



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110683559 A

(43)申请公布日 2020.01.14

(21)申请号 201910778776.9

(22)申请日 2019.08.22

(71)申请人 上海工程技术大学

地址 201620 上海市松江区龙腾路333号

(72)发明人 张延风 邱恒娥 张野 徐宁

孔琳 王明全

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 陈亮

(51) Int. Cl.

C01B 39/48(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

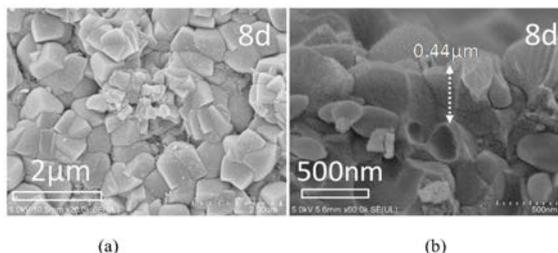
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法

(57)摘要

本发明涉及一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法:1)制备全硅CHA分子筛晶种,球磨后得到纳米级全硅CHA晶种;2)将纳米级全硅CHA晶种均匀涂覆到多孔载体管上;3)配制SSZ-13分子筛膜合成母液;4)将步骤2)得到的多孔载体管和步骤3)所得母液置于同一晶化釜中;5)将晶化釜置于烘箱中水热合成6~12天,合成温度为60~120℃;合成结束后,得到的膜管经洗涤、干燥处理;6)高温焙烧脱除模板剂,得到活化的SSZ-13分子筛膜。本发明在低温下合成超薄SSZ-13分子筛膜,极大的降低了合成温度,在常压下合成SSZ-13分子筛膜,避免了高压晶化釜的使用,同时降低了SSZ-13分子筛膜的厚度至400~700纳米,从而大幅降低了传质阻力,提高了渗透率。此法也可适用于其它分子筛膜的合成。



1. 一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,该方法包括:

1) 制备全硅CHA分子筛晶种,球磨后得到纳米级全硅CHA晶种;

2) 将纳米级全硅CHA晶种均匀涂覆到多孔载体管上;

3) 配制SSZ-13分子筛膜合成母液;

4) 将步骤2)得到的多孔载体管和步骤3)所得母液置于同一晶化釜中;

5) 将晶化釜置于烘箱中水热合成4~16天,合成温度为60~120℃;合成结束后,得到的膜管经洗涤、干燥处理;

6) 高温焙烧脱除模板剂,得到活化的SSZ-13分子筛膜。

2. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步骤

1) 采用以下步骤:将硅源、三甲基氢氧化金刚烷铵和水混合,搅拌后加入氢氟酸,搅拌30分钟,得到晶种反应液,在120~230℃下水热晶化2~72小时,得到全硅CHA分子筛,经球磨后得到纳米级全硅CHA晶种。

3. 根据权利要求2所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步骤

1) 中制备全硅CHA分子筛晶种的反应液的摩尔配比为:1.0SiO₂:0.5HF:0.5三甲基氢氧化金刚烷铵:3H₂O。

4. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步骤

2) 中,所述多孔载体管的形状包括单通道管状、多通道管状、平板状或中空纤维管状,材质包括陶瓷、不锈钢、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、碳化硅或氮化硅,孔径为2~2000纳米。

5. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步骤

2) 中,纳米级全硅CHA晶种的涂覆方法包括刷涂、浸涂、喷涂或旋涂;采用浸涂时,纳米级全硅CHA晶种的浓度为0.01~1wt%。

6. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步骤

3) 采用以下步骤:将氢氧化钠,三甲基氢氧化金刚烷铵和水混合,加入硅源,搅拌2小时,然后加入铝源,搅拌2小时,得到SSZ-13分子筛膜合成母液。

7. 根据权利要求6所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,所述

SSZ-13分子筛膜合成母液的摩尔配比为:0.0~0.2Na₂O:1SiO₂:0.0~0.1Al₂O₃:0.1~2.0TMAdaOH:5~200H₂O。

8. 根据权利要求6所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,所述

铝源包括异丙醇铝、氢氧化铝、单质铝、铝盐、氧化铝或水合氧化铝;所述硅源包括硅溶胶、硅酸酯、硅气溶胶或硅酸钠。

9. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,晶化

釜置于高温烘箱中水热合成6~12天,烘箱温度为80~100℃。

10. 根据权利要求1所述的一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,其特征在于,步

骤6) 中,焙烧温度370~700℃,焙烧时间2~8小时。

一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分子筛膜的合成工艺,尤其是涉及一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法。

