体间隙中安装带有管状套的保温层，该保温材料可以含有碳泡沫、聚四氟乙烯或聚氟烷氧树脂。

当腐蚀性液体中含有HF和水的混合物时，合适的衬层材料应当是，如果它是液体可渗透的，它应当对HF有选择渗透性，使得穿过衬层的液体中几乎不含有水，其程度可以减少对金属外套的腐蚀性。

由于上述提到的理由，本发明的容器和装置尤其适用于用少量的HF进行操作运行。

另一方面，本发明还涉及一种对通过使气态流体与液态HF相接触，从尤其是含有水和HF的气态流体中分离水的方法进行有效控制的方式。

根据这个方面，本发明提供了一种处理尤其是含有水和HF的气态流体的方法，该方法包括：

在蒸馏区，使气态流体与液态HF相接触，从而发生水进入液态HF的质量转移，含有水的液体被收集在贮槽中；

对来自蒸馏过程的轻馏份进行冷凝，以得到HF的液体；

将由此得到的液态HF作为逆流循环到蒸馏区，使其与气态流体相接触；

对逆流液的流量进行控制使供给的液态HF的量超过所需要的量，以从气态产物流体中分离出几乎所有的水。

同样根据本发明的这个方面，本发明还提供了一种降低尤其是含有HF和水的热的气态产物流体中水份的方法，该方法包括：

在蒸馏塔中，使气态产物流体与液态HF相接触，以对热的产物流体进行迅速冷却，并在液态HF与气态产物流体之间进行质量交换，以此基本上使后者中含有的水份从气态产物流体中分离出来，并形成蒸馏过程的重组分；

从对蒸馏过程产生的轻馏份进行冷凝的过程中引出至少一部分液态的HF，将其作为逆流送回到蒸馏塔内，使足够量的液态HF供应到蒸馏塔中，以从产物流体中分离出几乎所有的水份；

在蒸馏塔底部的贮槽中收集过量的液态HF；

以预定的流速从贮槽中排走液体；

监测贮槽中液体的量；

控制逆流液的量，使其流量基本保持不变。

监测贮槽中液体量的合适的方法是直接或间接地监测液位。

用这种方法，即使在下述情况下也可以保证除去气态产物流体中几乎所有的水份，该情况为不能可靠地通过测量蒸馏塔内的温度来监测气态产物流体组成的变化，因为气态产物流体中水份含量的变化会引起蒸馏塔底部温度的波动和气态产物流体的温度变化。本发明的一个优点是蒸馏塔中所需的HF的总量，可以按照要求很少，因为在贮槽中少量的液体对回到贮槽的逆流液量的变化是非常敏感的。

根据本发明的另一个方面，本发明提供了一种用于降低尤其是含有HF和水的热的气态产物流体中的水份的蒸馏设备，该设备包括：

有流体一流体接触区域的容器，

向上述区域供给气态产物流体的装置，使上述气态产物流体与液态HF相接触，以对该热的产物流体进行迅速冷却，并使液态HF与气态产物流体之间进行质量交换，以此基本上使后者中含有的水份从气态产物流体中分离出来，并形成蒸馏过程的重组份；

对从流体一流体接触区得到的轻馏份进行冷凝的装置，以生成含有初始就在气态产物流体中存在的HF的冷凝液；

将对上述轻馏份进行冷凝而得到的至少部分液态HF作为逆流液输送到上述流体一流体接触区的逆流装置，向上述接触区供给足够量的液态HF，以从产物流体中分离出几乎所有的水份；

收集过量液态HF和分离出的水的贮槽；

以预定的流速，从贮槽中排出液体的装置；

监测贮槽中液体的量的装置，（例如，直接或间接地监测贮槽中液体的液面）；

控制逆流液的量，使其流量基本上保持不变的装置。

输送给流体一流体接触装置的液态HF可以只来自逆流装置。当然，供给流体一流体接触装置的液态HF也可以来自多种渠道；例如，由逆流装置和另外一个或多个渠道如HF的回流，该回流是从使液体从贮槽排出的装置得到的（例如，经过蒸馏后的液体，以使HF和水分离）。

根据本发明的一个非常具体的方面，本发明提供一种制备1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法，该方法包括：

(1) 在有氟化催化剂存在的情况下，使三氯乙烯和/或1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷与其用量为超化学计量的HF发生气相反应；

(2) 用根据本发明第一或第二个方面提出的方法，使生成的气态产物流体与液态HF相接触，从而气态产物流体中的水移向液态HF中时实现质量转移；

(3) 由步骤(2)后的上述产物流体中得到的HF再循环到步骤(1)的反应中。

如前所述，在液面以上的位置将气态产物流体送入液体中时，可以通过直接监测液位来直接监测贮槽中液体的量。当通过气态产物流体与在液面以下贮槽中的液体相接触而使气态产物流体降温时，可以通过间接地监测液位来监测贮槽中液态HF的量，即形成基本静止不动的液柱（即不受气态产物流体的干扰），测量该液柱的液位以便对贮槽中液体的量进行测定。

在与本发明的方面相关的氟化反应中，反应器是在不同的状况下操作的。尤其，除氟化反应以外，在有氟化氢存在的条件下，反应器还处于催化剂再生和预氟化状态（这将在本说明后面加以描述），这

些状态都会伴随生成水。尤其是在催化剂再生情况下，要想减少反应器的停机时间，最好以这种方式进行再生反应，即供给HF（作为稀释剂）使其流过反应器，使HF的供给量大大超过在氟化反应中所使用的HF量。这样做又会产生这样一个问题，即需要处理的含有水份的HF量远远多于氟化反应中HF的量，这个问题通过下述方式容易得到解决，即可以将含有HF / 水的排出气体输送到中和用的处理装置中，或者，当为流回反应器中而回收HF时，可以设计脱除水份的蒸馏塔，该塔的大小是为再生状态设计的，其大小比在氟化反应中分离水所需要的大小要大些。然而就处理而言这些措施需要大量投资费用，从而会导致原材料的浪费。

本发明的另一个方面是提供一种当反应器处于催化剂再生状态时，从来自氟化反应中排出的气体中分离水的方法，该排出的气体中含有水和HF，该方法包括：

对排出的气体进行冷却，以产生含有HF / 水的第一液相组分和含有HF但基本不含水的第二蒸汽相组分；

对上述第一组分进行恒沸蒸馏，以产生基本不含水的HF；

对上述第二组分进一步冷却，以冷凝HF；

将来自上述两组分的不含水的HF循环送回反应器中。

本发明的一个非常具体的方面是在有氟化催化剂存在的状况下，借助气相HF进行氟化反应，该催化剂需要经过氧化处理以再生该催化剂，其中在催化剂的氧化反应中生成水，上述方法包括以下运行阶段：

