

己内酰胺生产发展的回顾与展望

范冰

(巴陵石油化工设计院, 湖南 岳阳 414007)

摘要: 分析探讨了化纤工业发展对己内酰胺工业发展的影响, 预测了未来市场需求的变化, 指出了其发展的制约因素、工艺技术研究开发的趋势, 评述了己内酰胺生产技术的发展历程。

关键词: 己内酰胺; 生产; 技术发展; 市场

中图分类号: TQ225.261

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2003)10-0008-05

Development review and preview of caprolactum production

FAN Bing

(Design Institute of Baling Petrochemical Co., Yueyang 414007, China)

Abstract: The influence of chemical fibre industry on caprolactum industry was analyzed and discussed, and the demand of future market was previewed. The constraint factors of its development and the trends of technological R&D were pointed out, with the review of development course of caprolactum production technologies.

Key words: caprolactum; production; technological development; market

己内酰胺生产自 1940 年工业化(德国 I. G. Fanben 公司)以来, 至今已有 60 多年的历史, 全球生产能力已达到约 420 万 t/a。我国从 20 世纪 60 年代开始工业化生产己内酰胺, 至今已形成了约 19.5 万 t/a 的生产能力, 今后试图扩充至 50 万 t/a。但与我国 20 世纪 70 年代工业化的涤纶及其单体原料的生产发展相比, 相形见绌。

在本世纪初, 新的化纤单体原料不断呈现, 己内酰胺工业生产工艺近 20 多年来并未取得实质性的改进, 在化纤产品的需求仍日益增长的环境下, 己内酰胺生产的发展将受到哪些制约, 己内酰胺生产技术的发展趋势, 己内酰胺产品未来需求的市场变化将是笔者在本文试图分析探讨的问题。

1 化纤工业的发展对己内酰胺的影响

1.1 从化纤工业的发展看己内酰胺生产发展^[1-3]

尼龙(本文仅指锦纶 6)是 20 世纪 40 年代最早工业化生产的合成纤维, 己内酰胺工业生产以煤焦油提取苯酚为原料制取环己酮, 以拉西法制取硫酸羟胺, 通过环己酮肟化和环己酮肟贝克曼重排生产己内酰胺(HSO 法)。随着尼龙市场需求的扩大, 以

煤焦油提取苯酚为原料已不能满足要求, 更多的生产厂商转向采取石油苯为原料, 经环己烷氧化生产环己酮。在 20 世纪 60 年代末以前, 此生产工艺一直占居主导位置, 其生产能力达到 20 万 t/a。

20 世纪 60 年代, 随着石油化工的发展, 涤纶及单体原料实现工业化生产, 并得到迅速扩充发展。由于涤纶及单体原料的生产成本、工艺的复杂程度远低于尼龙及己内酰胺的生产, 其生产发展开始受到涤纶及单体原料生产发展的挑战。60 年代初到 70 年代初, 己内酰胺生产能力由 20 万 t/a 扩充至 160 万 t/a, 尼龙占合成纤维的比重由 57.7% 下降至 37.8%, 而涤纶的比重由 17.4% 上升至 32.6%。从那时开始, 己内酰胺生产厂商开始考虑改进生产工艺, 降低生产成本, 以应对化纤产品日益增长的需求和涤纶产品迅速增长带来的压力。

HSO 法生产己内酰胺, 每吨产品要副产硫酸铵 4.5 t。历年的价格对比表明: 硫酸铵市场价与同期硫酸的价格相当, 而氨的价格是硫酸价格的 3.0~3.2 倍。副产 1 t 硫酸铵, 即使不计副产硫酸铵的固定成本、人力成本、动力成本, 仅仅就原料成本而言, 就要亏损 1 t 硫酸铵销售价的 50%。60 年代, 众多