背景技术

[0002] 无机分子筛膜是在多孔载体上制备一层连续、致密、均匀分子筛而得到。由于无机分子筛膜具有孔径均一、耐高温、抗化学溶剂及可进行离子交换等优点,因此在膜催化反应、气体分离、液体渗透汽化分离及环境保护等领域有巨大的应用潜力。例如,在CO₂脱除领域,由于膜分离装置具有能耗低、连续性操作、设备投资低、体积小、易维护等优点,因此非常适合高CO₂含量的苛刻分离环境。

[0003] 目前,在多孔载体上制备无机分子筛膜的方法主要有:原位水热合成法、二次合成法及干凝胶法等。原位水热合成法是将多孔载体直接放入合成母液中,在水热条件下,使分子筛在载体表面生长成膜。该方法操作简单,但是膜的质量受多种因素影响,需反复晶化合成,使得分子筛膜比较厚。二次合成法是将多孔载体预涂晶种,再置于合成母液中原位水热晶化成膜。该方法是对原位水热合成法的改进。申请号为200580008446.8的中国发明专利申请披露了一种高选择性支撑式SAPO薄膜,通过使多孔薄膜支撑物的至少一个表面与老化合成凝胶接触,制备出高选择性支撑式SAPO薄膜。申请号为200810050714.8的中国发明专利申请披露了一种选择性分离甲烷气的SAPO-34分子筛膜的制备方法,采用晶种诱导二次合成的方法合成出分离甲烷气的SAPO-34分子筛膜。

[0004] 传统的原位水热合成法通常需要较高的合成温度,如SSZ-13分子筛膜的合成温度通常在160~200摄氏度之间,有较高的自生压力,需要使用高压晶化釜。合成得到的分子筛膜较厚,通常为~5微米左右,相应的渗透率较低,造成膜管的单价过高,不利于规模应用。工业界迫切需要一种廉价的方法来制备具有高渗透率的分子筛膜。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,通过在低温下合成SSZ-13分子筛膜,利用低温下有利于成核且晶体生长速率极慢的特点,制备得到了超薄的SSZ-13分子筛膜(厚度至500纳米),从而大幅降低了传质阻力,提高了渗透率。合成温度降低至~100摄氏度,可以在常压下合成SSZ-13分子筛膜,避免了高压晶化釜的使用,降低了设备投资,该方法包括:

[0008] 1) 制备全硅CHA分子筛晶种,球磨后得到纳米级全硅CHA晶种;

[0009] 2) 将纳米级全硅CHA晶种均匀涂覆到多孔载体管上;

[0010] 3) 配制SSZ-13分子筛膜合成母液;