阶段 I

(1) 使HF流过含有催化剂的氟化反应器，以便与待氟化的化

合物发生气相反应，从而生成特别是含氟化产物，HF 和水的气态产物流体；

(2) 使气态产物流体与液态的HF 相接触，使气态产物流体分离成含有气态HF 的第一组分和含有HF /水恒沸物的第二组分；

(3) 将上述第一组分循环送回氟化反应器中；

(4) 将上述第二组分输送到分离装置中从第二组分中至少分离出部分HF ；

(5) 用来自步骤(4) 的液相HF 进行上述接触步骤(2) ；

阶段 II

(6) 中止阶段 I 的氟化反应；

(7) 将含有氧化剂和气态HF 的气态再生流体输送到氟化反应器中以便对催化剂进行再生，随后生成气态的含有水和HF 的流体，每单位时间HF 的供给量应大于在步骤(1) 中所使用的量；

(8) 对上述含有水的流体进行冷却，使其足以生成含HF 和几乎所有的水的第一流体，以及基本不含水而含HF 的第二气态流体；

(9) 将上述第一流体输送到用于上述阶段 I 步骤(4) 的分离装置中，以从上述第一流体中分离出至少部分HF ；

(10) 将来自步骤(9) 和上述另一不含水流体中的HF 与另外的氧化剂一起循环送回反应器中。

用上述方法，甚至在采用相当的量的HF 来进行再生反应时也可采用恒沸蒸馏塔，其大小是与再生反应中的氟化反应而设计的。本发明的上述方面基于下述观点：即由于水与HF 趋于生成高沸点的恒沸混合物，所以有可能通过将其冷却到HF /水混合物冷凝的温度，而在再生反应中从反应器排出的气体中去除几乎所有的水份。其余的气

相中含有大量HF且基本不含有水。然后对其进一步冷却以回收液态HF，这样回收的HF不用经过水—HF分离过程，就可直接进行循环。

通常在阶段Ⅱ，每单位时间输送到反应器中HF的量要超过阶段Ⅰ所输送量的至少50%，经常至少超过100%，甚至超过200%，或高达400%或更多。

为了用实施例进一步对本发明描述，下面参照附图进行描述，附图表示了制备HFA134a（1，1，1，2—四氟乙烷）的设备的特点。

图1 是本发明设备的一种形式的流程图；

图2 是密闭容器的纵向剖视简图，该密闭容器用来将水从尤其是含有水和氟化氢的热气态产物流体中分离，

图3 是容器壁结构的局部径向剖视图；

图4 是位于容器内的，其中一个筛孔板的平面图；

图5 是具有图2～图4所示结构的蒸馏塔的示意图，该蒸馏塔配备了本发明的控制系统；

图6 类似于图5，它表示一种改进形式的蒸馏塔，图5和图6中相同的部件用相同的标号表示；

图7 是在该装置中氟化氢的循环的示意图，上述装置使用氟化氢可对化合物进行氟化。

如图1所示，本发明设备包括两个反应器系统A和B，每个反应器系统用来对133a用一步法进行氟化，或者用如Ep-A-449617的专利申请中描述的两步法对三氯乙烯和/或1，1，1，—三氟—2—氯乙烷（133a）进行氟化，每个反应器A和B用来使HF与

三氯乙烯和/或1 3 3 a 发生反应，该反应根据在有氟化催化剂，如氧化铬存在下，反应器的特定设计来进行。借助于进料管1 0 和阀门1 2 、1 4 向反应器供给干燥的HF（带有空气），还可以通过回流管1 6 和阀门1 8 、2 0 向反应器供给HF。对于公开号为E p - 4 4 9 6 1 7 A 的专利申请所公开的两步法的情况，应与1 3 3 a 和未反应的三氯乙烯一起供给，阀门1 8 和2 0 可以使回流有选择地进入反应器A 和B 其中的一个或另一个，三氯乙烯或1 3 3 a 借助于管线2 8 和阀3 0 ，3 1 引入反应器中。

在来自反应器A、B 的流体中，通常含有1 3 3 a ，1 3 4 a 、HCL，未反应的三氯乙烯（如果初始作为反应物存在的话）和HF，产物流体被送入下游处理装置DP 中，在此装置中，对产物流体进行处理以除去水，然后再对其进行分离，将1 3 4 a 和HCl从1 3 3 a 、HF 和任何未反应的三氯乙烯出来，至少HF（通常是HF 与三氯乙烯和/或一起）借助于回流管1 6 被循环送回反应器A、B。通过使用本说明后面将要描述的方式使气态产物流体与液态HF 相接触，从而去除水。

在运行中，当其中的一个反应器，例如A 在产生1 3 4 a 的状态下运行时，另一个反应器可以运行在催化剂调整状态或再生状态。这样，在反应器A 运行在产生1 3 4 a 状态时，阀门1 8 和3 0 打开，而阀门2 0 和3 2 关闭。借助于管线1 0 和阀门1 2 、1 4 向反应器A、B 输送基本上干燥的HF，空气与HF 一起输送到反应器中。当反应器A 在产生1 3 4 a 的状态下运行时，阀门1 4 和1 2 分别打开和关闭，这样输向处于产生1 3 4 a 状态下运行的反应器的HF 便输送通过另一反应器。当反应器运行在再生状态时，从管道1 0 输送的

HF / 空气进入反应器如B 中，通常在2 0 0 ~5 0 0 ℃的温度范围内，最好是在3 3 0 ~4 5 0 ℃的温度范围内与催化剂相接触，与催化剂反应的结果是生成水(为气相) 并且从反应器B 中生成湿的HF，从催化剂调整/再生过程中排出的气体中含有湿的HF，该气体被输送到下游的处理装置DP 中，从而基本去掉了气体中所含水份。随后干燥的HF 通过回流管1 6 回流到另一反应器中。在本实施例中，可以看出，在产生1 3 4 a 的状态中，HF 用作反应物，在经历了催化剂调整再生状态运行的反应器后，又输送到相应的反应器中。

当在产生1 3 4 a 的状态下运行的反应器需要再生时，可以通过改变阀门1 2 /1 4、1 8 /2 0 和3 0 /3 2 的状态，交替变换反应器A 和B 的功能，从而反应器B 进入生产1 3 4 a 的状态，而反应器A 进入催化剂再生状态。

如图2 和3 所示，图中所示容器用来将从氟化过程所生成的高温高压的气体迅速冷却，并从该气体产物中分离出水。上述气体含有高温气体/水蒸汽等，该气体产物是在上面图1 所描述的过程中生成的，该过程包括使HF 与氯化烷烃或氯化烯烃，在有催化剂如氧化铬存在下的反应。通常，气体/水蒸汽的气相产物的温度高于3 0 0 ℃左右，并且含有氟化产物，没有反应的有机初始物质，没有反应的HF，作为卤素置换反应产物的氯化氢，以及水蒸汽，通常，水蒸汽的含量在2 0 0 ~6 0 0 0 p p m 左右的范围内(相对于HF)。当水份与HF 和HCL 共存的情况下，浓缩液具有很强的腐蚀性。而该腐蚀性严重妨碍对气体产物的进一步处理。图2 所示的容器的用途就是快速冷却上述气体产物，并且从中基本上除去水份，从而可对该气体产物此后进一步处理，而无需采用特殊的造价昂贵的耐腐蚀材料，否则的话，