的己内酰胺生产厂商已认识到这点。1961年,德国BASF公司开发了NO还原法生产己内酰胺,使每吨己内酰胺副产硫酸铵降低至2.25 t;日本东丽公司开发了光亚硝化法生产己内酰胺(PNC法),使环己酮肟的生产过程不副产硫酸铵,使每吨己内酰胺副产硫酸铵降低至1.8 t,但最终由于该工艺对环境影响较大而未能获得推广。在己内酰胺生产工艺研发改进形成热潮的这一时期,最重要的成果,应数荷兰DSM公司开发的HPO法己内酰胺生产工艺。1969年DSM在英国Nipro公司建成了5万吨级的HPO装置,每吨己内酰胺副产硫酸铵降低至1.8 t。HPO工艺将羟胺的合成过程与环己酮肟化过程结合起来,形成有机相和无机相2个独立的、又相互交融的循环系统,整个环己酮肟的生产过程所排放的废水、废气对环境的影响很小,原材料动力消耗、环己酮肟的质量都是其他工艺无法相比的。

70年代,随着合成纤维市场需求的扩大,涤纶、尼龙、腈纶三大合成纤维都得到迅速发展,合成纤维发展平均以每年13%的速度递增,成为化学纤维的主要组成部分。己内酰胺生产在60年代工艺技术研发改进和市场需求扩大的基础上,获得高速发展。到70年代末,己内酰胺生产能力已达到约300万t/a,平均每年以8.7%的速度递增。此时,DSM的HPO法单套装置能力达到7万t/a,BASF的NO法单套装置能力达到14万t/a,东丽的PNC法单套装置能力达到9万t/a,意大利SAIN公司开发了甲苯法,单套装置能力达到8万t/a。新建己内酰胺生产装置,大部分采用HPO法工艺。尽管由于尼龙市场需求扩大,促进了己内酰胺生产的快速发展,但在此期间涤纶及单体原料的发展速度更快。涤纶在合成纤维中的比重占到了44.4%,成为第一大合成纤维产品,而尼龙的比重下降至27.3%。

80年代,发达国家的涤纶及对苯二甲酸(PTA)原料的生产迅速发展,规模越来越大,成本日益降低。相比之下尼龙及己内酰胺的生产改进不大,成本降低甚微。己内酰胺生产发展的重心从发达国家转向亚洲发展中国家和地区。这一时期,BASF、DSM以及波兰POLIMEX公司在输出己内酰胺生产技术的同时,都对生产工艺进行了改进,改进的重点均放在环己酮的生产过程上,力图使己内酰胺生产的苯耗降低至900 kg/t左右。80年代末至90年代初,中国、印度、中国台湾、南朝鲜均引进NO法、HPO法技术建设了5万t/a规模以上的生产装置,己内酰胺的生产能力达到370万t/a,平均年增长约2.3%左

右。

90年代到本世纪初,涤纶的性能不断得到改进,在很多应用尼龙的传统领域,逐渐替代尼龙。己内酰胺工业生产技术几乎没有实质性的大改进,成本远高于PTA。尼龙及己内酰胺的生产发展受到极大的制约,发达国家己内酰胺生产能力普遍过剩。另一方面,由于中国经济的高速发展,对化学纤维的需求迅速增加。1980年我国的化纤产量45.03万t,1998年达到510万t,成为世界化纤生产第一大国。我国的己内酰胺已形成约19.5万t/a的生产能力,但仍不能满足需要,缺口约32万t/a,需要从国际市场寻找平衡。

在这样的市场背景下,己内酰胺生产厂商大体上从3个方面对己内酰胺生产的发展进行了探索。第一,试图改变己内酰胺生产的原料路线,用丁二烯、甲烷为原料替代苯,采用全新的工艺生产己内酰胺。1996年,Du Pont-BASF曾计划在我国海南建设15万t/a己内酰胺,并联产15万t/a己二胺的装置;DSM也曾计划2000年在马来西亚建设10万t/a的己内酰胺。但最终因技术、经济上的竞争性并不强而搁浅。第二,研发新工艺、改进现有工艺,降低成本。如无副产硫酸铵的环己酮肟重排工艺的研发,以氨肟工艺取代HSO生产环己酮肟的研发等。第三,开发新的尼龙替代产品。如Du Pont公司,正在减少直至停止在聚酰胺系列产品的研发投入,加大投入研发聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)产品。可以预计在21世纪初,己内酰胺生产的发展将通过新工艺研发,现有工艺的改进,以更低的成本与新型纤维产品及单体原料竞争,求得有限的发展空间。

1.2 新型纤维的发展将制约己内酰胺生产的发展^[4-6]

