



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105268459 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201410347462. 0

(22) 申请日 2014. 07. 21

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 刘昌呈 王春明 马爱增

(51) Int. Cl.

B01J 27/135(2006. 01)

C07C 5/333(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种含硫的低碳烷烃脱氢催化剂及其制备方法

(57) 摘要

一种含硫的低碳烷烃脱氢催化剂,包括氧化铝载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:铂族金属 0.1~2.0 质量%, IV A 族金属 0.1~2.0 质量%, I A 族金属 0.3~5.0 质量%, 卤素 0.1~5.0 质量%, 硫 0.01~2.0 质量%, 所述硫的前身物为氧化铝载体中的硫酸根。该催化剂用于低碳烷烃脱氢制烯烃,具有较高的活性和选择性,并且积炭速率低。

1. 一种含硫的低碳烷烃脱氢催化剂,包括氧化铝载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:

铂族金属	0.1~2.0 质量%,
IVA 族金属	0.1~2.0 质量%,
IA 族金属	0.3~5.0 质量%,
卤素	0.1~5.0 质量%,
硫	0.01~2.0 质量%,

所述硫的前身物为氧化铝载体中的硫酸根。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂具有如下的活性组分含量:

铂族金属	0.1~1.0 质量%,
IVA 族金属	0.1~1.0 质量%,
IA 族金属	0.5~3.0 质量%,
卤素	0.5~2.0 质量%,
硫	0.01~1.0 质量%。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于所述的铂族金属为铂,IV A 族金属为锡,IA 族金属为钾,卤素为氯。

4. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述载体中的硫酸根为用硫酸盐溶液通过浸渍法引入至氧化铝载体中。

5. 按照权利要求 4 所述的催化剂,其特征在于所述的硫酸盐为硫酸钾。

6. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的氧化铝载体为 θ -Al₂O₃。

7. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的氧化铝载体中直径为 2 ~ 10 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 4 ~ 15%、直径为 10 ~ 20 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 40 ~ 60%、直径为 20 ~ 50 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 1.0 ~ 5.0%、直径大于 50 纳米但不大于 10 微米的大孔的孔体积占总孔体积的 20 ~ 50%。

8. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的氧化铝载体的比表面积为 50 ~ 130m²/g,孔体积为 0.6 ~ 0.75 毫升/克。

9. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的低碳烷烃为丙烷、丁烷或戊烷。

10. 一种权利要求 1 所述低碳烷烃脱氢催化剂的制备方法,包括将含 IV A 族金属的氧化铝载体用含铂族金属的化合物和卤化氢的混合溶液浸渍,干燥,焙烧,然后用含 I A 族金属的硫酸盐溶液浸渍,干燥,焙烧、还原。

11. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于所述的含铂族金属的化合物为氯铂酸或氯铂酸铵,所述的卤化氢为氯化氢,所述的 IV A 族金属为锡。

12. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于所述 I A 族金属的硫酸盐为硫酸钾。

13. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于所述含 I A 族金属的硫酸盐溶液中还含有 I A 族金属的氢氧化物、硝酸盐或氯化物。

14. 按照权利要求 13 所述的方法,其特征在于 I A 族金属的氢氧化物、硝酸盐或氯化物分别为氢氧化钾、硝酸钾或氯化钾。

15. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于含IV A 族金属的氧化铝载体中的IV A 族金属在载体成型时引入或在载体成型后用浸渍法引入。

16. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于向氧化铝载体中引入IV A 族金属组分的化合物为溴化亚锡、氯化亚锡、四氯化锡、四氯化锡五水合物或四丁基锡。

17. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在于还原温度为 450 ~ 700℃,还原时间为 0.5 ~ 20 小时。

一种含硫的低碳烷烃脱氢催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法,具体地说,是一种含硫的低碳烷烃脱氢制烯烃的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国原油加工量的增大,炼油厂的催化裂化等工艺过程会副产大量的乙烷、丙烷、异丁烷等低碳烷烃。如何有效利用这些资源,将其转化为高附加值的低碳烯烃,对提高炼油厂的经济效益具有重要意义。

