

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 蔡文清 江磊

(51) Int.Cl.

C07C 17/275 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01)

(56) 对比文件

US 8912372 B2, 2014.12.16
CN 103608319 A, 2014.02.26
CN 105218299 A, 2016.01.06
US 6313360 B1, 2001.11.06
US 3349010 A, 1967.10.24
CN 103301657 A, 2013.09.18
CN 105251318 A, 2016.01.20
CN 204779412 U, 2015.11.18
US 2004225166 A1, 2004.11.11
EP 0131560 A1, 1985.01.16
US 2012310020 A1, 2012.12.06
US 4605802 A, 1986.08.12

审查员 王婷

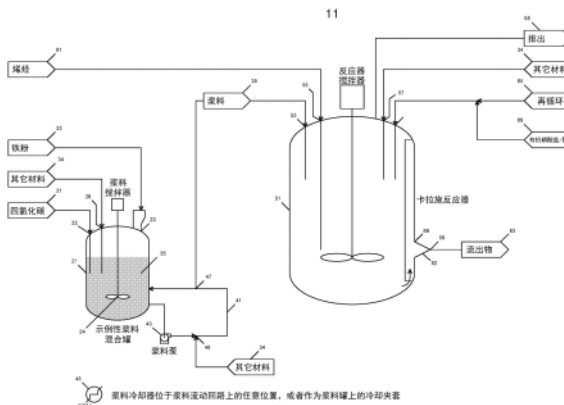
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(73) 专利权人 西方化学股份有限公司
地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 J·L·道金斯 D·霍利斯
K·S·克雷默 B·考尔德伍德

生产卤化丙烷的方法

一种通过使四氯化碳与乙烯在罐式反应器中反应来生产氯化丙烷的一类方法,所述罐式反应器包括液体反应混合物和在反应混合物上方的顶部空间,其中在对反应混合物进行搅拌的同时乙烯气体从液体反应混合物扩散到顶部空间,改进包括通过混合装置内的导管将顶部空间内的乙烯输送回反应混合物中,该混合装置对反应混合物进行搅拌。



1. 一种通过在液体反应混合物中存在不溶或部分可溶的催化剂或催化剂前体的情况下,使四氯化碳与烯烃进行反应来制备氯化丙烷的一类方法,所述液体反应混合物在罐式反应器中连续搅拌,包括:将罐式反应器中的氯化丙烷产物从所述反应器内的静止区中取出,其中,所述静止区通过三个内壁和反应器壁限定,其提供了静止区挡板,并且所述静止区挡板包括靠近反应器底部的开口,从而允许反应混合物进入静止区。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂或催化剂前体是铁粉。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,行进通过所述静止区的液体反应混合物的速度小于0.0015m/s。

4. 如权利要求1所述方法,其中,所述液体反应混合物通过圆锥形流出喷嘴从反应器中去除。

生产卤化丙烷的方法

[0001] 本申请要求2016年7月26日提交的美国临时申请系列号62/366,674的权益,其通过引用纳入本文。

发明领域

[0002] 本发明的实施方式涉及通过使四氯化碳与烯烃反应来制备卤化丙烷的生产方法。

背景技术

[0003] 工业上重要的氢氟烃(例如用作制冷剂和发泡剂的那些)由氢氯烃原料制备。例如,1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)是广泛使用的氢氟烃,根据美国专利第6,313,360号,其可以由1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)原料制备。

[0004] 根据美国专利第6,313,360号,1,1,1,3,3-五氯丙烷可以通过在铁催化剂和磷酸三丁酯存在下使四氯化碳与氯乙烯反应来合成。将氯乙烯作为液体或蒸气加入反应器中,并将金属铁(优选以四氯化碳中的浆料形式)加入反应器中。将反应器内容物从反应器中连续抽出,优选通过沉降管连续抽出,以便将未转化的金属铁保持在反应器内。该方法通过将反应器流出物从反应器内所产生的静止区抽出进行改进。对反应器流出物进行蒸馏以回收催化剂,并最终分离所需的1,1,1,3,3-五氯丙烷产物。美国公开第2012/0310020号建议将氯乙烯作为蒸气通过汲取管或海绵型气体扩散器加入预先加有四氯化碳、磷酸三丁酯和铁粉的反应器中可以减少在反应器内形成聚氯乙烯。

[0005] 氢氟烯烃被视作氢氟烃的替代品。例如,已提出用2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)替代1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)来作为汽车空调中的制冷剂。如同氢氟烃那样,氯化有机物在氢氟烯烃的合成中起到重要作用。例如,美国公开第2009/0030247和2014/0256995教导了1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)是生产2,3,3,3-四氟丙烷(HFO-1234yf)的有利起始分子。

