



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112439437 B

(45) 授权公告日 2023.08.15

(21) 申请号 201910802067.X	C07C 53/08 (2006.01)
(22) 申请日 2019.08.28	C07C 51/12 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112439437 A	(56) 对比文件 CN 105143169 A, 2015.12.09 US 8729318 B1, 2014.05.20 WO 9623757 A1, 1996.08.08 CN 101213165 A, 2008.07.02 CN 1112458 A, 1995.11.29 EP 1046629 A1, 2000.10.25 CN 1142202 A, 1997.02.05 US 3772380 A, 1973.11.13 US 5773642 A, 1998.06.30 CN 106807445 A, 2017.06.09 DE 102005024116 A1, 2006.11.30 郑修成等. 甲醇羰基化制醋酸铱基催化剂体系的研究.《有机化学》.2003, 第23卷
(43) 申请公布日 2021.03.05	
(73) 专利权人 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 专利权人 中国石油化工股份有限公司北京 化工研究院	
(72) 发明人 李彤 吕顺丰 王世亮 秦燕璜	
(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372 专利代理师 吴大建 康志梅	
(51) Int. Cl. B01J 27/232 (2006.01)	审查员 张增

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

作为合成醋酸的催化剂的含铱溶液及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含铱催化剂溶液的制备方法,使用更容易购买或制备的氯铱酸化合物作为原料,使该方法具备工业应用的可能。同时,得到的溶液与乙酸甲酯、碘甲烷等化合物互溶,使该溶液可直接应用与合成醋酸的工艺中。

1. 一种作为合成醋酸的催化剂的含铈溶液的制备方法,包括以下步骤:

S1,以含铈原料制备含铈的水溶液,得到含铈溶液A,所述含铈原料选自氯化铈的水溶液、氯化铈的盐酸溶液、氯铈酸的水溶液、氯铈酸的盐酸溶液、可溶性氯铈酸盐的水溶液和可溶性氯铈酸盐的盐酸溶液中的一种或多种;所述含铈溶液A中铈的摩尔浓度为0.01-1mol/L;

S2,将碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐加入到所述含铈溶液A中,所述加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐的量为加至混合体系的pH值为6-9,沉淀,得到沉淀物A;

S3,分离所述沉淀物A,洗去氯离子,得到沉淀物B;

S4,将所述沉淀物B溶解于酸中,所述酸为冰醋酸和氢碘酸的混合酸,溶解过程中加热,加热温度为80-100℃,溶解时间为0.5-6h,得到作为合成醋酸的催化剂的含铈溶液B。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述可溶性氯铈酸盐选自氯铈酸钠、氯铈酸钾和氯铈酸铵中的一种或多种;

和/或,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙和碳酸氢镁中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含铈溶液A中铈的摩尔浓度为0.1-0.5mol/L。

4. 根据权利要求1-3中任一所述的方法,其特征在于,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐以固体粉末或水溶液的形式加入到含铈溶液A中;

和/或,沉淀过程在加热条件下进行;

和/或,沉淀过程在任意惰性气氛下进行;

和/或,所述加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐的量为加至混合体系的pH值为6-7;

和/或,停止加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐后,将混合体系加热至沸腾,回流30min-1h,然后静置降温。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤S2中,加入配制成重量体积为1%-10%的水溶液的碳酸氢钠或碳酸氢钾。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤S2中,加入配制成5%-8%的水溶液的碳酸氢钠。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,沉淀过程在加热至50-100℃条件下进行。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,沉淀过程在加热至70-80℃条件下进行。

9. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,沉淀过程在空气中常压条件下进行。

10. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,氢碘酸在混合酸中的重量体积含量为5%-50%。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,氢碘酸在混合酸中的重量体积含量为20%-30%。

12. 根据权利要求1-3任一所述的方法,其特征在于,溶解时间为0.5-5h。

13. 一种根据权利要求1-12任一所述的方法制备得到的催化剂在甲醇羰基合成醋酸的反应中的应用。

14. 根据权利要求13所述的应用,其特征在于,所述甲醇羰基合成醋酸反应中,将作为催化剂的含铈溶液B与乙酸甲酯、碘甲烷、水、助催化剂相混合,铈在体系内的重量体积含量为500-3000ppm,乙酸甲酯重量体积为浓度10%-20%,水含量3%-10%,碘甲烷重量体积为浓度5%-15%,助催化剂重量体积含量500-3000ppm。