[0003] 丙烯是一种重要的基本有机化工原料,广泛应用于生产聚丙烯、丙酮、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸等多种化工产品;异丁烯是生产甲基叔丁基醚(MTBE)的主要原料;丁烯主要用于烷基化、迭合、异构化和二聚工艺合成有用的汽油组分及合成MTBE和ETBE汽油添加剂等燃料领域,并广泛应用于化学品领域。因此,低碳烷烃脱氢制烯烃是一条利用低碳烷烃生产相对应的烯烃的可行工艺路线。

[0004] 负载型铂基催化剂是低碳烷烃脱氢催化剂中的重要一类,通常以氧化铝为载体,通过添加其他组分进行改性,以提高催化剂的活性和选择性。由于低碳烷烃脱氢反应受热力学平衡限制,反应要在高温和低压的苛刻条件下进行。过高的反应温度会加剧裂解反应和深度脱氢,加快催化剂的积炭速率,使催化剂失活。因此开发高活性、高选择性和高稳定性的脱氢催化剂成为该技术的关键。

[0005] 为了提高催化剂的抗积炭能力,延长催化剂的使用寿命,除了载体的选择外,对催化剂进行硫化也是较好的措施之一。

[0006] CN101898138B公开了一种硫化型脱氢催化剂的制备方法,先制备含有La和Sn的氧化铝载体,然后浸渍负载脱氢活性组分,进行热处理后再进行水蒸气脱氯处理,引入含硫化合物并干燥,其含硫化合物以溶液形式引入,含硫化合物采用 K_2S 、 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 中的一种或几种。

[0007] CN102463152A公开了一种脱氢催化剂应用前的处理方法,所述催化剂为氧化铝载体上负载Pt、Sn、K或稀土金属,催化剂用含硫化剂的溶液浸渍,含硫化剂的溶液为无机聚合态硫化物溶液,单质硫溶于 K_2S 、 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 溶液中形成,硫化剂中单质硫的加入量为脱氢催化剂理论需硫量的20~90%。

[0008] CN102463148A公开了一种脱氢催化剂的硫化开工方法,用含硫化剂溶液浸渍脱氢催化剂后在水蒸汽存在下进行热处理,其所述硫化剂为单质硫,并用有机羧酸脂为溶剂,单质硫的加入量为脱氢催化剂理论需硫量的70%~150%。

[0009] CN102909012A公开了一种脱氢催化剂的活化方法,所述催化剂为在氧化铝载体上负载的Pt、Sn、K,使用前经一个预还原过程后,再恒温还原,还原后的催化剂使用含氢气、硫化氢和氮气的混合气体进行钝化,硫化氢、氢气和氮气的摩尔比例为1:9:(0~30)。

[0010] CN1069226C公开一种低碳烷烃脱氢催化剂的制备方法,采用分步浸渍的方法依次引入IV A族金属、Pt族金属、碱金属、卤族元素和硫元素。浸渍引入IV A元素和Pt族元素

后用水蒸气处理 1 ~ 8 小时。硫元素的引入采用 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液浸渍载体、再干燥。

[0011] 以上脱氢催化剂的硫化方法有两种,一种是采用含硫化氢的混合气体对催化剂进行硫化,另一种是用含 K_2S 、 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的溶液浸渍载体制得硫化催化剂。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种含硫的低碳烷烃脱氢催化剂及其制备方法,该催化剂用于低碳烷烃脱氢制烯烃,具有较高的活性和选择性,并且积炭速率低。

[0013] 本发明提供的含硫的低碳烷烃脱氢催化剂,包括氧化铝载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:

[0014]

铂族金属	0.1~2.0 质量%,
IVA 族金属	0.1~2.0 质量%,
IA 族金属	0.3~5.0 质量%,
卤素	0.1~5.0 质量%,
硫	0.01~2.0 质量%,