[0006] 美国公开第2009/0216055教导了1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)可以通过使1,1,1,2,3-五氯丙烷脱氯化氢进行制备,并且1,1,1,2,3-五氯丙烷可以通过使1,1,1,3-四氯丙烷(HCC-250fb)与氯在路易斯酸的存在下进行反应而在单个反应器内进行制备。根据美国公开第2004/0225166,1,1,1,3-四氯丙烷可以通过在金属铁、溶解的亚铁(II)化合物、铁(III)化合物和有机磷酸盐/酯助催化剂的存在下使四氯化碳与乙烯反应来进行合成。美国公开第2004/0225166号教导了对四氯化碳和乙烯在其中进行反应的反应器进行搅拌,以提供液体反应物与金属铁表面的充分接触,使液体反应物与反应器顶部空间中的蒸气充分接触以使乙烯容易地溶解于液体中,并使反应混合物与传热表面充分接触从而能够进行适当的温度控制。

[0007] 因为1,1,1,3-四氯丙烷是重要的卤化丙烷,所以仍然希望改进其制备中所使用的合成技术。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的一个或多个实施方式提供了一种通过使四氯化碳与乙烯在罐式反应器

中反应来生产氯化丙烷的一类方法,所述罐式反应器包括液体反应混合物和在反应混合物上方的顶部空间,其中在对反应混合物进行搅拌的同时乙烯气体从液体反应混合物扩散到顶部空间,改进包括:通过混合装置内的导管将顶部空间内的乙烯输送回反应混合物中,该混合装置对反应混合物进行搅拌。

[0010] 本发明的其它实施方式提供了一种通过在液体反应混合物中存在不溶或部分可溶的催化剂或催化剂前体的情况下,使四氯化碳与烯烃进行反应来生产氯化丙烷的方法,改进包括:将催化剂或催化剂前体加到浆料内的反应混合物中,所述浆料是连续搅拌的。

[0011] 本发明的其它实施方式提供了一种通过在液体反应混合物中存在不溶或部分可溶的催化剂或催化剂前体的情况下,使四氯化碳与烯烃进行反应来制备氯化丙烷的方法,所述液体反应混合物在罐式反应器中连续搅拌,改进包括:将罐式反应器中的氯化丙烷产物从所述反应器内的静止区中取出。

[0012] 本发明的其它实施方式提供了一种通过蒸馏技术对包含铁和任选的铁化合物的氯化丙烷粗料流进行纯化的这类方法,改进包括:在再沸器内对粗产物流进行加热,所述再沸器在抑制蒸馏塔和再沸器内沉积物形成或反应的条件下进行操作。

附图说明

[0013] 图1是进行根据本发明实施方式,用于制备氯化丙烷的系统的示意图,该系统包括浆料回路。

[0014] 图2是在本发明的一个或多个实施方式的实践中采用的加成反应器的截面图。

[0015] 图3是基本沿图2中的线3-3获得的截面图。

[0016] 图4是根据本发明实施方式,用于对氯化丙烷的粗料流进行纯化的系统的示意图。

[0017] 示例性实施方式的详述

[0018] 本发明的实施方式至少部分基于用于生产氯化丙烷的方法的发现。根据一个或多个实施方式,在用吸气式搅拌器进行混合的反应器中,四氯化碳与乙烯进行反应。因此,虽然现有技术建议为了提供四氯化碳与乙烯(其是气相的)之间的充分接触,需要对液体内容物(即,四氯化碳)进行混合,但现在考虑通过将位于反应器顶部空间内的乙烯通过使用吸气式搅拌器输送到反应区(即,输送到液相中)来获得反应效率。

[0019] 根据其它实施方式中,氯化丙烷通过在铁基催化剂的存在下使四氯化碳与烯烃(例如,乙烯)进行反应来制备。将铁从在循环回路内操作的连续搅拌浆料罐加入到反应器中。因此,虽然现有技术建议需要将铁金属递送到具有四氯化碳的浆料内,但现在考虑通过改进铁金属在浆料中的递送来实现生产效率。此外,该动态循环回路提供了将其它物质(例如,其它催化物质或配体)递送到反应器的能力。

[0020] 根据其它实施方式,氯化丙烷通过在铁基催化剂的存在下使四氯化碳与烯烃(例如,乙烯)进行反应来制备,并且通过从反应器内所产生的静止区进行抽取的圆锥形流出喷嘴将氯化丙烷从反应区中取出。在一个或多个实施方式中,静止区构造成使得液体流速最小化,并且由此使铁的沉降最大化,同时允许气态反应物升高至反应器顶部空间。因此,虽然现有技术提出了与从静止区抽出反应器流体相关的优点,但现在考虑特定的反应器设计可以提高处理效率。