- [0011] 4) 将步骤2)得到的多孔载体管和步骤3)所得母液置于同一晶化釜中;
- [0012] 5) 将晶化釜置于烘箱中水热合成4~16天,合成温度为60~120℃;合成结束后,得到的膜管经洗涤、干燥处理;
- [0013] 6) 高温焙烧脱除模板剂,得到活化的SSZ-13分子筛膜。
- [0014] 步骤1)采用以下步骤:将硅源、三甲基氢氧化金刚烷铵和水混合,搅拌2小时候加入氢氟酸,搅拌30分钟,得到晶种反应液,在120~230℃下水热晶化2~72小时,得到全硅CHA分子筛,经球磨后得到纳米级全硅CHA晶种。
- [0015] 进一步的,制备全硅CHA分子筛晶种的反应液的摩尔配比为:1.0SiO₂:0.5HF:0.5TMAdaOH:3H₂O(TMAdaOH:三甲基氢氧化金刚烷铵)。
- [0016] 进一步的,步骤2)中,所述多孔载体管的形状包括单通道管状、多通道管状、平板状或中空纤维管状,材质包括陶瓷、不锈钢、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、碳化硅或氮化硅,孔径为2~2000纳米。
- [0017] 进一步的,步骤2)中,纳米级全硅CHA晶种的涂覆方法包括刷涂、浸涂、喷涂或旋涂。
- [0018] 更加进一步的,采用浸涂时,纳米级全硅CHA晶种的浓度为0.01~1wt%。
- [0019] 步骤3)采用以下步骤:将氢氧化钠,三甲基氢氧化金刚烷铵(有机模板剂,TMAdaOH)和水混合,加入硅源,搅拌2小时,然后加入铝源,搅拌2小时,得到SSZ-13分子筛膜合成母液。
- [0020] 进一步的,所述SSZ-13分子筛膜合成母液的摩尔配比为:0.0~0.2Na₂O:1SiO₂:0.0~0.1Al₂O₃:0.1~2.0TMAdaOH:5~200H₂O。
- [0021] 进一步的,所述铝源包括异丙醇铝、氢氧化铝、单质铝、铝盐、氧化铝或水合氧化铝;所述硅源包括硅溶胶、硅酸酯、硅气溶胶或硅酸钠。
- [0022] 进一步的,步骤4)中,合成母液置于烘箱中加热10~120分钟,以使晶化釜内部达到合成温度。
- [0023] 进一步的,晶化釜置于高温烘箱中水热合成6~12天,烘箱温度为80~120摄氏度。
- [0024] 进一步的,步骤6)中,焙烧温度370~700℃,焙烧时间2~8小时。
- [0025] 分子筛粉体的合成通常是在较高的温度下进行的(通常超过100摄氏度,不同类型的分子筛合成温度有很大差别),因为高温下反应速率快,对于大规模生产是有利的。但分子筛的合成可以在较宽的温度下实现。分子筛膜的传统合成与分子筛粉体的一致,也是采用较高的合成温度。本申请通过延长合成时间,采用低温制备得到小的分子筛晶体和超薄的膜。
- [0026] 与现有技术相比,本发明在低温下合成SSZ-13分子筛膜,利用低温下有利于成核且晶体生长速率极慢的特点,制备得到了超薄的SSZ-13分子筛膜(厚度至500 纳米),从而大幅降低了传质阻力,提高了渗透率。合成温度降低至~100摄氏度,可以在常压下合成SSZ-13分子筛膜,避免了高压晶化釜的使用,降低了设备投资。

附图说明

- [0027] 图1是本发明实施例1制备的SSZ-13分子筛膜的表面和剖面的SEM(扫描电子显微镜)照片。其中,(a)图为膜表面的SEM照片;(b)图为膜剖面的SEM照片。

[0028] 图2是本发明实施例2制备的SSZ-13分子筛膜的表面和剖面的SEM照片。其中,(a)图为膜表面的SEM照片;(b)图为膜剖面的SEM照片。

[0029] 图3是本发明实施例3制备的SSZ-13分子筛膜的表面和剖面的SEM照片。其中,(a)图为膜表面的SEM照片;(b)图为膜剖面的SEM照片。

[0030] 图4是本发明实施例4制备的SSZ-13分子筛膜的表面和剖面的SEM照片。其中,(a)图为膜表面的SEM照片;(b)图为膜剖面的SEM照片。

[0031] 图5是本发明实施例5制备的SSZ-13分子筛膜的表面和剖面的SEM照片。其中,(a)图为膜表面的SEM照片;(b)图为膜剖面的SEM照片。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0033] 一种超薄SSZ-13分子筛膜的绿色合成方法,通过在低温下合成SSZ-13分子筛膜,利用低温下有利于成核且晶体生长速率极慢的特点,制备得到了超薄的SSZ-13分子筛膜(厚度至500纳米),从而大幅降低了传质阻力,提高了渗透率。合成温度降低至 ~ 100 摄氏度,可以在常压下合成SSZ-13分子筛膜,避免了高压晶化釜的使用,降低了设备投资,该方法包括:

[0034] 1) 将硅源、三甲基氢氧化金刚烷铵和水混合,搅拌2h后加入氢氟酸,反应液的摩尔配比为:1.0SiO₂:0.5HF:0.5TMAdaOH:3H₂O(TMAdaOH:三甲基氢氧化金刚烷铵),搅拌30分钟,得到晶种反应液,在120 \sim 230 $^{\circ}$ C下水热晶化2 \sim 72小时,得到全硅CHA分子筛,经球磨后得到纳米级全硅CHA晶种;