[0015] 所述硫的前身物为氧化铝载体中的硫酸根。

[0016] 本发明催化剂在氧化铝载体中引入铂族金属和 IV A 族金属后,以硫酸根的方式向载体中引入硫,同时引入 IA 族金属,经焙烧、还原后得到的催化剂的烯烃选择性和活性稳定性有所提高。

具体实施方式

[0017] 本发明催化剂中的硫通过硫酸根的方式引入载体,不仅制备过程简单,浸渍过程不产生刺激性气体且硫酸根的存在可改善还原后催化剂的烯烃选择性和活性稳定性,降低积炭速率。

[0018] 本发明所述催化剂优选具有如下的活性组分含量:

[0019]

铂族金属	0.1~1.0 质量%,
IVA 族金属	0.1~1.0 质量%,
IA 族金属	0.5~3.0 质量%,
卤素	0.5~2.0 质量%,
硫	0.01~1.0 质量%。

[0020] 本发明催化剂中,所述的铂族金属为钨、铈、钇、铂、铟、钪,优选铂,所述 IV A 族金属优选锡,IA 族金属优选钾,卤素优选氯。

[0021] 本发明催化剂中的硫元素是由引入载体的硫酸根转化而来,所述载体中的硫酸根是用硫酸盐溶液通过浸渍法引入至氧化铝载体中。所述的引入硫酸根的硫酸盐优选硫酸钾。

[0022] 本发明催化剂中,所述的氧化铝载体优选 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。氧化铝载体形状可为球形、颗粒状、片形、条形或三叶草形。对于在反应过程中使用移动床反应器、需进行催化剂连续再

生的,优选使用球形载体,以利于催化剂在反应和再生过程中的输送。上述球形氧化铝载体可通过油氨柱或热油柱滴球成型,条形或三叶草形载体可采用常规的挤出成型法制备。

[0023] 本发明中,所述 θ - Al_2O_3 可为一般的具有中孔分布的 θ - Al_2O_3 ,更适宜的为具有中孔和大孔分布的 θ - Al_2O_3 ,优选地,所述的氧化铝载体中直径为 2~10 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 4~15%、直径为 10~20 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 40~60%、直径为 20~50 纳米的孔的孔体积占总孔体积的 1.0~5.0%、直径大于 50 纳米但不大于 10 微米的大孔的孔体积占总孔体积的 20~50%。

[0024] 所述的氧化铝载体的比表面积优选 50~130 m^2/g 、更优选 90~130 m^2/g ,孔体积优选 0.6~0.75 毫升/克。

[0025] 本发明提供的低碳烷烃脱氢催化剂的制备方法,包括将含 IV A 族金属的氧化铝载体用含铂族金属的化合物和卤化氢的混合溶液浸渍,干燥,焙烧,然后用含 I A 族金属的硫酸盐溶液浸渍,干燥,焙烧、还原。

[0026] 上述方法中,含 IV A 族金属的氧化铝载体中的 IV A 族金属在载体成型时引入或在载体成型后用浸渍法引入。氧化铝载体的成型方法可为用铝溶胶滴球成型,也可将氧化铝挤条成型。所述的 IV A 族金属可加入滴球成形的铝溶胶中,也可通过浸渍的方法引入氧化铝中。

[0027] 制备铝溶胶的方法可以是将三氯化铝和氨水在 50~90 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应,然后过滤、水洗,向滤饼中加入酸溶液形成铝溶胶,也可直接向氢氧化铝粉中加入水制成浆液,再向浆液中加入酸制成铝溶胶。

[0028] 所述的胶溶剂优选硝酸或盐酸,其中也可加入有机酸,如乙酸或柠檬酸。

[0029] 在铝溶胶中加入含 IV A 族金属的化合物,再通过油氨柱或热油柱滴球成型,将湿球干燥、焙烧后即得球形氧化铝。

[0030] 若制备含有大孔的氧化铝,则需向溶胶中加入合适量的尿素、煤油、脂肪醇聚氧乙烯醚等添加物以调整氧化铝载体的孔结构,成型之后对它们进行干燥和煅烧。

[0031] 本发明方法中,所用的氧化铝载体优选 θ - Al_2O_3 。

[0032] 制备 θ - Al_2O_3 的方法是:先将成型后的小球在 450~650 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧制得 γ - Al_2O_3 ,再于 900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,焙烧时间优选 1~20 小时。