[0021] 此外,本发明的实施方式涉及纯化技术,其中,通过使用在强制循环再沸器中对液

体混合物进行加热的蒸馏技术,将氯化丙烷(例如,1,1,1,3-四氯丙烷)与较重的化合物分离,所述较重的化合物包括催化物质(例如,铁物质)。保持流速和热通量以防止蒸馏系统内结垢。实际上,已经发现蒸馏系统内的局部热点会导致使催化剂残余物烘烤到系统的表面上。因此,虽然现有技术提出了一些蒸馏技术以对氯化丙烷进行纯化,但现在考虑特定的蒸馏系统可以提高加工效率。

[0022] 方法概述

[0023] 如上所述,本发明的方法通常涉及通过使得四氯化碳与烯烃进行反应来制备氯化烃。这些反应通常是本领域已知的,并且因此,美国专利第6,313,360号和美国公开第2004/0225166号和美国公开第2009/0216055号通过引用纳入本文。尽管用于这些反应的常用烯烃包括乙烯和氯乙烯,但本发明实施方式的实施并不需要受限于采用作为反应物的烯烃。如技术人员所理解的,乙烯是气态烯烃,因此当乙烯用作反应物时,本发明的实施方式可以提供显著的优点。当氯乙烯用作反应物时,其它实施方式可能是特别有益的。在任意情况下,以下实施方式可以参考特定烯烃(例如,乙烯)进行描述,但技术人员理解同样能够使用其它烯烃。而且,四氯化碳与烯烃之间的反应可以通过使用不同的催化物质进行催化,其中许多催化物质是不溶或仅部分可溶于反应介质中的物质、或源自不溶或仅部分可溶于反应介质中的物质。常规催化剂或催化剂前体是铁,因此,本发明实施方式可以参考铁进行描述,但是技术人员将理解本发明的实施方式同样可以延伸到其它不溶或部分可溶的催化剂或催化剂前体。此外,技术人员理解这些不溶或部分可溶的催化剂可以与助催化剂或配体结合使用,所述助催化剂或配体被认为是催化剂的补充;例如,磷酸三丁酯与铁催化剂结合使用。因此,虽然本发明的实施方式可以参考磷酸三丁酯作为与铁结合使用的助催化剂或配体进行描述,但是技术人员将理解本发明可以延伸到使用其它助催化剂或配体。

[0024] 本发明的一个或多个方法可以参考图1进行描述。如图所示,系统11包括铁浆料混合罐21,该铁浆料混合罐21通过导管回路41与反应器51(其可以被称为加成反应器51)流体连通。浆料罐21通过进口22接收四氯化碳31,并通过进口23接收铁粉33。浆料罐21还可以通过进口26任选地接收其它材料34,例如,其它溶剂、催化剂、催化剂配体、或在工艺下游获得的再循环流。在一个或多个实施方式中,四氯化碳31可以通过进口22连续进料到浆料罐21中,或者在其它实施方式,其可以通过进口22周期性注入浆料罐21。类似地,可以将铁粉33周期性地加入浆料罐21中,或者在其它实施方式中,通过采用连续进料设备可将铁粉33连续加入浆料罐21中。例如,铁粉33可以通过采用无尘桶式翻卸机(dustless bucket tipper)加入浆料罐21。

[0025] 铁粉33和四氯化碳31的浆料35通过一个或多个混合元件24在浆料罐21中搅拌混合物而形成,混合元件24可包括搅拌装置或挡板。混合元件24可以将催化剂(例如,铁)充分分散在氯化烃液体(例如,四氯化碳)中的方式进行操作;在具体实施方式中,搅拌足以在四氯化碳中获得基本上均匀的催化剂浓度。

[0026] 浆料35通过位于反应器51上游的一个或多个泵43连续循环通过导管回路41,该泵也可有利地保持回路41内的压力。还可以通过背压阀46的辅助在回路41内保持足够的压力,背压阀46位于回路41将浆料35递送到反应器51的下游(即,回路41内的阀47的下游)。移动通过回路41的浆料35可以通过加热或冷却元件45进行加热或冷却。其它材料34(例如,上文中所述的那些)也可以任选地注入回路41。在一个或多个实施方式中,浆料35中各种成分

的混合可以通过一个或多个在线混合器(未显示)来增强。循环回路41还可以包括阀47,当阀47在打开位置时允许浆料35进料至反应器51。当阀47在关闭位置时,浆料35通过回路41循环回到混合罐21。阀47可以包括能够由流量信号传感器或类似装置控制的控制阀或电磁阀。

[0027] 反应器51通过进口53从回路41接收浆料35。反应器51还通过进口55接收烯烃61,例如乙烯。此外,如在下文中更详细解释的,反应器51还可以通过其它进口57任选地接收其它材料输入物34,例如,如上文所述的那些。反应器流出物63在出口59处离开反应器51。挥发物可以通过出口58排出。