如果气体产物中含有水和HF /HCL，则必须使用上述特殊的造价昂贵的耐腐蚀材料。

该容器通常处于1 ~1.5 巴的压力下，它包括垂直的长条型部件1 1 0，该部件包括下部1 1 2 和通过配合的法兰1 1 6 安装在下部1 1 2 上面的上部1 1 4，该法兰1 1 6 与合适的位于法兰1 1 6 表面之间的密封部件用螺栓紧固在一起，从而该容器具有承受运行过程中容器内部压力的安全密封能力。上部1 1 4 安装有顶盖部件1 2 0，该部件1 2 0 通过相互匹配的法兰1 2 2 及螺栓固定于上部1 1 4 上，而法兰1 2 2 之间设有高压密封件。上部1、下部1 1 2、1 1 4 和顶盖1 2 0 包含相对较厚的金属套1 2 6（见图3），该金属套是用例如商标为Incone1 600这样的材料制成的，如果暴露在HF 和水份的混和物中时，它对HF /水分混合物的腐蚀是敏感的，它随着所产生的针孔的扩展逐渐失效，从而在失效情况下，只要刚刚出现泄露，就要有足够的时间检查失效并采取适宜的行动如关闭整个设备。

由于设置了衬层1 2 8，见图3，从而在很大程度上避免了套暴露于容器内部的气体产物中。该衬层1 2 8 为一层有机膜，其化学性质是至少在大约150°以下耐HF /水的腐蚀，该衬层1 2 8 可用聚四氟乙烯或全氟烷氧树脂制成。衬层1 2 8 不是粘结在套1 2 6 上，而是通过气体产物所产生的压力压靠在套1 2 6 的内表面。在套1 2 6 与衬层1 2 8 之间设有透气材料层1 3 2，该层使衬层1 2 8 与套层1 2 6 之间留有一定的间隙。该层1 3 2 可以是一种网状物，它使气体沿着垂直于层1 3 2 厚度方向流动，这种网状物可以用聚偏氟乙烯材料制成。在沿部件1 1 0 的高度合适的位置上，可安装用于将在网状层1 3 2 空隙中的气体排出装置。图3 中表示了这种装置，它是

一根穿入套1 2 6 中的导管1 3 4，该导管与一个或多个真空泵相连（图中未示出）。位于衬层1 2 8 和套1 2 6 之间的排气区域用来排走任何渗透到这一区域来的气体产物，同时也是用来提高压差，该压差用来使衬层1 2 8 压靠于套层1 2 6 上。

上、下部1 1 2，1 1 4 及部件1 2 0 的套1 2 6 设有外壳136，它可由碳钢制成，它与套1 2 6 之间留有空隙1 3 8，冷却液如水可以穿过它从容器的一端循环到另一端，外壳1 3 6 上还设有供给冷却液的入口和排出冷却液的出口，以及连接管，该连接管用来将与上、下部1 1 2、1 1 4 和部件1 2 0 相应的外壳与和相邻上、下部112、1 1 4、和部件1 2 0 相应的外壳相连（图中未示）。在衬层1 2 8 的内侧，上、下部1 1 2、1 1 4 和部件1 2 0 均装有耐温层1 4 0，它用合适的材料如石墨、碳或碳纤维物质制成，合适的材料为多孔空的石墨，该石墨产品可以选用德国 Sigri GmbH 生产的商标为DIABON OS2 产品。衬层1 4 0 可以是环状的、砖块状的、方块状的，或其它类似的形状，衬层部件装配后形成柱体，它的外表面与套1 2 6 的内侧留有一定的间隙，这个间隙超过衬层1 2 8 与网眼状层1 3 2 的总厚度，上述衬层1 4 0 中的相邻的环之间的内表面是密封的，例如可以通过合适的耐温的粘合剂或灌浆材料进行密封，用这种方法，在衬层1 2 8 与衬层1 4 0 形成的柱体之间形成的一个气体间隙，该气体间隙起隔绝层的作用，同时它还还为设置石墨提供了空隙。

在柱体1 4 0 的内侧，下部1 1 2 和上部1 1 4 都装有一个耐温材料制成的内柱体1 4 2，该柱体142 也可以用石墨、碳或碳纤维的材料制造的砖块状、环状、方块状等部件装配成，当然可选用DIABON OS2 来制造。内柱体与外柱体之间留有大约1 0 mm 的空隙，该空隙

形成隔绝层，通常它可以产生80℃左右的温差。在运行过程中，这个间隙中通常装有化学物质，气态的或液态的，这取决于它沿容器长度方向的位置。在化学物质可能以液相存在从而将对空隙的隔绝性能产生有害的影响的位置，为了能达到足够的隔绝效果，在空隙中安装有一层适宜厚度的隔绝材料聚四氟乙烯或聚氟烷氧树脂。该隔绝层通常位于容器的下部，在此处化学物质多半以液态存在。通过设在内柱体1420和/或外柱体140上的适合支承件将该层悬挂起来以便可很方便地将该层松弛地覆盖在空隙内部。

在内柱体142和外柱体140之间的空隙中含有的气体，通常是以气相存在的化学物质，如果该气体是静止不动的，那么隔绝作用将非常有效。要达到这种情况，空隙就要通过密封环144，沿容器的轴向分隔成大约1米的段，该密封环跨接于柱体140，142之间的空隙上。该密封环可以由聚四氟乙烯制成。上述被分隔开的空隙均通过在内柱体等上钻的孔等方式排气，由此来调节浓度和压力的波动，应选择开设的小孔的位置应尽可能地减少液体和气体的泄露。通常，在两柱体中，内柱体要薄些，它与外柱体共同构成气体流动空隙，并为容器内部质量/热量的优秀部件提供支承，同时，它还对位于化学物质可能以液态存在的区域的隔绝衬层提供支承。在所示的实施例中的内部热/质量传递部件包括排列成一系列的两组筛孔板，即起质量传递作用的筛孔板146，和起热量交换作用的筛孔板148，它便通过进口管150进入容器内的过热气体产物冷却，进口管150通常是横向放置的，其上开有多个朝下的开口152，通过这些开口，气体产物被引入并沿向下的方向进到容器内，其引入的位置高于容器底部中的液体（以HF为主）的正常液位。

通常的筛孔板1 4 6 , 1 4 8 如图4 所示, 该板可以采用如商标名称为DIABON OS2 的石墨产品制成。通常, 每个筛孔板1 4 6 、148 在它的绝大多数部分都有小孔1 5 4 , 从而使气体/蒸汽向上穿过筛板, 并且与收集在筛板上的液体相接触, 这些液体沿着筛孔板切割掉的边溢流, 在该切割掉的边上有一个下导板1 5 6 , 这样溢流液体朝下沿每个下导板1 5 6 流动, 进而收集在下面的筛孔板下面上。最下面的筛孔板1 4 8 没有切割掉的边, 也没有安装下导板。收集在最下面的筛孔板上的液体通过管子1 6 2 转移到容器底部所盛的液体中, 从而液体不会沿内柱体1 4 2 内表面流动。柱体1 4 2 在今后气体产物进口管1 5 0 的区域温度是最高的, 因此, 需要避免因为以最低的筛孔板排出的相对冷却的液体与热的内柱体在这个区域相接触而造成的热量冲击。