[0033] 若采用浸渍法引入 IV A 族金属,则先将焙烧制得的 γ -氧化铝于 900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,使氧化铝晶型转化为 θ 型,再用含 IV A 族金属的化合物溶液浸渍,然后再干燥、500~630 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧。

[0034] 上述方法中,向氧化铝载体中引入 IV A 族金属所用的含 IV A 族金属的化合物优选含锡化合物,如锡的氯化物、硝酸盐、醇盐或有机配合物,优选溴化亚锡、氯化亚锡、四氯化锡、四氯化锡五水合物、四丁基锡。

[0035] 向载体中引入铂族金属和卤素时,所用的含铂族金属的化合物优选氯铂酸或氯铂酸铵,所述的卤化氢优选氯化氢。

[0036] 所述铂族金属在载体中可均匀分布,也可形成核壳型结构。在配制的含铂化合物的浸渍液中,优选加入卤化氢或含氯有机酸或其混合物,以形成竞争吸附。所述含氯有机酸优选三氯乙酸。浸渍液中若加入三氯乙酸为竞争吸附剂,浸渍干燥后,最好在 180~230 $^{\circ}\text{C}$ 加热 0.5~10 小时,以使三氯乙酸从载体中脱附。

[0037] 本发明方法中,优选向载体中同时引入 I A 金属和硫酸根,优选的 I A 金属为钾。浸渍引入 I A 族金属的硫酸盐优选硫酸钾。所述含 I A 族金属的硫酸盐溶液中还含有 I A 族金属的氢氧化物、硝酸盐或氯化物。

[0038] 所述 I A 族金属的氢氧化物、硝酸盐或氯化物分别优选为氢氧化钾、硝酸钾或氯化钾。

[0039] 上述方法中,通过浸渍引入活性组分时,浸渍温度优选 20 ~ 70℃。浸渍时所用浸渍液与载体的液/固比优选 1.0 ~ 2.0mL/g,每次浸渍引入活性组分后,所得固体均需干燥、焙烧,干燥温度优选 100 ~ 300℃,焙烧温度优选 500 ~ 630℃。

[0040] 本发明催化剂在使用前需要还原,以将铂金属还原成相应的金属态,并且将载体中的部分硫酸根还原,在原位对催化剂活性组分进行硫化。用于还原的气体为氢气或其他还原性气体,也可采用氢气和惰性气体的混合气。还原温度为 450 ~ 700℃、优选 500 ~ 650℃,还原时间为 0.5 ~ 20 小时、优选 2 ~ 10h。还原可在催化剂装入反应器之前进行,也可在催化剂装入反应器之后在脱氢反应之前进行。

[0041] 本发明提供的催化剂适用于低碳烷脱氢制烯烃的反应。将低碳烷烃在氢气存在下与本发明所述的催化剂在 400 ~ 800℃、优选 550 ~ 650℃,压力 0.1 ~ 1.0MPa、优选 0.1 ~ 0.5MPa(绝压)的条件下反应。

[0042] 反应过程中,低碳烷烃与催化剂接触的适宜的质量空速为 0.1 ~ 20h⁻¹、更优选 0.5 ~ 10h⁻¹。上述脱氢反应也可选用水蒸气、氩、甲烷、乙烷、二氧化碳、氮气等作为稀释物料与低碳烷烃混合通入反应器,优选的稀释物料为氢气。选择氢气时,氢气与低碳烷烃的摩尔比优选 0.1 ~ 10:1、更优选 0.3 ~ 3:1。