[0028] 在一个或多个实施方式中,浆料35进入反应器51的流量至少部分地由阀47调节,该流量可以与进入反应器51的烯烃61的进料速率成比例。

[0029] 在一个或多个实施方式中,回路41所保持的压力大于反应器51中的压力;在特定实施方式中,在考虑潜在的重力辅助的同时,回路41中的压力足以产生进入反应器51的流动(当阀47打开时)。如技术人员所理解的,可以在回路41内保持足够的压力,而阀47通过背压阀46提供流入反应器51的流动。阀46可以包括能够由流量信号传感器或类似装置控制的控制阀或电磁阀。在一个或多个实施方式中,温度控制器(例如,元件45)提供了冷却以保持浆料35的温度低于氯化烃的沸点(例如,对于四氯化碳,低于77℃)。在特定实施方式中,回路温度保持在约0℃至约80℃,在其它实施方式中,回路温度保持在约5℃至约60℃,并且在其它实施方式中,回路温度保持在约10℃至约40℃。

[0030] 在一个或多个实施方式中,浆料35中铁粉33的浓度可以表示为液体重量内的固体百分比。在一个或多个实施方式中,浆料35中的铁粉固体百分比可以为约0.02重量%至约5.0重量%,在其它实施方式中,该百分比为约0.03重量%至约1.0重量%,并且在其它实施方式中,该百分比为约0.05重量%至约0.2重量%。

[0031] 加成反应器

[0032] 如上所述,在反应器51内,在催化剂物质(例如,铁粉或其衍生物)的存在下,四氯化碳与烯烃(例如,乙烯)反应,以生产氯化丙烷。特别是,四氯化碳与乙烯反应以生产1,1,1,3-四氯丙烷。在这一方面,美国公开第2004/0225166号和美国公开第2009/0216055号通过引用纳入本文。

[0033] 反应器51可参考图2进行进一步描述,图2显示了在进口53处进入反应器51的浆料35以及在进口55处进入的烯烃61(例如,乙烯)、以及通过进口57进入的其它任选材料(例如,磷酸三丁酯配体69和催化剂再循环流65)。反应器的内容物形成了液面67,其为曝气(aerated)时的液面,并且技术人员应理解,当静止时(即不曝气)该液面会更低。反应器51通常可以包括本领域已知类型的罐式反应器(例如,CSTR)。

[0034] 在一个或多个实施方式中,浆料35、烯烃61和其它材料69、65的加入通过在反应器51内的液面67下方注入材料来进行。如技术人员所理解,这可以通过使用汲取管以及各种喷嘴或扩散装置来进行。在特定实施方式中,在靠近反应器51底端71的位置处注入烯烃61。在其它更特定的实施方式中,在混合装置75的混合元件73处或其附近注入烯烃61。在一个或多个实施方式中,可以在液面67上方(即,在反应器顶部空间内)注入反应物或催化剂中的一种或多种;有利的是,吸气式搅拌器的使用允许将气态材料引入顶部空间,因为搅拌器最终会将气态材料递送到反应区。如上所述,反应器流出物63通过出口59离开反应器51。

[0035] 在一个或多个实施方式中,搅拌装置75包括导管,所述导管提供在顶部空间68和液面67下的液体混合物(即浆料35)之间的气体连通。因此,顶部空间中的挥发性化合物(特别是乙烯)可以返回到液体混合物64中以促进所需反应。在一个或多个实施方式中,搅拌装置75是吸气式搅拌器。如技术人员所理解,这些搅拌器从顶部空间抽取气态材料(例如,乙烯),并将气态材料再引入反应区(即,引入液体混合物64中)。在一个或多个实施方式中,搅拌装置75以至少10千瓦/立方米(kW/m^3)的功率与体积比进行操作,在其它实施方式中,以至少30 kW/m^3 的功率与体积比进行操作,在其它实施方式中,以至少50 kW/m^3 的功率与体积比进行操作,并且在其它实施方式中,以约10 kW/m^3 至约100 kW/m^3 的功率与体积比进行操作。

[0036] 而且,如图2和图3所示,反应器51包括一个或多个搅拌挡板81、83、85和87。这些相应的搅拌挡板(81、83、85、87)中的每一个都连接到反应器壁上(或反应器的顶部或底部)。搅拌挡板的尺寸和几何结构是本领域公知的。如图2最佳地显示那样,反应器51装有静止区挡板91。静止区挡板91包括相对的壁93、97,其各自分别连接到反应器51的周围壁52。静止区挡板91还包括连接相对的壁93、97的互连壁95,从而形成静止区92。静止区挡板91部分地延伸越过壁52的高度54,以提供靠近反应器51的底部71的挡板间隙99(图2中最佳地显示那样)。换句话说,静止区挡板91在其上端96处具有延伸超过液面线67的高度,并且在其下端94不与反应器51的底部71接触以提供间隙99,液体可以流动通过该间隙99。静止区挡板91位于反应器51内以围绕出口59。因此,反应器流出物63必须通过挡板间隙99进入由静止区挡板91所形成的静止区92,从而离开出口59。