通常, 筛孔板1 4 6 、1 4 8 是水平放置的, 并且它与内柱体142 之间留有垂直的空间, 筛孔板1 4 6 、1 4 8 之间的周边支承于组成部件中所形成的嵌接部分1 5 8 上, 将上述组成部件如环状体装配起来便构成带有被切割的筛孔板1 4 6 、1 4 8 的内柱体, 而上述筛孔板1 4 6 、1 4 8 则沿内柱体纵向隔开(参见图3)。筛孔板1 4 6 和位于柱体上部1 1 4 内的内柱体1 4 2 的上述组成部件通过一对轴线延伸的连接杆1 6 0 (图3 中未表示) 安装在一起, 组成一个整体, 该连接杆6 0 位于径向相反的位置上, 从而上述部件能够组装成一个整体, 从而可将上述装配单元在制造容器时穿过上部1 1 4 的顶端而向下放入以构成内柱体。连接杆1 6 0 可以用碳纤维加强的碳制成的管子, 筛孔板和下导板也同样可以用碳纤维加强的碳来制作。

组装好的内柱体和外柱体带有适合的可压缩密封件, 它位于构成

柱体的组成部件之间的接缝处，之后，将顶盖部件1 2 0 安装好，使得每个柱体1 4 0 、1 4 0 都处于受压状态，由此压紧密封件，使柱体沿其长度方向保持密封，由此基本上消除筛孔板1 4 6 、1 4 8 的任何泄漏。使用的密封件可以由适合的耐温和抗化学腐蚀的材料，如由德国Sirgri GmbH销售的，商标为SIGRAFLEX的材料制成。

容器的底部也同样衬有一个P F A 的外膜层，一个邻近的中间层和耐热材料内层，该耐温材料可以是商标为DIABON石墨。在容器的底部设有出口1 4 1 ，通过该出口可以连续地或周期性地（需要时）排走液体，从而从HF 中分离出水和其它杂质，经过这种分离后，HF 可以再回流到容器中，应当控制排走和回流的速度，使得容器内HF 的总量维持大体恒定。回流的HF 以液态流体的形式，在高于底部三个筛孔板1 4 8 的位置再被送入容器中，从而气体产物在容器的这个区域与液态HF 相接触，并且其温度大大降低。由于进入的气体产物传给容器热量，从而在无需再沸器的情况下就可以进行蒸馏操作。

顶盖部件1 2 0 上有一个出口1 4 3 ，通过该出口气态的蒸馏产物从容器排出，并进入冷凝器（未表示）。操作容器使得从出口 143 排出的蒸馏物中不含有存在于气体产物中的水，而该气体产物是含水蒸汽产物与HF 液体质量交换的结果，至少水应该被去除到这种程度，即水与蒸馏物中的HF 结合时不会对下游的处理设置造成腐蚀问题。通常，水的含量小于2 0 0 p.p.m.是可以接受的。来自冷凝器的冷凝了的一部分液体作为逆流回流到容器的顶部，该逆流含有存在于从入口1 5 0 进到容器中的有机物和HF ，该回流到容器中的逆流在柱内向下流动，并与容器内的，向上流动的，含有水蒸汽的气体产物流体接触，进行质量和热量转移。

运行时，容器要在其底部保持一定量的HF液体，图2中的L表示的是常规运行的液位，含有HF的回流到容器的逆流要保持一定从而可产生向容器底部的净流动，多数逆流液在向下穿过筛孔板的过程中被蒸发掉。由于采用这种方式即容器不会受到气体流体中的HF / 水的腐蚀，（例如采用衬层1 2 8，耐温的柱体1 4 0、1 4 2 和保温的间隙），输入的气体产物通过与在筛孔板1 4 8 上液态的HF 相接触，而被降温。用这种方式，可以在液态HF 的含量相对少的情况下使容器运行。从安全的立场来看，这是很有利的。参加蒸馏过程的液体和气体 / 蒸汽通过其结构连接点的压紧密封件的作用基本上限定在柱1 4 2 的内部。然而，一些液体 / 蒸汽产物可能会由于建造这种柱体的材料中多孔性而穿过柱体1 4 2 和柱体1 4 0。相应地这种液体 / 气体便会进到柱体1 4 0 和1 4 2 之间的间隙中，以及柱体 140 与衬层1 2 8 之间的空隙中。在反应器中的绝大多数部分产物流体是气态的，因此在上述间隙中的流体便成为一种位于所述间隙中的气态绝热层，由于采用了分段密封件1 4 4，使得间隙之间的气体大体保持静止，由此它便可沿着朝向衬层1 2 8 的径向使温度大大降低，从而使得后者的任何部分是在这样的温度下与产物流体相接触，即该温度不会导致衬层材料不可接受地被分解。

在容器的下部区域，流体产物会被冷却到这种程度，即它以液态存在因而其隔热性能相对较差。如上所述，在容器下部的间隙中设有有如聚四氟乙烯或聚氟烷氧树脂等绝热材料层从而可形成需要的温降，以便使膜制衬层1 2 8 发挥作用而不被分解。理论上膜制衬层本身应当是不可渗透的。然而，如果水穿入衬层的程度是有限的，那么某种程度的渗透也是可以接受的。例如，对聚氟烷氧树脂，HF 渗透的程

度大于水渗透的程度。任何渗透到衬层1 2 8 中的HF 和/或水可以在排空衬层1 2 8 与套层1 2 6 之间的空隙的过程中加以除去。

容器以这样一种方式运行是非常重要的，即防止水从顶部溢出，并由此产生对下游设备的腐蚀问题，因此就需要在容器内将水从进入的气流产物中除去。采用温度测量而推知反应器内的组分是不容易实行的。因为进入的气体产物不大可能保持不变，另外，容器底部的温度也会随气体产物中的含水量而改变。因此为了确保将水份基本去掉，就要采用合适的工艺。

如上所述，在底部安装三个筛孔板1 4 8 的这种设计可以有效地从进入产物流体中除去多余的热量。这可通过使进入容器的大多数逆流液蒸发来实现。要在上述的下底筛孔板1 4 8 的上部安装足够多的筛孔板，以确保能够实现充分分离；同时还要提供足够的逆流液。如果这些筛孔板的运行不是很有效，那么容器上部的温度将会显著地升高。如果没有足够多的逆流液回到容器中就会出现这种情况。在正常条件下，要向容器提供过量的逆流液，以确保进入容器底部的液体的流量保持预先确定的净流量。从容器的底部会排走相应量的液体，如果逆流液流到容器底部的流量维持在预先确定的净流量则从容器底部会排出相应量的液体，从而容器底部的液位保持不变。如果回流到反应器底部的逆流的量减小，可以知道液位就会降低。因此，通过监测容器底部的液位，便可通过对来自冷凝器的逆流液量的控制使液位的变化得到补偿。在运行过程中，容器内的水组成蒸馏过程的重馏分，因此，它被收集在容器的底部。然而，底部液态HF 中所含的水量不足以引起液位的显著变化。根据以上的描述，可以看到，为了迅速响应由逆流液流量引起的液位变化只需对位于底部的液体进行微量控制。