[0035] 2) 将纳米级全硅CHA晶种均匀涂覆到多孔载体管上,可以采用的多孔载体管的形状包括单通道管状、多通道管状、平板状或中空纤维管状,材质包括陶瓷、不锈钢、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、碳化硅或氮化硅,孔径为2 \sim 2000纳米,CHA分子筛晶种可以通过刷涂、浸涂、喷涂或者旋涂等方式涂覆到多孔载体上,采用浸涂的CHA分子筛晶种的溶液浓度宜在0.01 \sim 1wt%之间;

[0036] 3) 将氢氧化钠,三甲基氢氧化金刚烷铵(有机模板剂,TMAdaOH)和水按摩尔配比为0.0 \sim 0.2Na₂O:1SiO₂:0.0 \sim 0.1Al₂O₃:0.1 \sim 2.0TMAdaOH:5 \sim 200H₂O混合,加入硅溶胶、硅酸酯、硅气溶胶或硅酸钠等作为硅源,搅拌2小时,然后加入异丙醇铝、氢氧化铝、单质铝、铝盐、氧化铝或水合氧化铝等作为铝源,搅拌2小时,得到SSZ-13分子筛膜合成母液;

[0037] 4) 将步骤2)得到的多孔载体管和步骤3)所得母液置于同一晶化釜中,合成母液可以先置于烘箱中加热10 \sim 120分钟,以使晶化釜内部达到合成温度;

[0038] 5) 将晶化釜置于烘箱中水热合成4 \sim 16天,合成温度为60 \sim 120 $^{\circ}$ C;合成结束后,得到的膜管经洗涤、干燥处理;

[0039] 6) 控制焙烧温度370 \sim 700 $^{\circ}$ C,高温焙烧2 \sim 8小时脱除模板剂,得到活化的SSZ-13分子筛膜。

[0040] 以下是更加详细的实施案例,通过以下实施案例进一步说明本发明的技术方案以

及所能够获得的技术效果。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施例采用传统烘箱加热合成SSZ-13分子筛膜,具体步骤如下:

[0043] 步骤1:全硅CHA分子筛合成配方:1.0SiO₂:0.5HF:0.5TMAdaOH:3H₂O (TMAdaOH:三甲基氢氧化金刚烷铵)。将正硅酸乙酯和三甲基氢氧化金刚烷铵混合,搅拌4小时,然后至于80摄氏度烘箱中脱除多余的水分和乙醇,然后加入氢氟酸,搅拌得到合成母液。再453K下晶化24小时得到全硅CHA分子筛。此分子筛晶体较大,约8微米。经球磨机球磨后,将其晶体粉碎到500纳米以下。

[0044] 步骤2,选取孔径为100nm的多孔陶瓷管作为载体,载体两端封釉,洗净烘干后,外表面用四氟带密封,将SAPO-34分子筛晶种刷涂到陶瓷管的内表面。

[0045] 步骤3,将氢氧化钠,三甲基氢氧化金刚烷铵(有机模板剂,TMAdaOH)和水混合,加入硅源,搅拌2小时,然后加入铝源,搅拌2小时,得到合成母液。母液的较佳摩尔配比为:0.01Na₂O:1SiO₂:0.01Al₂O₃:0.6TMAdaOH:44H₂O。

[0046] 步骤4,将步骤2制备的涂覆了全硅CHA分子筛晶种的多孔载体置于晶化釜中,倒入合成母液,母液和载体管直接接触。在120℃烘箱中加热4天,冷却反应釜后取出多孔载体。

[0047] 步骤5,将步骤4得到的SSZ-13分子筛膜管在400℃下真空焙烧4h,脱除模板剂(升温 and 降温速率均为1K/min),得到SSZ-13分子筛膜。所得SSZ-13分子筛膜的表面和剖面如图1所示,从图中可见,载体表面被片状的方形晶体完全覆盖,晶体之间交联很好(参见a图);膜的厚度较为均匀,约为4微米(参见b图)。

[0048] 对所得SSZ-13分子筛膜进行CO₂/CH₄气体分离测试,测试条件为:温度25℃,大气压力102.4kPa,进料气体流量为4000mL/min,摩尔组成为50/50%。用皂膜流量计测定渗透侧的气体流量;用气相色谱仪(岛津-2014C)分析渗透侧的气体组成。

[0049] 气体渗透率的计算公式: $p=V/(S \times P)$ 。其中,V为渗透气体(CO₂或CH₄)的流量,单位mol/s,S为膜面积,单位m²;P为膜管进料侧与渗透侧的压力差,单位Pa。