[0037] 由于该构造,静止区挡板91保护出口59免受搅拌装置75引起的直接搅拌影响。因此,液体介质64内的气泡(如乙烯)具有不受限制的路径,以从静止区92上升到反应器顶部空间68中。类似地,当反应器内容物进入挡板间隙99并离开出口59时,影响静止区92的静止区挡板91的构造提供了低液体流速。该低液体流速促进铁粉沉降。如技术人员所理解,通过阻止铁粉从反应器51离开,铁粉可以在反应器内再循环,使得铁粉可以通过与反应器内的一种或多种成分反应或相互作用而转化成可溶物质。因此,在气态材料离开静止区92的路径不受限制和降低的流速促进铁粉沉降的情况下,通过出口59离开反应器51的气态反应物(例如,乙烯)和铁粉的量将最小化。在这些或其它实施方式中,出口59装有圆锥形流出喷嘴62,其中,宽的末端66连接到反应器壁52。该构造还能阻止在流出物63中的气体夹带。而且,相对于反应器的高度,出口59的高度设计为避免在反应器底部存在大量或明显的湍流。技术人员将理解,尽管如此,出口59仍然位于反应器内相对较低的位置,以在需要时提供排空反应器内容物的能力。

[0038] 在一个或多个实施方式中,行进通过挡板间隙99的液体介质64的速度为小于0.0015m/s,在其它实施方式中,该速度为小于0.0009m/s,在其它实施方式中,该速度为小于0.0006m/s。

[0039] 蒸馏/纯化

[0040] 离开反应器51的反应器流出物63包括所需的氯化丙烷产物(例如,1,1,1,3-四氯丙烷)以及未反应的反应物(例如,四氯化碳和乙烯)、反应副产物以及催化剂和催化剂残余物。反应器流出物63因此可以被称为氯化烃粗料流(例如,1,1,1,3-四氯丙烷粗料)。随后,该粗料通过采用一种或多种蒸馏技术进行纯化以获得纯化的氯化丙烷流(例如,纯化的1,1,1,3-四氯丙烷)。

[0041] 一个或多个实施方式的纯化方法可以参考图4进行描述,图4显示了包括蒸馏塔103和再沸器123的纯化系统101。如本领域通常所知,塔103包括底部区103A、填充区103B和顶部空间103C,其中,在该底部区103A收集液体形式的塔底物106并形成液面106A,填充材料和/或塔盘位于填充区103B中,蒸气通过顶部空间103C离开塔103。

[0042] 在一个或多个实施方式中,再沸器123(也可称为强制循环锅炉123)可以包括单程或多程再沸器。在特定实施方式中,如下文所述,加热的流体或介质沿壳侧行进通过再沸器123。本发明的实践不限于所采用的加热流体类型,并且可以包括例如蒸汽。