在容器底部，液体的很小的控制量还会使蒸馏塔在HF 的量很少的情况下运行，从安全的角度出发，这样做是很有利的。

在图示实施例中，套1 2 6 被包在水冷却外壳1 3 6 里面。然而，还可以采用另一种对套进行冷却的部件。例如，该套1 2 6 不是设置水冷却外壳，而是设有螺旋线圈，该线圈为以螺旋方式绕在套 126 上的管，该管充有循环冷却剂，从而可使套冷却并形成温度梯度，这样衬层1 2 8 便处在超过其正常工作范围的温度环境下。在另外一种实施例，可利用周围空气来冷却套。

尽管在图中所示实施例中，设有两个耐温材料的柱体层，从而形成两个气体隔绝间隙，但在本发明的范围内，也可以使用一个耐温材料的柱体，例如，在另一个实施例中，柱体1 4 0 、1 4 2 可以用一个石墨的柱体代替，在它自己与衬层之间形成一个隔绝间隙。事实上，上述单个柱体也可以支承内部的，象筛孔板或其他热量和质量传递填料这类部件。

如图5 所示，下游的处理设备尤其包括如图2 ~4 所述的蒸馏塔2 0 0 。在正常运行过程中，蒸馏塔2 0 0 的底部会形成贮槽，贮槽中含有一定量的液体，液体中以HF 为主，同时还含有少量的蒸发过程中分离出来的有机物和水。贮槽中的液位用2 0 2 来表示，蒸馏塔设有流体—流体接触区2 0 4 ，它位于贮槽上面，接触区2 0 4 中装有常规的塔填料或筛孔板；为了便于描述，假设接触区中装有如前面所示的相对图2 ~4 中所示塔中成系列的、在垂直方向按一定间距放置的筛孔板，以及有关的下导板。由图1 或下面要描述的上游设备所产生的热的含气态HF / 水的流体，在高于液位2 0 2 和低于接触区2 0 4 的最下面一块筛孔板的地方2 0 5 ，被输送到蒸馏塔2 0 0 中。

上述上游式装置就是如图1 或下面将要描述的那类装置，由于进入气态流体的温度相当高，所以无需再沸器就能使蒸馏塔运行。

热的进来气态流体通过在筛孔板部分2 0 5 的下部冷却区，与液态HF 接触而迅速冷却，上述下部冷却区可以由三块最下部的筛孔板2 0 4 构成，构成上述接触部分2 0 4 的筛孔板的主要目的是为了提提高上升的气态流体与下降的主要含有HF 的液体流之间的质量传递，该液态HF 至少部分来自可冷凝组份的冷凝液，该可冷凝组分包含在气态/蒸汽流中，该气态蒸汽流通过出口2 0 6 从蒸馏塔的顶部排出。

从出口2 0 6 排出的流体进入冷凝器系统2 0 8 ，冷凝的组分，包括HF 和有机组分（特别是1 3 4 a ），被收集在罐2 1 0 内，它的出口2 1 2 向管线2 1 4 和2 1 6 中供给逆流液，管体214和216分别由阀门2 1 8 和2 2 0 控制，通过液位控制器2 2 2 来控制罐 210 内的液位，该液位控制器2 2 2 用来控制通过流量控制器2 2 4 的流量，该流量控制器与阀门2 2 0 连接在一起，液位控制器2 2 2 与流量控制器2 2 4 形成一个串联的回路，以此排除的次干扰的作用，如在阀门2 2 0 上的压力降。经过阀门2 2 0 的液态蒸馏液进一步得到处理，最后得到单独的所希望的终端产物，1 3 4 a。借助于阀门218 含有基本上干燥的HF 和有机物的逆流液被送入蒸馏塔中，其引入位置位于接触区2 0 4 的上面，它与上升的气流进行质量传递，同时在冷却区对热的输入气流进行冷却，该冷却区由接触区2 0 4 的最下面的筛孔板组成。

蒸馏塔以这样一种方式运行是非常重要的，即防止水从顶部通过排出，并由此产生对下游处理设备的腐蚀问题。因此就需要在蒸馏塔内，将水从进入的气流产物中除去，采用温度测量而推知蒸馏塔内的

组分是不容易实行的，因为进入的气体产物的流量不大可能保持不变，蒸馏塔底部的温度也会随气体产物流体中的含水量而改变，因此，为了确保将水份基本去除，就要采用合适的工艺。

如上所述，在底部安装几个筛孔板的这种设计可以有效地从进入的气流产物中除去多余的热量，这可通过对进入蒸馏塔的大多数逆流液蒸发来实现。要在下层筛孔板的上部安装足够多的筛孔板，以确保能够实现充分分离，同时，还要提供足够多的逆流液。如果这些筛孔板的运行不是很有效，那么蒸馏柱上部的温度将会显著地升高。如果没有足够多的逆流液回到蒸馏塔中就会出现这种情况。在正常条件下，向蒸馏塔中提供足够的逆流液的目的是确保进入蒸馏塔底部或贮槽的液体（来自逆流液和任何其它的供给蒸馏塔的用于去除水的液态HF源）维持预先确定的净流量。这样借助于管线2 2 8 和阀门2 3 0（由流量控制器2 3 2 控制）从蒸馏塔的底部会排走相应量的液体，从而当上述逆流液流到蒸馏塔底部的预定净流量维持不变时，则容器底部的液位保持不变。

如果回流到蒸馏塔底部的逆流液的量减小了，可以发现液位也会降低。因此，通过液位控制器2 3 4 来监测蒸馏塔底部的液位，（该液位控制器2 3 4 和与阀门2 1 8 相连的控制器2 3 6 形成一个串联回路，由此排除二次干扰的影响，如在阀门2 1 8 上的压降波动），控制阀门2 1 8 和来自冷凝器的逆流液的量，使液位的变化得到补偿。在这行过程中，蒸馏塔内的水组成蒸馏过程的重馏分，因此它被收集的蒸馏塔的贮罐中。实际上，蒸馏塔中液态HF 中所含的水量不足以引起液位的显著变化。根据以上的描述，可以看到，为迅速响应由逆流液流量引起的液位变化，只需对蒸馏塔底部的液体进行少量调整。

在蒸馏塔中的液体少量调整量还会使蒸馏塔在HF 的量很少的情况下运行，从安全的角度出发，这样是很有利的。

借助于管线2 2 8 从蒸馏塔的贮槽或底部排出的液体实际上主要是HF，另外还有少量的水和有机物，如上所述，以预先确定的流速排出上述液体，然后再送入蒸馏器以分离不同的组分；按此方式获得的基本上不含水的HF 中的至少一部分回流到蒸馏塔中，以便对来自冷凝器系统的基本上不含水的HF 加以补充。