90年代中后期随着化纤市场需求的变化,以及对环境、资源的保护利用日益受到重视,研发出较多的新型纤维产品,如超细复合纤维、功能性、智能型纤维、绿色纤维、新型聚酯纤维等。其中最引人注目的是由PTA与1,3-丙二醇(PDO)缩聚而成的新型聚酯纤维PTT。虽然在1941年研究PET时,就成功地在实验室合成了PTT,但由于PDO的工业化生产比较难,直到90年代末PDO工业化才取得突破,才使PTT工业化生产得到迅速发展,并将成为21世纪人们所期待的大型纤维。

PTT的研发一开始,就以替代尼龙为市场目标。PTT不是以某项指标上的特别表现为价值,而是以其优良的综合性能指标,以及部分指标合适的改良

值为特色。它具有优异的回弹性(拉伸 20% 时弹性恢复可达到 100%)、易染性(可在常压沸水中,采用在无载体分散染料连续染色,而尼龙需用酸性染料)、抗污性和抗静电性(优于尼龙)、低吸水性、良好的色牢度(抗紫外、臭氧、氮氧化物)、蓬松性(优于尼龙),可制作 BCF 纱、复合纤维、地毯、弹力织物、非织造布,适合衣着及产业用多种潜在用途。

目前聚酯装置单系列生产能力已达到 600~900 t/d 的水平,而尼龙一般在 200 t/d 上下。PTT 将借助聚酯的生产技术、织造加工技术、市场运营体系,迅速发展,形成规模。从研发阶段到规模生产,其成本下降的空间比尼龙及单体原料成本下降空间大。尽管由于目前 PTT 的成本处于研发阶段而略高于尼龙,但未来其工业规模的成本将介于涤纶与尼龙之间。

PTT 工业化的难点主要在于单体原料 1,3-丙二醇(PDO)的工业化。目前最具有竞争力的方法是 Shell 公司的环氧乙烷法(在催化剂作用下与 CO、H₂ 羰基化)和 Du Pont 的生物发酵法。德国 Zimmer 和 Shell 公司合作,在加拿大建造第一套工业化 PTT 装置,能力为 9.5 万 t/a。预计其生产成本可与聚酰胺相竞争。Du Pont 与 Tate & Lyle 公司(英国)、Genencer 公司(美国)合作,投产了从谷物中生产 PDO 的中型装置。预计从谷物中通过生物发酵法制造 PTT 的总费用比用石化路线低 25%。Du Pont 计划建造 4.5 万 t/a 的生物发酵法 PDO 装置。21 世纪,纺织材料的发展趋势是回归自然、适应环境,利用生物技术发展纤维将成为一种趋势。

无论是 PTT 的性能价格比,还是单体 PDO 的生产过程,与尼龙及单体己内酰胺相比都具有很强的竞争力,对环境、资源的保护利用方面也要优越得多。Shell 公司曾预计,到 2010 年 PTT 的需求量将达到 100 万 t/a。毫无疑问,己内酰胺生产的未来发展将面临 PTT 工业化所带来的压力。

2 市场预测

世界己内酰胺的消费量 2000 年达到 370 万 t/a,2002 年达到 392.5 万 t/a。预计到 2006 年己内酰胺的消费量仍可以 2.5%~3.0% 的速度增长。由于增长需求最大的地区是亚洲,因此新增的生产能力主要是通过新建装置。在美洲、欧洲和日本,生产能力仅有缓慢增长,新增能力主要通过现有装置的改造,消除瓶颈。

我国 2002 年尼龙(包括尼龙 6 和尼龙 66)纤维

产量为 47.49 万 t,己内酰胺进口量为 32.055 万 t。2003 年己内酰胺生产能力约为 19.5 万 t/a,因此国内市场上己内酰胺产品仍有一定量的缺口。

2000 年我国人均化纤消费量为 5.37 kg,2020 年可达 8~10 kg。按照 2002 年尼龙约占化纤总量的 4.8% 推算,到 2020 年我国尼龙需求量可望达到约 85 万 t。按照目前尼龙 6 所占尼龙纤维的比例估计,到 2020 年己内酰胺产品的需求可望达到 55~65 万 t。

这是一个非常乐观的预测,但这一预测忽略了以下 3 个方面难以量化的因素:

第一,尼龙在化纤中的比例近年来均呈逐年下降的趋势,2001 年为 5.5%,2002 年降为 4.8%。尽管尼龙的消费量在增长,但远比涤纶增长得缓慢。

第二,入世以后,国内市场与国际市场逐渐接轨,国际市场上己内酰胺多年来处于供大于求的状态,发达国家己内酰胺装置改造扩充的生产能力也大多瞄准中国市场。2002 年,我国进口己内酰胺 320 550 t,平均价格约接近 1 000 美元/t,进口的己内酰胺在成本价格上比国内市场的产品竞争力更强。我国 90 年代建成投产的 3 套己内酰胺装置虽经多次扩能改造,成本有所降低,若不考虑债务的转移,实际上都处于负债亏损经营的困境。

第三,未考虑新型纤维 PTT 的工业化对己内酰胺市场带来的冲击。按 9.5 万 t/a PDO 能力配套的 PTT 工业装置计算,其成本预计为 1 065 美元/t,接近国际市场上己内酰胺的价格。

面对这样的市场预测和市场环境,己内酰胺生产的发展将更多的依靠现有装置的技术更新、扩能改造、降低成本、增强竞争力,取得未来发展的有限空间。

3 影响生产发展的技术因素

3.1 环己酮肟及重排新工艺的研发^[7-10]

3.1.1 氨肟工艺

80 年代后期,意大利 Montedipe 公司首先开发出氨、过氧化氢与环己酮在粉末钛硅催化体系作用下,直接肟化生产环己酮肟的氨肟工艺。Montedipe 公司开发这一新工艺的一个主要目的是替代高副产硫酸铵生产环己酮肟的 HSO 和 SNIA 甲苯法工艺。美国斯坦福研究所(SRI)按照 14 万 t/a 规模,用氨肟工艺替代苯酚 + HPO、环己烷氧化 + HPO、环己烷氧化 + HSO 3 种情况进行了研究比较。研究的结果是用氨肟工艺替代 HSO 在经济上具有较强的竞争力,

而替代 HPO 没有竞争性。

这一结论可以从两方面的分析获得支撑:

(1) 氨肟工艺的初始原材料为乙基蒽醌、重芳烃溶剂、氢气、空气、液氨、环己酮、叔丁醇和甲苯溶剂,中间产品过氧化氢并未经过净化处理,过氧化氢中含有较多的有机碳、铁、锌、铝、锡等金属离子;在工艺过程中,钛硅催化剂分散于有机相中,需要有双溶剂萃取。而 HPO 的初始原材料为液氨、氢气、空气、环己酮和甲苯,整个装置是一个完整的闭合循环系统。环己酮肟是一个质量要求非常精细的中间产品,直接影响到己内酰胺产品质量。从原材料的控制和装置操作运行控制对环己酮肟的质量保证角度来看,氨肟工艺至少在相当长的一段时间内无法替代 HPO。但氨肟工艺在产品质量方面有可能接近于 HSO。更重要的是替代 HSO 后,每吨己内酰胺可减少副产硫酸铵 2 250 ~ 2 500 t,使成本降低。

(2) 同等规模的氨肟工艺(包括过氧化氢装置)与 HPO 工艺的建设投资,如果不计前期开发而形成的软件费用,就其硬件费用而言几乎相当。

60 年代后期开发出来的 HPO 工艺,在 70 年代得到迅速发展。氨肟工艺从 80 年代开发至今近 20 年,并未能像 HPO 那样得到迅速推广,在技术层面上来看,就是基于以上的原因。

3.1.1.2 EniChem/Sumitomo 工艺

90 年代末,意大利 EniChem 与日本 Sumitomo 合作研发,采用氨肟工艺生产环己酮肟,采用气相重排工艺生产己内酰胺,试图开发出一条无副产硫酸铵的 EniChem/Sumitomo 生产工艺,并计划建设 5 ~ 6 万 t/a 的装置。气相重排是在 350℃,固体酸催化剂(专用高硅沸石)作用下,于流化床反应器中使环己酮肟分子重排生成己内酰胺。气相重排可以弥补氨肟工艺在环己酮肟质量上的不足,同时无副产硫酸铵。但由于在高温下环己酮肟和己内酰胺都会发生热分解,因此气相重排过程己内酰胺的收率比传统重排工艺甚少低 5 个百分点。这是该工艺需要为无副产硫酸铵而付出的代价。但从整体上看己内酰胺的成本仍可望降低。