15. 根据权利要求14所述的应用,其特征在于,所述甲醇羰基合成醋酸反应条件为:一氧化碳的分压为0.5-10MPa,反应温度为140-250℃。

16. 根据权利要求14所述的应用,其特征在于,所述甲醇羰基合成醋酸反应以连续的方式进行。

17. 根据权利要求15所述的应用,其特征在于,一氧化碳分压为1-5MPa,反应温度为170-210℃。

作为合成醋酸的催化剂的含铈溶液及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,涉及一种作为合成醋酸催化剂的含铈溶液及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 铈和铈化合物广泛应用于多种化学反应中,尤其是在异构化反应、氢甲酰化反应及羰基化反应中作为催化剂得到大量使用。通过铈催化的羰基化反应制备羧酸的方法越来越受到重视,并在专利DE1767150A1、EP0616997A1等中都有描述。BP公司于专利EP0749948A1、EP0752406A1中报道了一种铈系催化剂体系,并成功应用于醋酸的工业化生产,称为Cativa工艺。该工艺采用新型高效铈基催化剂,结合使用新型促进剂,与铈系催化剂相比,价格低廉,副产物少,投资费用和操作费用降低,而生产能力得到大大提高。

[0003] 尽管使用铈系催化剂体系合成醋酸的工艺近些年得到大量的研究和应用,但是关于铈催化剂制备方法的研究并没有得到相应的重视。专利W09623757A1中描述了一种羧酸铈的制备方法,其中至少一种铈的氯化物或溴化物与碱或碱土金属羧酸盐在含有羧酸的介质中通过复分解反应生成含有羧酸铈的溶液。为了能够将这种溶液用于催化目的,使用离子交换柱将由该方法获得的碱和碱土金属氯化物和溴化物作为副产物而分离掉,其中使用阳离子交换树脂分离碱金属或碱土金属离子,使用阴离子交换树脂分离氯或溴离子。该方法由于两种离子交换和柱物质所必须的再生都需要时间,因此历时长,同时离子交换可能导致产率损失。

[0004] 专利EP1046629A1中介绍一种制备乙酸铈的方法,使用碱金属的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐水溶液从铈的氯化物水溶液中沉淀出氢氧化铈,将分离出的氢氧化铈与乙酸或乙酸酐混合物反应生成含有乙酸铈的溶液,通过蒸发溶剂得到固体乙酸铈。为了降低氯含量,优选在与乙酸反应之前对氢氧化铈进行再沉淀。用硝酸或硝酸与过氧化氢的混合物溶解氢氧化铈,并加入碱金属的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐水溶液再沉淀出氢氧化铈。该方法分离步骤较多,蒸发溶剂导致费时耗能,同时收率也还有待提高。

[0005] 专利CN101213165介绍了一种乙酸铈的制备方法,使用铈化合物与碱性物质反应得到含铈的沉淀,将沉淀分离后,在草酸或甲酸的存在下,溶解于乙酸或乙酸酐中,得到乙酸铈溶液。蒸发溶剂,得到固体乙酸铈。该方法尽管收率较高,但缺点同样是分离步骤较多,为了得到固体乙酸铈需蒸发溶剂导致费时耗能。

[0006] 专利CN1043568C介绍了一种铈基溶液的制备方法,使用水合或不水合的氧化铈或氢氧化铈为原料,在水、羧酸或羧酸酯中,与氢碘酸或能够释放氢碘酸的化合物进行反应,得到含铈的溶液,至少有20%的铈溶解在溶液中。尽管该专利中说明铈没有完全溶解并不会产生任何特别的问题,剩余的固体可循环使用。但实际上,分离没有溶解的固体会导致增加额外的工艺步骤及铈损失。

[0007] 专利CN1070734C介绍了一种铈基溶液的制备方法,使用羰基化铈化合物为原料,与氢碘酸或其前体在液相中反应,溶剂由得到的溶液再其后的应用情况来确定,可以为乙

酸或乙酸甲酯、己二酸、3-戊烯酸或其酯,总压为1到10bar之间,温度不超过所述溶剂在反应物进行接触条件下的沸点温度。但是羰基铈化合物并不是一种可以大规模工业应用的化合物,因此本方法的工业应用是有一定难度的。

发明内容

[0008] 本发明提供一种含铈催化剂溶液的制备方法,使用更容易购买或制备的氯铈酸化合物作为原料,使该方法具备工业应用的可能。同时,得到的溶液与乙酸甲酯、碘甲烷等化合物互溶,使该溶液可直接应用与合成醋酸的工艺中。

[0009] 本发明的第一方面在于提供一种作为合成醋酸的催化剂的含铈溶液的制备方法,包括以下步骤:

[0010] S1,以含铈原料制备含铈的水溶液,得到含铈溶液A;

[0011] S2,将碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐加入到所述含铈溶液A中,沉淀,得到沉淀物A;

[0012] S3,分离所述沉淀物A,并洗涤至检测不到氯离子,得到沉淀物B;

[0013] S4,将所述沉淀物B溶解于酸中,得到作为合成醋酸的催化剂的含铈溶液B。。

[0014] 本发明使用的原料为任意市售的氯化铈、氯铈酸的水溶液或盐酸溶液,以及可溶性的氯铈酸盐,如碱金属的氯铈酸盐等。与羰基铈及水合或不水合的氧化铈相比,氯化铈、氯铈酸及氯铈酸盐更容易购买,同时,能保证更高的收率。