参照图6，如图6 所示的蒸馏塔，除了气体产物流体引入蒸馏塔的方式不同以外，其它方面与图5 所示的蒸馏塔相同。在本实施例中，借助于入口 250将热的气态产物流体引入位于蒸馏塔底部的液体 252（主要是液态HF）中，对其进行迅速冷却，气态产物流体随液体到达液面，然后上升穿过气—液接触区2 0 4，如图5 所示，该气—液接触区与塔填充物或一系列的筛孔板以及与其相连的下导板组成。来自冷凝器2 1 0 的逆流液按一定量引入塔中，该逆流液的量应为使进入的气态产物流体中的水基本不流出塔顶部。控制逆流液的量，用图5 所描述的实施例相同的方法，使蒸馏塔底部的液体的量大体上保持恒定。然而，在这种情况下，由于液体的液位受气态产物流体穿过液体的气泡的扰动，所以要监测蒸馏底部液体的量，并从这一区域分流出一部分液体进入基本垂直的导管2 5 4 来维持上述液体的量保持恒定，该导管的下端与液体相通，其上端与液面以上的塔的内部相连。用这种方法，导管2 5 4 使蒸馏塔内的液体静止，这样就可以通过测量液柱的高度来测量底部液体的量。用液位控制器2 3 4 来监测分支导管2 5 4 中液柱的液位，该液位控制器2 3 4 与流量控制器2 3 6 串联连接，借助于阀门2 1 8 调节逆流液的量，使得蒸馏塔底部的液

体的量基本上保持恒定，由此确保向蒸馏塔中提供过量的液态HF 从而基本上除去气态产物流体中的所有水份。

参照附图7，图表示的设备至少包括一个反应器300，这种反应器与图7中所示的用A或B表示的反应器相同，在这个反应器中用一种类型的催化剂进行氟化反应，上述类型的催化剂需要进行再生，在再生过程中，在有HF存在的情况下，再生过程产生了水，在对失效的催化剂再生过程中，HF被用来作为稀释剂。在再生过程中，可以用空气来再生催化剂以使在氟化过程中沉积在催化剂表面，而使催化剂失效的碳燃烧掉。再生过程会放出热量，为了限制温度升高，以及避免由此产生的不希望有的影响如：损失催化剂，应采用HF作为稀释剂。

在再生过程中，通过反应器300的HF的量，要明显地大于在氟化反应中HF通过反应器的量，尤其是当需要迅速再生，以限制反应器的停机时间。例如，在再生过程中，通过反应器的HF的量，通常大约是在氟化反应中，通过反应器的HF的量的四倍。然而，放出的水量则大大超过氟化过程初始阶段的量。因此，就产生了一个问题，即处理大量的留在反应器300中的含水的HF。

在氟化反应中，HF/水与气态产物流体相结合，该气态产物流体是通过后置冷却器302，阀门303和管线304输送到蒸馏塔306中，该塔可以为图2~4所示的装配有冷凝系统308的蒸馏塔，而蒸汽产物流体310与液态HF流体212则从该系统308排出。按照图5和图6所述的方式，后者一部分作为逆流液回流到蒸馏塔306中，其余的借助于管线313和315循环回到反应器中，循环的HF被汽化与补充的HF一起，再次被送入反应器，所有送入

反应器的HF被预加热。在蒸馏塔306中，通过与液态HF接触，水从产物流体中分离出来，该水与液态HF以及其它的来自产物流体中的重组分一起收集在贮槽317中。借助于阀门314和管线316将贮槽中的液体输送到蒸馏塔318中，在该蒸馏塔是进行恒沸蒸馏，结果在塔的底部生成含有水/HF的恒沸混合物，在塔的顶部生成了基本上纯的HF，借助于管线320和322分别将它的排走。在冷凝器324中对顶部产物HF进行冷凝，然后将冷凝液收集在贮罐326中，然后借助于泵328和阀门330、管线332将此冷凝液输送到蒸馏塔306中，使它与借助于管线304进入的产物流体相接触。

在再生过程中，为燃烧掉积累在催化剂上的碳，将预热过的HF与通过管线319送入的空气一起送入反应器300中，此时HF作为稀释剂。从反应器排放的气体中主要含有HF，同时还含有其它物质，如来自空气的未反应的氮气，未反应的氧气（由于参加反应的氧气量较少，故随着再生反应的进行未反应氧气量会增加）以及反应产物，如CO，CO₂和H₂O。排放的气体流过后置冷却器302，在此被冷却到露点30℃左右的范围内，然后它不借助阀门303进入蒸馏塔306，而借助阀门334沿管线进入冷凝器338中，在冷凝器中，用水作为冷却剂，对所有包括存在于排出气体中的水在内的馏分进行冷凝。经过冷凝的馏分收集在冷凝液贮罐340中，其量可使蒸馏塔318在氟化反应中进行工作。这些馏分在塔318中进行恒沸蒸馏，塔底部所得产物借助于管线320排走，该产物包括HF/水恒沸混合物（其量与存在于排出气体中的量相比减少），顶部的产物包括基本纯的HF，用冷凝器324对其冷凝，然后收集在贮罐326中，用泵328并借助于阀门342将其送于汽化器344中，使其