3.1.1.3 HPO + 脱瓶颈

近年来 DSM 公司对 HPO 工艺进行了研究改进。在 HPO 装置生产环己酮肟的过程中主要是改进催化剂,优化操作条件;装置改进的重点移向了重排工艺。DSM 试图在重排过程中控制副产物为硫酸氢铵,而不是硫酸铵。硫酸氢铵再通过热分解成 N₂、SO₂,SO₂ 送入配套的制酸设施,生成烟酸返回重

排系统,使硫在重排系统中循环,从而不副产硫酸铵。该工艺有部分的氨分解成 N₂,但与副产硫酸铵的工艺相比,氨耗量降低 50% 以下,因而使己内酰胺的成本降低。HPO + 脱瓶颈工艺的实施情况和效果不久可望得到证实。

环己酮肟及重排新工艺的研发,都集中在一个焦点,朝着一个目标,那就是消除副产硫酸铵,形成无副产硫酸铵的新工艺。

3.2 环己酮生产工艺的研发改进^[11-15]

在整个己内酰胺生产装置中,环己酮装置(包括必配的废碱处理装置)的投资、成本在己内酰胺装置总投资、总成本中的比重均远超过 50%,因此环己酮生产工艺的改进、成本降低是降低己内酰胺产品成本的关键。环己酮生产工艺多年来虽有改进,但并没有实质性的进展。近年来,有一些开发研究值得引起关注。

3.2.1 环己烷氧化的研发改进

这一类的研发改进大体上都集中于催化体系上。如仿生催化氧化、以过氧化氢为氧源的钛硅分子筛催化氧化、BASF 公司的金属催化氧化等。这些研发都围绕着提高收率、改善操作条件展开。由于环己烷氧化沿用自由基反应的机理没有改变,环己烷氧化排放废碱问题、深度氧化副产物较多的问题,难有实质性的进展。在这些研发中,金属催化氧化更易于在工业生产中获得推广。

3.2.2 环己烯水合工艺

80 年代,日本旭化成开发了苯部分加氢生成环己烯,环己烯水合制备环己醇工艺。该工艺主要用于生产尼龙 66 单体原料己二酸,目前已形成了 10 万 t/a 的装置能力。该工艺氢耗低、副产环己烷、废物排放少、操作条件较温和,但环己醇的收率略低于环己烷氧化工艺中的环己酮收率、加氢催化剂价格昂贵、易于失活。将环己烯水合工艺移植到环己酮生产中,还需要与传统的环己醇脱氢工艺搭配,因此,环己酮的收率将大大低于环己烷氧化工艺。尽管目前尚无移植环己烯水合工艺生产环己酮的先例,但这样的移植的确能够解决环己烷氧化排放废碱、副产物较多的问题。

3.2.3 过氧化氢氧化苯制苯酚的研发

近年来,过氧化氢催化氧化苯制备苯酚的研究是最值得引人关注的。这一过程突出的特点是副产物为水,无污染,路线短。Tanev 等采用含钛大孔分子筛催化剂,苯的转化率达到 68%,选择性达到 98%。Karakhanov 等采用大分子配位体与铁离子络

合,可溶于水的相转移催化剂,苯酚的收率达到 69%,选择性达到 90%。

苯酚是制备环己酮最好的中间品。目前 90% 以上的苯酚都是通过异丙苯法生产的,因此用苯酚作为己内酰胺的原料受到苯酚与丙酮市场消费平衡的制约。美国历年来苯酚与丙酮的产量和消费量之比均保持在 0.62 的平衡位,因此美国是用苯酚作为己内酰胺原料最多的国家。苯酚在钨催化剂作用下,一步加氢转化为环己酮具有消耗低、质量好、流程短、生产安全的特点。

毫无疑问,过氧化氢催化氧化苯制备苯酚与传统的苯酚一步法制备环己酮工艺结合,将是改变经苯加氢制环己烷、环己烷氧化制环己酮诸多弊病的最佳途径。

己内酰胺生产技术的发展呈螺旋式上升,既不重复,又极其相似。60 年代末,从环己酮肟无副产硫酸铵工艺(HPO)的研发,到 80 年代初环己酮生产工艺降低苯耗的改进,极大地推动着己内酰胺生产的发展。可以预计在本世纪初,以环己酮肟重排无副产硫酸铵工艺的研发为开端,到环己酮生产工艺的实质性改变,将会为己内酰胺未来的发展赢得空间。