[0050] 分离选择性计算公式: $f=p_{CO_2}/p_{CH_4}$,即CO₂与CH₄的渗透率之比。

[0051] 该SSZ-13分子筛膜管的CO₂/CH₄气体分离测试结果如下所示,在0.14MPa下,其CO₂的渗透率的平均值为 $5.4 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄的分离选择性的平均值为185。

[0052] 实施例2

[0053] 与实施例1的不同之处在于:步骤4中,将晶化釜置于100℃烘箱中水热合成6天,其余步骤与实施例1相同。

[0054] 所得SSZ-13分子筛膜的表面和剖面如图2所示,从图中可见,载体表面被立方形晶体完全覆盖,晶体之间交联很好(参见a图);膜的厚度较为均匀,约为610 nm(参见b图)。

[0055] 该SSZ-13分子筛膜管的CO₂/CH₄气体分离测试结果如下所示,在0.14MPa下,其CO₂的渗透率的平均值为 $45 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄的分离选择性的平均值为132。由此可见,与实施例1的传统高温合成相比较而言,采用低温合成能大幅降低膜厚,从传统高温合成的膜厚约4微米,降至0.61微米。相应的CO₂的渗透率提高近10倍,从 $5.4 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提高到 $45 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而CO₂/CH₄的分离选择性并无明显下降,仍然超过130。

[0056] 合成温度的下降显著降低了膜厚,在不影响膜管分离选择性的前提下极大的提高

了渗透率,大幅降低了膜管的单位成本。此外,合成温度的降低还有其它益处,如避免了高压晶化釜的使用,降低了装备投资,减少了安全隐患。合成温度的降低还有利于节能。

[0057] 实施例3

[0058] 与实施例1的不同之处在于:步骤4中,在100℃下低温水热合成8天,其余步骤与实施例1相同。

[0059] 所得SSZ-13分子筛膜的表面和剖面如图3所示,从图中可见,载体表面被立方晶体完全覆盖,晶体之间交联很好(参见a图);膜的厚度较为均匀,约为700nm(参见b图)。

[0060] 该SSZ-13分子筛膜管的CO₂/CH₄气体分离测试结果如下所示,在0.14MPa下,其CO₂的渗透率的平均值为 $43 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄的分离选择性的平均值为144。由此可见,与实施例1的传统高温合成相比较而言,采用低温合成能大幅降低膜厚,从传统高温合成的膜厚约4微米,降至0.70微米。相应的CO₂的渗透率提高近10倍,从 $5.4 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提高到 $43 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而CO₂/CH₄的分离选择性超过140。

[0061] 实施例4

[0062] 与实施例1的不同之处在于:步骤4中,在100℃下低温水热合成10天,其余步骤与实施例1相同。

[0063] 所得SSZ-13分子筛膜的表面和剖面如图4所示,从图中可见,载体表面被立方晶体完全覆盖,晶体之间交联很好(参见a图);膜的厚度较为均匀,约为670nm(参见b图)。

[0064] 该SSZ-13分子筛膜管的CO₂/CH₄气体分离测试结果如下所示,在0.14MPa下,其CO₂的渗透率的平均值为 $39 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄的分离选择性的平均值为162。由此可见,与实施例1的传统高温合成相比较而言,采用低温合成能大幅降低膜厚,从传统高温合成的膜厚约4微米,降至0.67微米。相应的CO₂的渗透率提高近10倍,从 $5.4 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提高到 $39 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而CO₂/CH₄的分离选择性超过160。

[0065] 实施例5

[0066] 与实施例1的不同之处在于:步骤4中,在80℃下低温水热合成8天,其余步骤与实施例1相同。

[0067] 所得SSZ-13分子筛膜的表面和剖面如图5所示,从图中可见,载体表面被立方晶体完全覆盖,晶体之间交联很好(参见a图);膜的厚度较为均匀,约为440nm(参见b图)。

[0068] 该SSZ-13分子筛膜管的CO₂/CH₄气体分离测试结果如下所示,在0.14MPa下,其CO₂的渗透率的平均值为 $48 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄的分离选择性的平均值为153。由此可见,与实施例1的传统高温合成相比较而言,采用低温合成能大幅降低膜厚,从传统高温合成的膜厚约4微米,降至0.44微米。相应的CO₂的渗透率提高近10倍,从 $5.4 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提高到 $48 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而CO₂/CH₄的分离选择性仍然超过150。