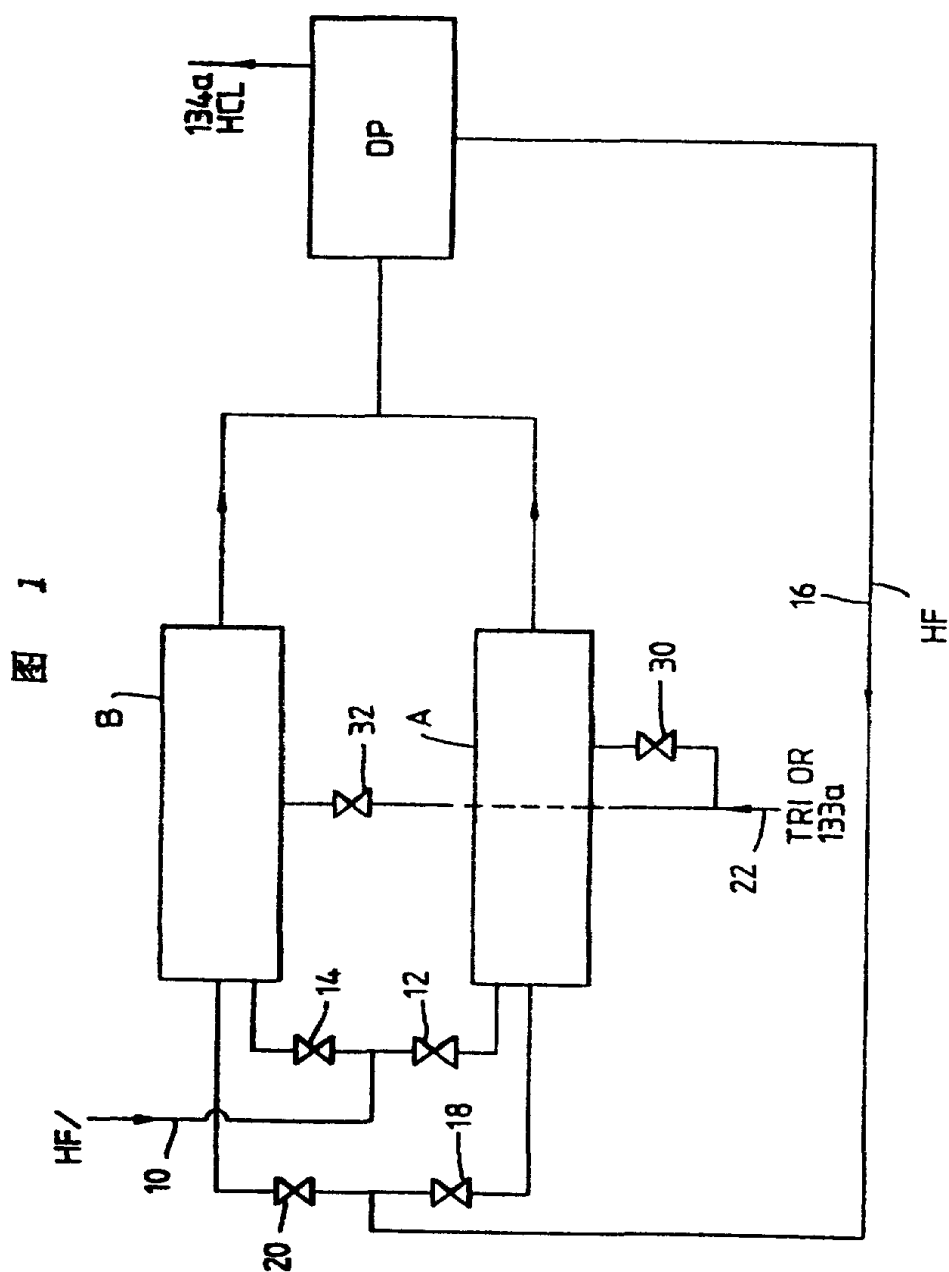
与借助于管线3 4 6 补充的HF 一起汽化，之后回流到反应器3 0 0 中。

从冷凝器3 3 8 得到的未冷凝馏分实际上不含有水，因为水已经为冷凝器3 4 0 除去，未冷凝馏分中含有大量的HF，其含量大大超过当塔3 1 8 处理在氟化反应中循环的HF / 水时所处理的量。借助于管线3 4 8 将过量的未冷凝的HF 送入另一冷凝器或冷凝器组 350 和3 5 2 中（在图中所示的实施例中包括两个串联的冷凝器）。用水作冷凝剂，由冷凝器3 5 0 得到的冷凝馏分收集在贮罐3 5 4 中，它基本为纯的HF，同样由冷凝器3 5 2 得到的冷凝馏分基本也为纯的HF，它使用的是低温冷却剂（通常在 -38°C ）。借助管线3 5 2 将从冷凝器3 5 0 和3 5 2 中得到的两种馏分输送到贮罐3 2 6 中，在此它们与来自塔3 1 8 顶部的冷凝产物结合，并送入汽化器3 4 4 中，然后循环回到反应器3 0 0 中。从冷凝器3 5 2 得到的未冷凝馏分主要含有 N_2 ， CO_2 ，CO 和一些HF，用管线3 5 8 将其送入热氧化器中。从管线3 5 8 损失的HF，由与管线3 4 6 相连的补给源补充上。

从上所述，可以看出在再生反应中使用的大量的含有水的HF 可以用恒沸蒸馏塔3 1 8 进行处理和循环，它的大小只需按处理氟化反应中使用的非常少量的HF 来确定其尺寸就够了。

以上所描述的系统，即HF 回收系统包括冷凝器3 3 8，3 5 0 和3 5 2，它们还可用于利用HF 对催化剂进行预氟化处理。预氟化是指使催化剂母体产生活性的过程。在预氟化过程中，通过大量掺入氟化物，使HF 吸附在催化剂的表面以产生激活相。在预氟化反应过程中会产生水，用与上述再生反应相类似的方法可将在预氟化反应中

使用的HF 回收，并将生成的水去除。在预氟化反应结束后，通过使基本纯的HF 高速流过反应器，可以使反应器的温度冷却到适合进行氟化反应的温度范围内。然而在冷却过程中，不会产生大量的水，用HF 回收系统，或许只用冷凝器而不使用蒸馏塔就可实现对HF 的回收从而使其循环流过反应器，因为此时冷却不需去除水。在此情况下，经过冷凝器3 3 8 冷凝的HF 不用再流过塔318而直接流回贮罐326中。