[0043] 本发明所述的低碳烷烃为 C₃ ~ C₅ 的烷烃,如丙烷、丁烷或戊烷,所述的丁烷为正丁烷或异丁烷。

[0044] 下面通过实例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于此。

[0045] 实例 1

[0046] (1) 制备载体

[0047] 取 27g 铝片,加入 610 克浓度为 18 质量%的盐酸溶液,使铝片溶解,得到三氯化铝含量为 4 质量%的溶液。将三氯化铝溶液转入中和罐,加入 850 克浓度为 6 质量%的氨水,60℃混合均匀,pH 值为 7.5 ~ 8.5。生成的氢氧化铝经过滤、洗涤,在滤饼中加入 9mL 体积比为 1:1 的硝酸酸化得到溶胶。

[0048] 搅拌下向溶胶中加入 40mL 含 30 克脲的溶液和含 32 克的氯化亚锡的盐酸溶液,使溶液中的含 Sn 量为干基氧化铝的 0.32 质量%,搅拌 1 小时酸化。然后在搅拌下向酸化的溶胶中逐滴加入 30 克煤油和 3 克脂肪醇聚氧乙烯醚。将此溶胶滴入上层为油相、下层为氨水相的油氨柱内滴球成型。所述的油相为煤油,氨水相中氨水的浓度为 8 质量%。湿球在氨水相中固化 1 小时,取出用去离子水冲洗,60℃干燥 6 小时,120℃干燥 10 小时,650℃于空气流中进行一段焙烧 4 小时,升温至 1000℃进行二段焙烧 4 小时,制得含锡的 θ -Al₂O₃ 小球载体。载体的比表面积为 118m²/g,孔体积为 0.70mL/g,2 ~ 10nm 的孔体积占总孔体积的 13.1%,10 ~ 20nm 的孔体积占总孔体积的 50%,20 ~ 50nm 的孔体积占总孔体积的 1.8%,50nm ~ 10 μm 的孔体积占总孔体积的 35.1%。

[0049] (2) 制备催化剂

[0050] 取上述含锡的 θ - Al_2O_3 小球,用含氯铂酸和盐酸的浸渍液于 25℃浸渍 4 小时,浸渍液中含 0.30 质量%的铂、1.5 质量%的氯(均相对于干基氧化铝质量),液/固比为 1.8mL/g。浸渍后将固体于 120℃干燥 12 小时,500℃焙烧 4h。将焙烧后的固体用硫酸钾和氢氧化钾的混合溶液于 25℃浸渍 4 小时,溶液中含钾 1.0 质量%,含硫酸根 0.3 质量%(相对于干基氧化铝质量),液/固比为 1.4mL/g。浸渍后固体于 120℃干燥 12 小时,600℃焙烧 4h,再于 550℃用氢气还原 4 小时,得到催化剂 A。催化剂 A 中的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 1.0 质量%、氯含量为 0.96 质量%、硫含量为 0.026 质量%(均相对于干基氧化铝,下同)。

[0051] 实例 2

[0052] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是(2)步制备催化剂时,引入硫酸根和钾时所用的混合溶液中含硫酸根 0.9 质量%,并将氧化态催化剂于 600℃用氢气还原 2 小时,制得的催化剂 B 中的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 1.0 质量%、氯含量为 1.05 质量%、硫含量为 0.044 质量%。

[0053] 实例 3

[0054] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是(2)步中,先将焙烧后的含 Pt 催化剂用含钾 0.4 质量%(相对于干基氧化铝质量)的氢氧化钾溶液浸渍,干燥焙烧后再用含硫酸根 0.6 质量%的硫酸钾的溶液浸渍,干燥、焙烧,于 620℃用氢气还原 2 小时,制得的催化剂 C 中的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 0.9 质量%、氯含量为 1.02 质量%、硫含量为 0.033 质量%。

[0055] 实例 4

[0056] 取球形 γ - Al_2O_3 氧化铝载体(德国 Sasol 公司生产),将此 γ - Al_2O_3 于 1000℃的空气流中焙烧 4h,经(XRD)分析,制得的氧化铝为 θ - Al_2O_3 。