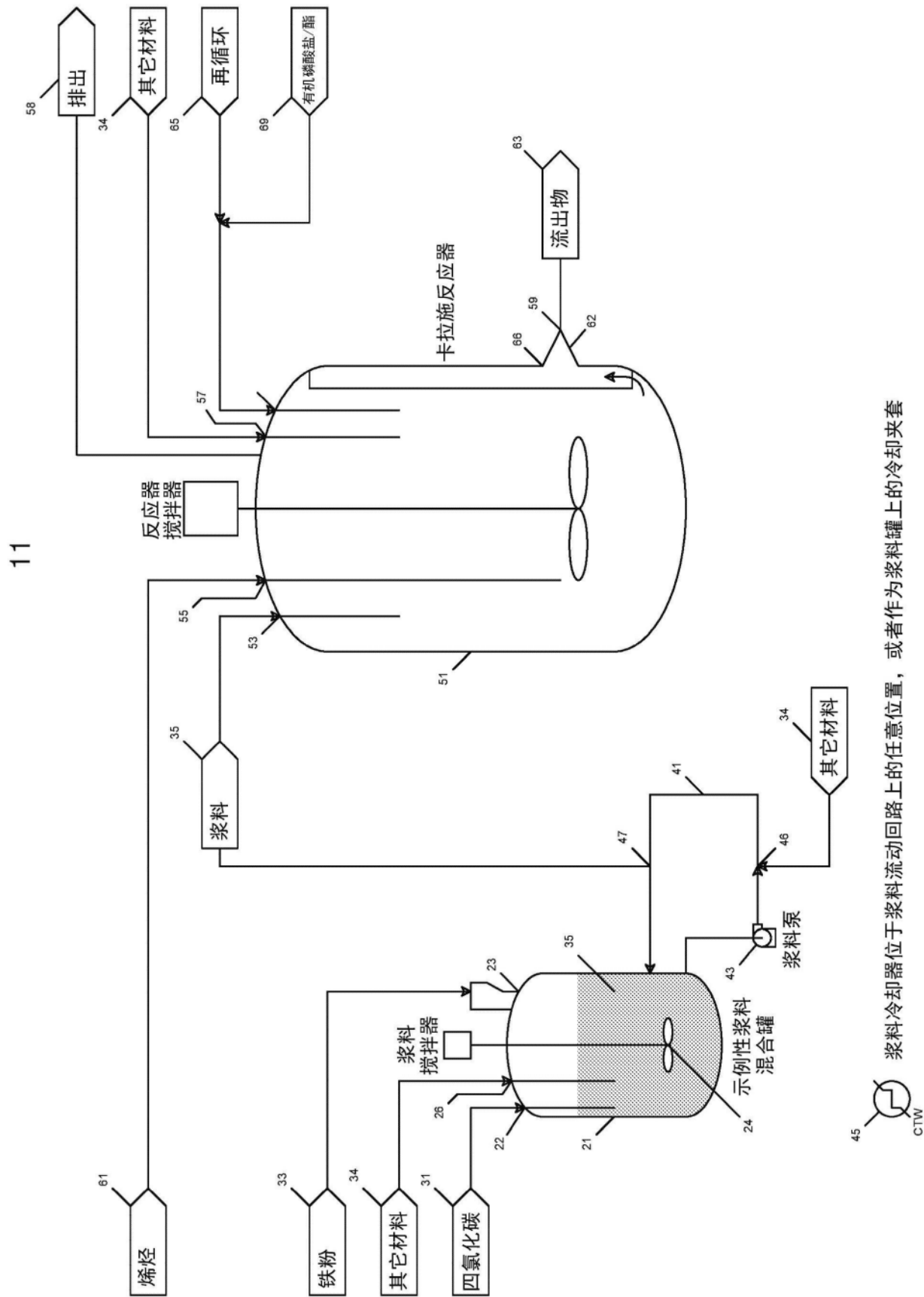
[0043] 蒸馏塔103和再沸器123通过再沸器回路111流体连通。粗料63在液面106A底部或液面106A附近进入塔103,其中粗料63变成包含在蒸馏塔103底部处的塔底物106中。塔底物106(其包含目标氯化丙烷)从出口105进入回路111。流动通过回路111的塔底物106的速度例如通过泵115进行调节。在一个或多个实施方式中,流动通过回路111的塔底物的速度保持在足以降低再沸器123中的管壁温度的速率,并由此抑制再沸器123中的沉积物形成和/或反应。塔底物106在进口125处进入再沸器123,并且在再沸器123中沿管侧循环。在一个或多个实施方式中,通过再沸器123的塔底物106的速度为至少1m/s,在其它实施方式中,该速度为至少3m/s,在其它实施方式中,该速度为至少5m/s。在这些或其它实施方式中,通过再沸器123的塔底物106的速度为约1m/s至约20m/s,在其它实施方式中,该速度为约2m/s至约12m/s,并且在其它实施方式中,该速度为约3m/s至约9m/s。

[0044] 如上所述,塔底物106沿管侧行进通过再沸器123,在再沸器123,塔底物106经受加热,热量从通过进口126引入的加热流体蒸汽127(例如,蒸汽)传递到壳侧的塔底物106。在一个或多个实施方式中,再沸器123中跨越管子的热通量小于 44kW/m^2 ,在其它实施方式中,热通量小于 33kW/m^2 ,并且在其它实施方式中,热通量小于 22kW/m^2 。在这些或其它实施方式中,跨越再沸器123中管子的热通量为约 5kW/m^2 至约 44kW/m^2 ,在其它实施方式中,该热通量为约 7kW/m^2 至约 33kW/m^2 ,并且在其它实施方式中,该热通量为约 10kW/m^2 至约 22kW/m^2 。

[0045] 塔底物106在排出口129处作为经加热的液体离开再沸器,并且在进口107处注入塔103中,所述进口107位于低于填充区103B的地方;在特定实施方式中,塔底物106在液面106A处或液面106A附近进入。将通过出口129离开再沸器123的塔底物106加热至某一程度,该程度会由于塔底物106在进入塔103时经历的压差而闪蒸(即,沸腾)。而且,如图4所示,相对于蒸馏塔103底部,再沸器123可以位于较低高度,从而提供足够的流体静压,由此防止再沸器123内的塔底物过早沸腾。因此,流体速度、再沸器123内的热回流和回路111内保持的压力的组合用于抑制管壁上或蒸馏塔103内的沉积物形成和/或反应。