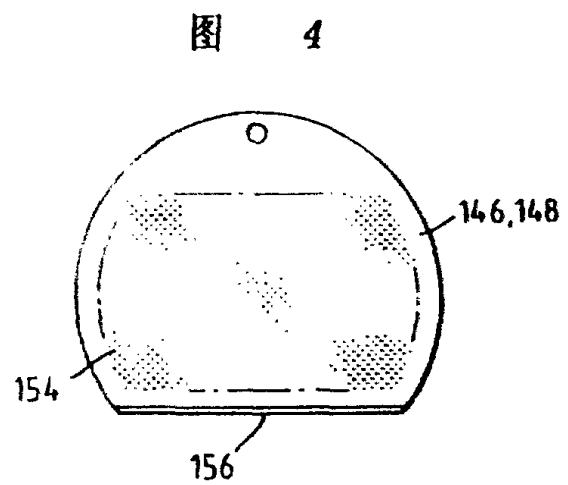
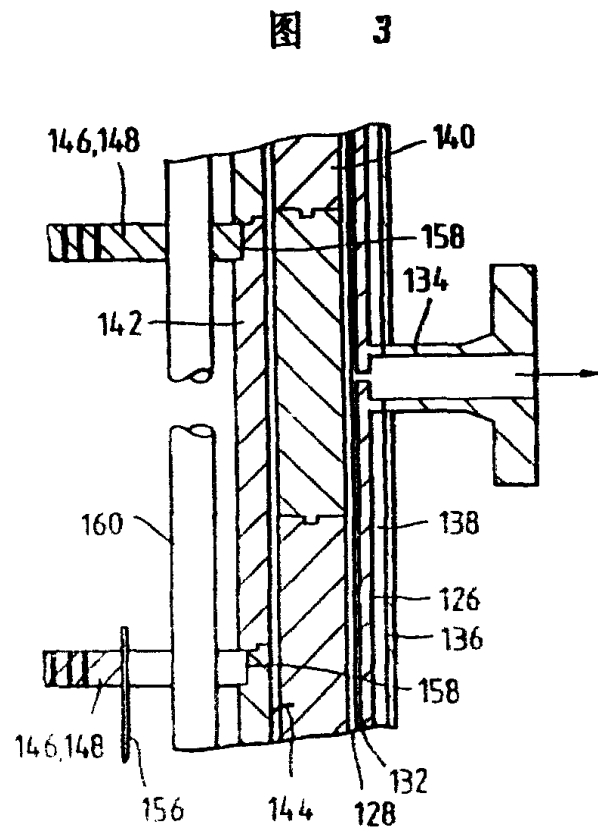
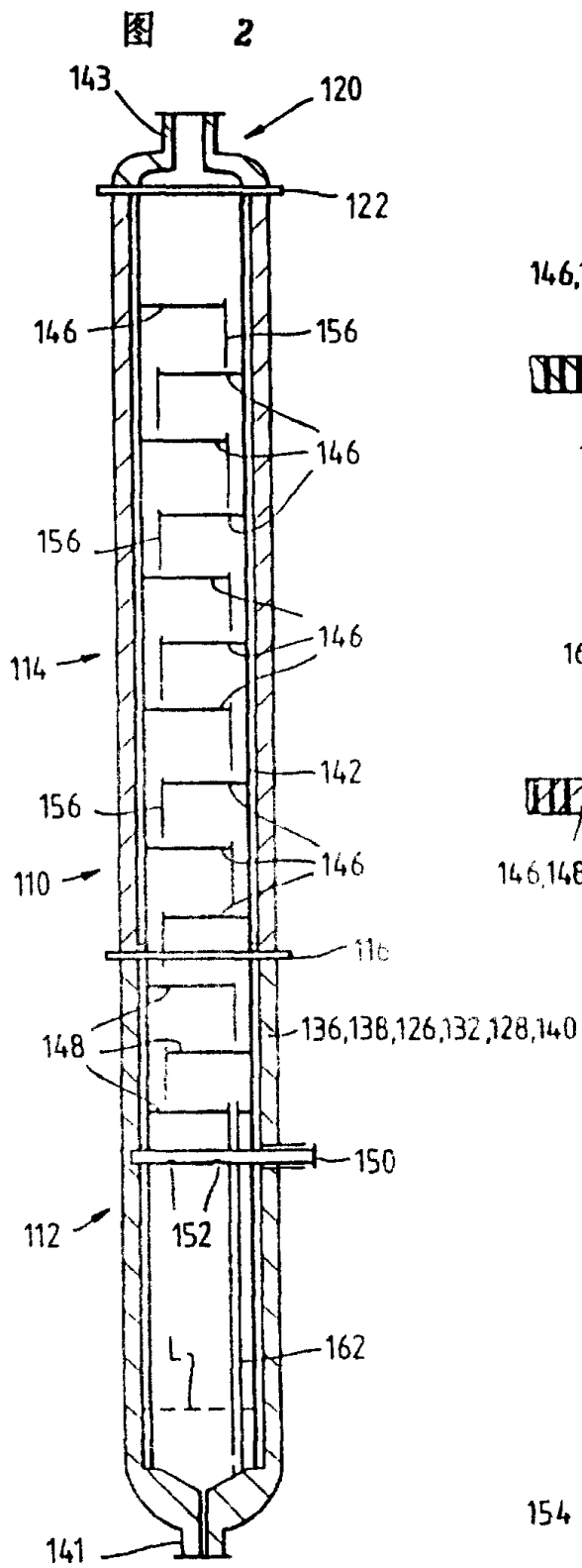


图 5

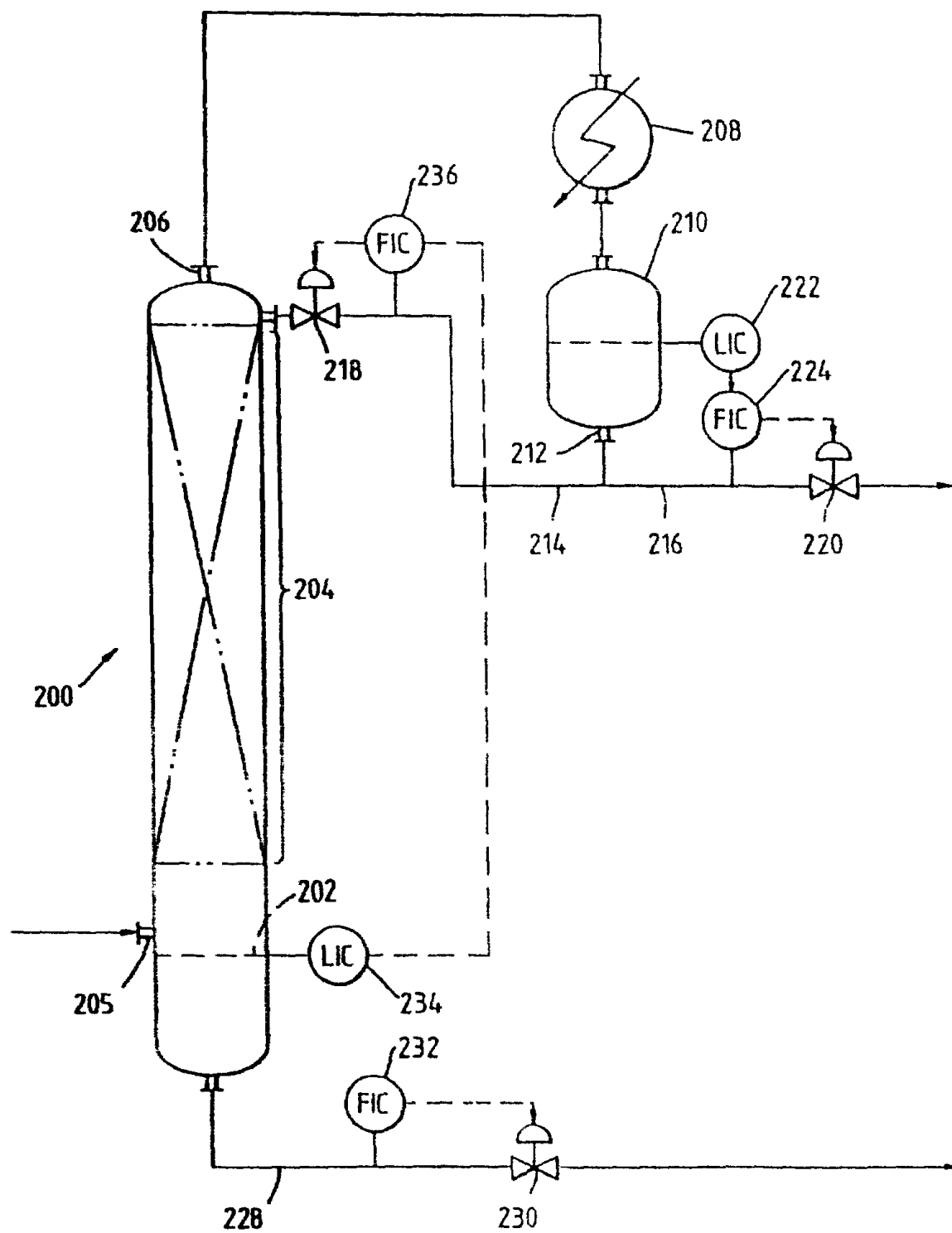


图 6