[0069] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0070] 上述对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原

理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

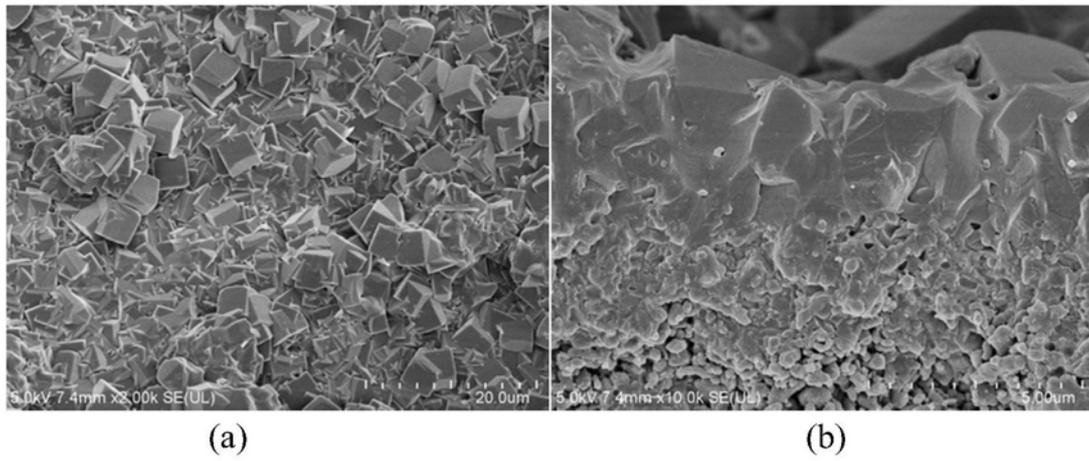