21 世纪初,新一轮己内酰胺生产工艺的研发改进正在展开,新型纤维 PTT 工业化进展迅速,我国己

内酰胺产品呈现出发展空间。由于多种原因,我国己内酰胺产品竞争力不强,己内酰胺生产面临脱困和发展的双重压力。因此己内酰胺生产工艺的研发及改进的投向决策、新建装置的投入决策,应站在更高的战略层面,加以审势。只有增强己内酰胺产品的竞争力,才能在未来的发展中赢得生存空间。

参考文献

- [1] 范冰.[J].石油化工,1994,23(10):679-886.
- [2] 金离尘.[J].化纤信息,2002,(43):8-9.
- [3] 王松林.[J].化纤信息,2003,(1):12.
- [4] 倪福夏,陈佩兰.[J].合成纤维,2002,31(1):3-6.
- [5] 刘玉莉,钱以宏.[J].合成纤维,2002,31(3):14-17.
- [6] 钱以宏.[J].化纤信息,2002,(12):9-10.
- [7] 毛东森,等.[J].化工进展,2000,(3):25-29.
- [8] Curtin T, et al.[J].J Catal,1993,142:172-181.
- [9] 胡长诚.[J].无机盐工业,2002,(3):22-25.
- [10] 陈群来.[J].无机盐工业,2002,(5):15-18.
- [11] Xie Songhai, Qiao Minghua.[J].Applied Catalysis A: General, 1999, 176:129-134.
- [12] Goves J T, Nemo T E.[J].J Am Chem Soc,1979,101:1032.
- [13] Parvulescu V I, Dumitriu D, Ponelet G.[J].J Mol Catal A, 1999, 140: 91.
- [14] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J.[J].Naturer, 1994, 368: 321-323.
- [15] Karakhanov E A, Yu F T, Martynova S A, et al.[J].Catal Today, 1998, 44(1-4):189-198. ■
- [16] Gross R A, Kalra B.[J].Science,2002,297:803-810.
- [17] Jensen K F.[J].Chemical Engineering Science,2001,56(2):293-303.
- [18] Chovan T, Guttman A.[J].Trends in Biotechnology, 2002, 20(3): 116122.
- [19] Joseph L H.[J].Chem Eng J,2002,88:187-200.
- [20] Stankiewicz A.[J].Chem Eng Proc,2003,42:137-144.
- [21] Andrzej Stankiewicz.[J].Chem Eng Sci,2001,56:359-364.
- [22] Baten J M, Krishna R.[J].Chem Eng J,2000,77:143.
- [23] Amara N, Ratsimba B, Wilhelm A M.[J].Ultrasonics sonochemistry, 2001, 8:265-27.
- [24] Stankiewicz A I.[J].Chem Eng Prog,2000,(1):22-34.
- [25] Spear Mike.[J].Process Eng,2000,(11):24-25.
- [26] Poliakov M, Fitzpatrick J M, Farren TR.[J].Science, 2002, 297 (5582):807-810.
- [27] Laskshminarayannan S, Takada H.[J].Chem Eng J,2001,56:3327-3340. ■
- [28] Kerrola K.[J].Food Rev Int,1995,11:547-573.
- [29] Lang Q Y, Wai C M.[J].Talanta,2001,53(4):771-782.
- [30] Dean J R, Xiong G H.[J].Analytical chemistry,2000,19(9):553-564.
- [31] Scott K. Industry Membrane Separation Technology[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- [32] Peterson R.[J].J Memb Sci,1993,83:81-89.
- [33] Reis R V, Zydney A.[J].Biotechnology,2001,12:208-211.
- [34] Pandey P.[J].Progress in Polymer Science,2001,26(6):853-893.
- [35] Ginkin V P, Folomeev V I, Lukhanova T M, et al.[J].Journal of Crystal Growth,2002,236:551-556.
- [36] Matson D M, Fulton J L.[J].Ind Eng Chem Res,1987,26:2298-2306.
- [37] Navia M A, Clair N L. Cross-linked enzyme crystals[P]. US 5618710, 1997-04-08.

(上接第 7 页)