[0057] 取上述 θ - Al_2O_3 ,用含氯化亚锡的盐酸溶液于 25℃浸渍 4 小时,浸渍液中含有 0.30 质量%的锡(相对于干基氧化铝),液/固比为 1.8mL/g。浸渍后所得固体于 120℃干燥 12 小时,500℃焙烧 4h,制得含锡的 θ - Al_2O_3 载体。

[0058] 取上述含锡的 θ - Al_2O_3 载体,按实例 1(2)步的方法负载活性组分,还原后得到催化剂 D。催化剂 D 的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 1.0 质量%、氯含量为 0.96 质量%、硫含量为 0.024 质量%。

[0059] 对比例 1

[0060] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是在制备催化剂时,不引入硫酸根,而是用含钾 1.0 质量%(相对于干基氧化铝)的氢氧化钾溶液浸渍载体,制得的催化剂 E 中的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 1.0 质量%、氯含量为 1.02 质量%。

[0061] 对比例 2

[0062] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是在制备催化剂时,用硫化钾代替硫酸钾,制得的催化剂 F 中的铂含量为 0.30 质量%、锡含量为 0.30 质量%、钾含量为 1.0 质量%、氯含量为 1.02 质量%、硫含量为 0.022 质量%。

[0063] 实例 5 ~ 10

[0064] 在微反装置的反应器中,装入 6 毫升催化剂,以氢气和丙烷的混合气体为原料,在 620℃、0.21MPa(绝压)、丙烷进料质量空速为 3.5h⁻¹、氢气/丙烷的摩尔比为 0.5:1 的条件

下反应 50 小时,每隔 1 小时采样一次进行色谱分析。计算丙烷转化率和丙烯选择性,结果见表 1。

[0065] 由表 1 可知,本发明催化剂较之未负载硫的对比催化剂 E,具有较高的丙烷转化率和丙烯选择性。较之引入 S^2 而制得的含硫催化剂 F,具有较好的活性稳定性,反应 50 小时后,催化剂积炭量较低,具有优异的反应性能,并且本发明催化剂浸渍引硫时采用硫酸根,不产生硫化氢气体,而对比例 2 采用硫化钾溶液浸渍制备催化剂时,由于水解会产生刺激性的硫化氢气体,不利于安全和环保。

[0066] 表 1

[0067]

实例号	催化剂 编号	反应时间, 小时	丙烷转化率, 质量%	丙烯选择性, 质量%	催化剂总积炭 量, 质量%
5	A	5	33.5	95.5	2.74
		10	33.1	95.4	
		15	33.0	95.4	
		20	32.9	95.5	
		25	32.8	95.5	
		30	32.6	95.5	
		40	32.5	95.6	
		50	32.5	95.7	
6	B	5	33.5	95.8	2.65
		10	33.3	95.9	
		15	33.2	95.8	
		20	33.1	95.8	
		25	33.0	95.8	
		30	32.8	95.7	
		40	32.6	95.7	
		50	32.4	95.7	
7	C	5	33.7	95.5	2.83
		10	33.4	95.7	
		15	33.3	95.7	
		20	33.2	95.7	
		25	33.0	95.7	
		30	32.8	95.8	
		40	32.5	95.8	
		50	32.3	95.7	
8	D	5	33.6	95.4	2.80
		10	33.4	95.5	
		15	33.2	95.5	
		20	33.1	95.4	
		25	32.9	95.5	
		30	32.8	95.5	
		40	32.6	95.6	
		50	32.3	95.6	
9	E	5	33.4	94.8	3.51
		10	32.8	94.9	
		15	32.7	94.9	
		20	32.6	95.0	
		25	32.4	95.0	
		30	32.2	94.9	
		40	31.8	94.9	
		50	31.5	94.9	

[0068]

10	F	5	33.4	95.1	3.15
		10	33.1	95.0	
		15	32.9	95.0	
		20	32.7	95.1	
		25	32.6	95.2	
		30	32.4	95.1	
		40	32.1	95.1	
		50	31.8	94.0	