图1

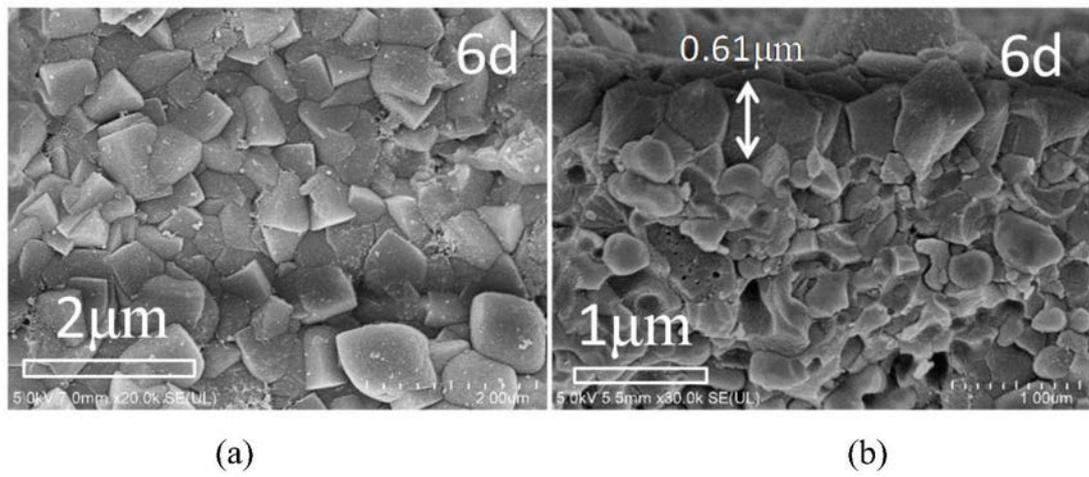


图2

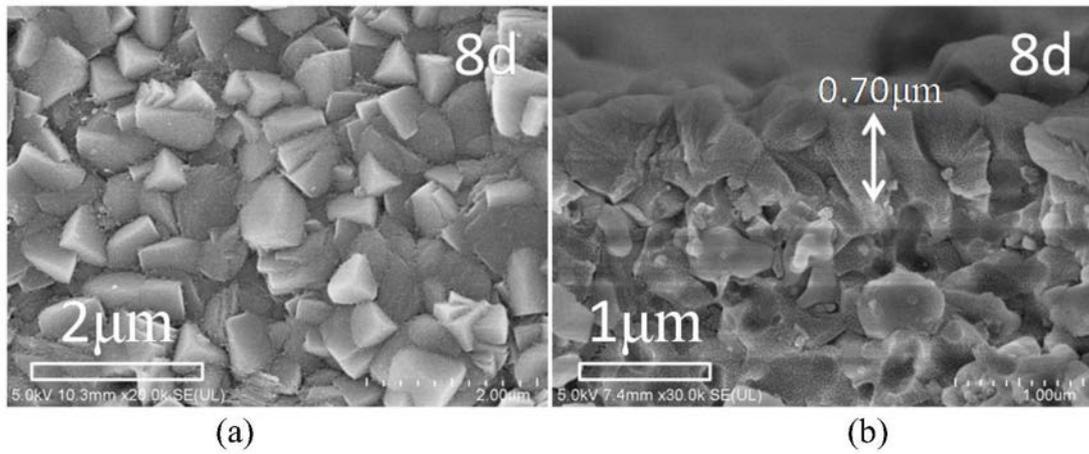


图3

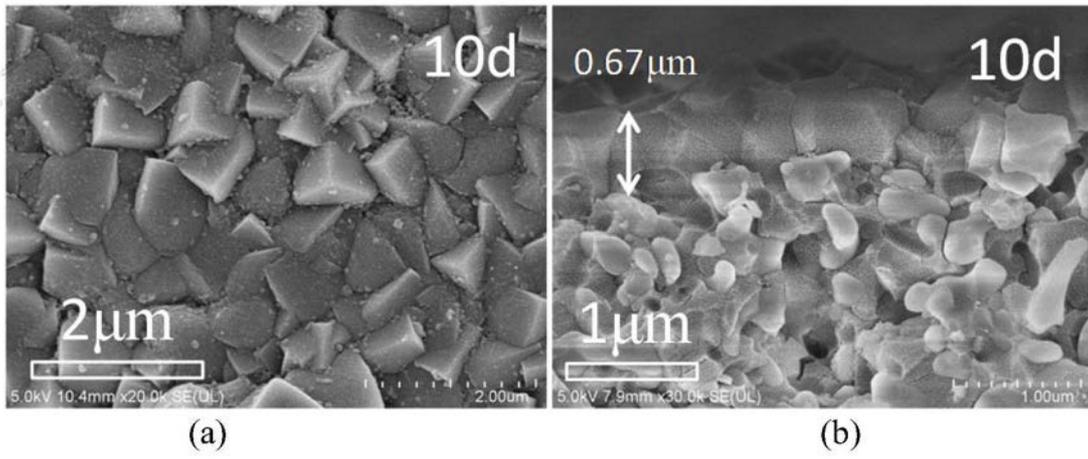


图4

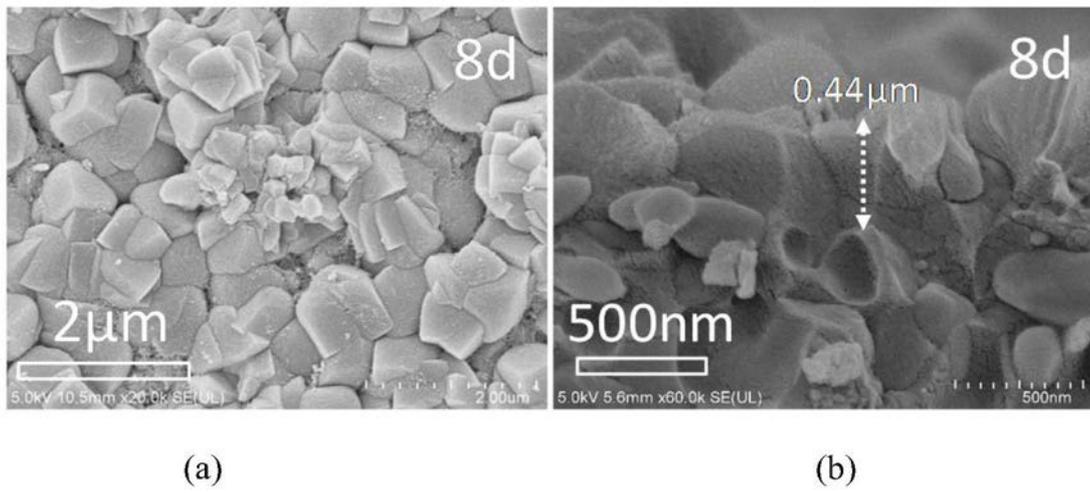


图5