[0046] 如技术人员所理解的,所需的氯化烃将作为蒸气流132通过蒸馏塔103的蒸气出口109而离开蒸馏塔103。然后,蒸气流132可以按路径通过冷凝器136,导致所需的氯化烃138(例如,1,1,1,3-四氯丙烷)冷凝,其也可以称为冷凝物流138,同时允许较轻的材料(以及不可冷凝的材料)作为轻馏分流140离开。冷凝物流138的一部分可以通过分配器(未显示)按路径回到塔103,并进入顶部空间103C以回流到填充部。收集剩余的冷凝物138作为所需产物。取决于所需的纯化水平,可以在下游加工中完成冷凝物流138的进一步蒸馏和纯化。

[0047] 对于本领域技术人员而言不偏离本发明的范围和精神的各种修改和变化将变得显而易见。本发明不应该完全限于本文所阐述的说明性实施方式。



浆料冷却器位于浆料流动回路上的任意位置，或者作为浆料罐上的冷却夹套

图1

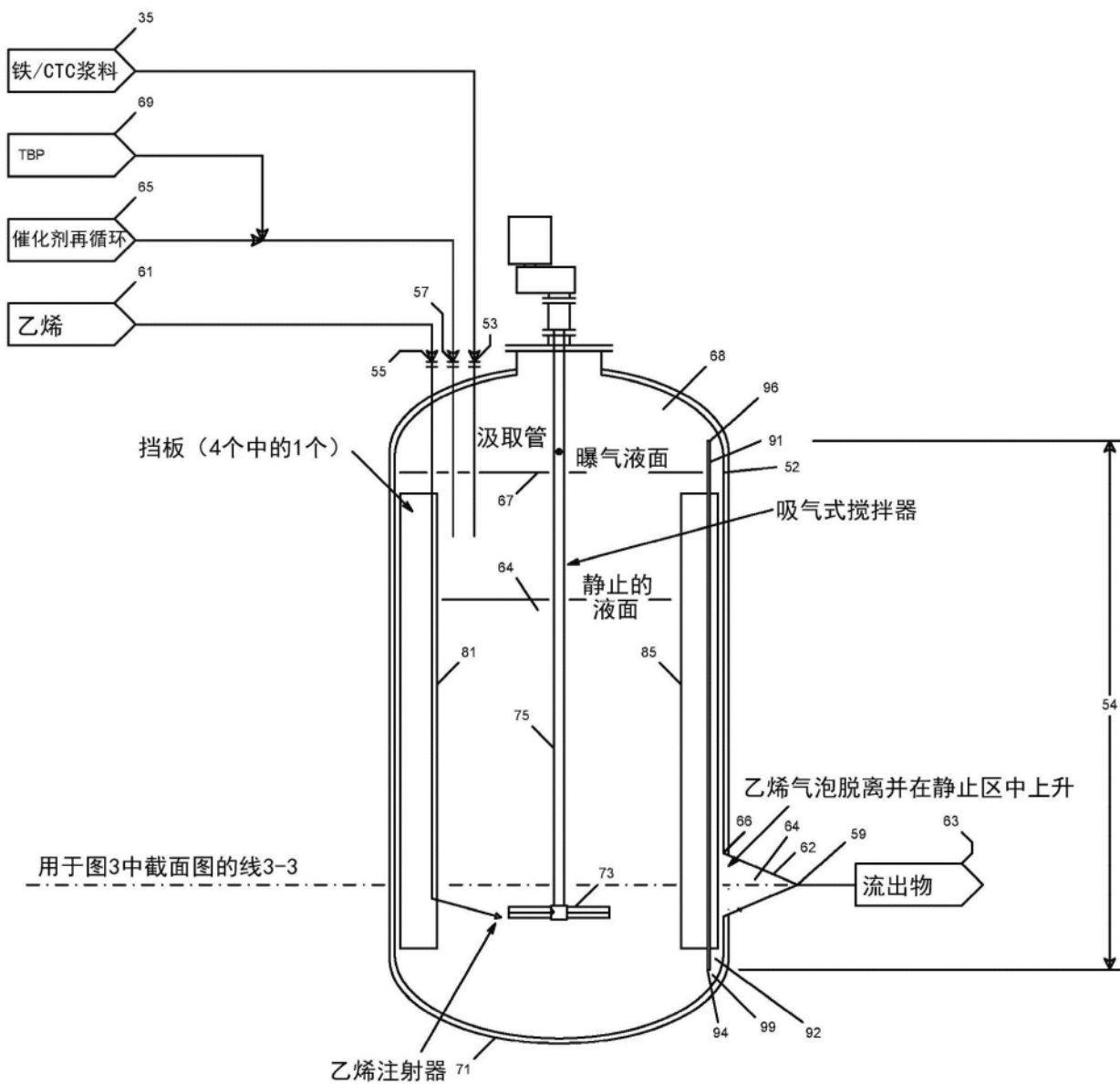


图2

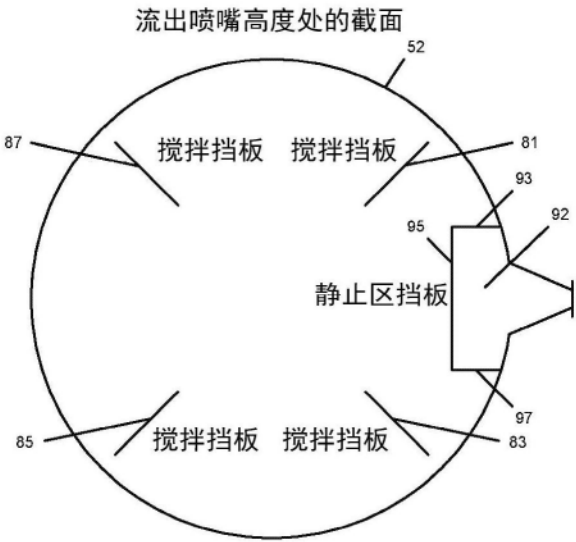


图3

系统 101

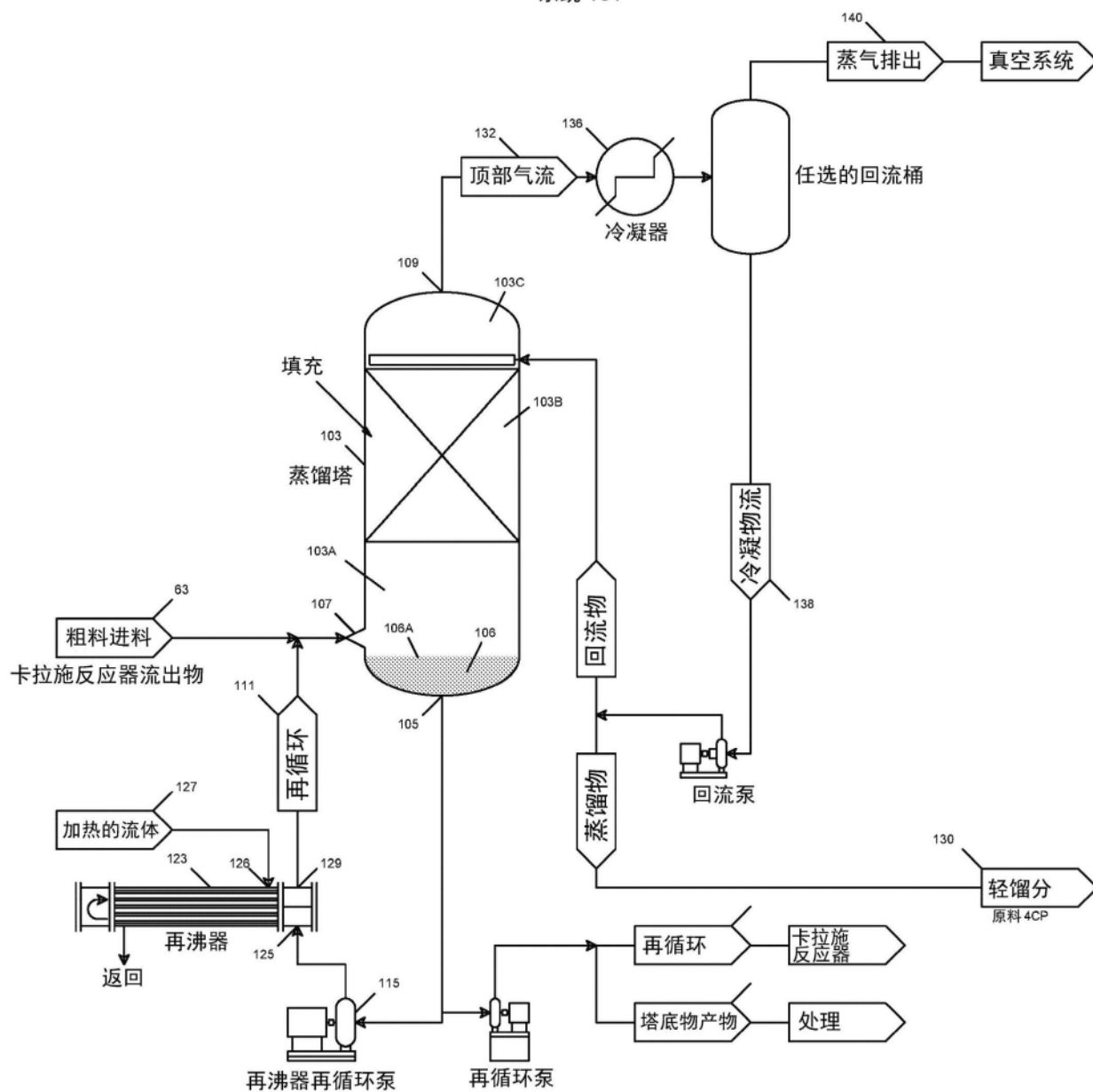


图4