[0015] 根据本发明的一些实施方式,所述含有氯化铈、氯铈酸或可溶性氯铈酸盐的含铈原料选自氯化铈、氯铈酸、可溶性氯铈酸盐、氯化铈的水溶液、氯化铈的盐酸溶液、氯铈酸的水溶液、氯铈酸的盐酸溶液、可溶性氯铈酸盐的水溶液和可溶性氯铈酸盐的盐酸溶液中的一种或多种。

[0016] 根据本发明的一些实施方式,所述含有氯化铈、氯铈酸或可溶性氯铈酸盐的含铈原料选自氯化铈和氯铈酸钠中一种或多种

[0017] 根据本发明的一些实施方式,所述可溶性氯铈酸盐选自氯铈酸钠、氯铈酸钾和氯铈酸铵中的一种或多种。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,所述可溶性氯铈酸盐为氯铈酸钠;

[0019] 根据本发明的一些实施方式,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙和碳酸氢镁中的一种或多种。

[0020] 根据本发明的一些实施方式,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾中的一种或多种。

[0021] 根据本发明的一些实施方式,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐为碳酸氢钠。

[0022] 根据本发明的一些实施方式,所述含铈溶液A中铈的摩尔浓度为0.01-1mol/L。

[0023] 根据本发明的一些实施方式,所述含铈溶液A中铈的摩尔浓度为0.1-0.5mol/L。

[0024] 将碳酸氢钠水溶液缓慢加入到含铈水溶液中,溶液的pH值逐渐升高,得到含铈的碳酸盐沉淀。碳酸氢钠的用量取决于沉淀过程的终点pH值,终点pH值为6-9是比较适合的,优选当溶液中pH值达到6-7时,停止加入碳酸氢钠,此时溶液中生成大量沉淀。

[0025] 根据本发明的一些实施方式,所述碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐以固体粉末或水溶液的形式加入到含铈溶液A中。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,加入配制成重量体积为1%-10%的水溶液的碳酸氢钠或碳酸氢钾到含铈溶液A中。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,加入配制成重量体积为5%-8%的水溶液的碳酸氢钠到含铈溶液A中;

[0028] 根据本发明的一些实施方式,沉淀过程在常温或加热条件下进行。

[0029] 根据本发明的一些实施方式,沉淀过程在加热至50-100℃条件下进行。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,沉淀过程在加热至70-80℃条件下进行。

[0031] 根据本发明的一些实施方式,沉淀过程在任意惰性气氛下进行。

[0032] 根据本发明的一些实施方式,沉淀过程在空气中常压条件下进行。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,所述加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐的量为至溶液的pH值为6-9。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,所述加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐的量为至溶液的pH值为6-7。

[0035] 当含有沉淀的混合物降至室温后,过滤将沉淀进行分离。过滤过程中,使用热水反复洗涤沉淀,直至洗涤液用硝酸银溶液检测没有氯离子反应,结束洗涤。将得到的含铈碳酸盐沉淀用于后续合成。

[0036] 根据本发明的一些实施方式,停止加入碱金属或碱土金属的可溶性碳酸盐或碳酸氢盐后,将溶液加热至沸腾,回流30min-1h,然后静置降温。

[0037] 溶解过程可以在烧瓶中常压或略大于大气压的条件下进行,含铈沉淀只有在加热到一定温度后才开始溶解于醋酸溶液中,溶液加热到80℃以上后,黑绿色沉淀开始缓慢溶解于醋酸溶液中,20h以后沉淀基本全部溶解,溶液变为墨绿色。

[0038] 根据本发明的一些实施方式,所述酸为乙酸,所述乙酸为冰醋酸或醋酸水溶液。

[0039] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,所述醋酸水溶液重量体积浓度为80-98%。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,所述醋酸水溶液浓度重量体积为95%-96%。

[0041] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,所述醋酸水溶液的用量为每升醋酸水溶液溶解以铈记0.01-0.5mol沉淀物B。

[0042] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,所述醋酸水溶液的用量为每升醋酸水溶液溶解以铈记0.05-0.1mol沉淀物B。

[0043] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解过程在常压或大于大气压的条件下进行。

[0044] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解过程中加热。

[0045] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解过程加热温度为80-130℃。

[0046] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解过程加热温度为80-110℃。

- [0047] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解时间为5-48h。
- [0048] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于乙酸,溶解时间为5-10h。
- [0049] 根据本发明的一些实施方式,所述酸为含冰醋酸和另一种酸的混合酸。
- [0050] 根据本发明的一些实施方式,所述混合酸为冰醋酸和氢碘酸的混合酸。
- [0051] 根据本发明的一些实施方式,氢碘酸在混合酸中的重量体积含量为5%-50%。
- [0052] 根据本发明的一些实施方式,氢碘酸在混合酸中的重量体积含量为20%-30%。
- [0053] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于混合酸,溶解温度为80-100℃,溶解时间为0.5-6h。
- [0054] 根据本发明的一些实施方式,沉淀物B溶解于混合酸,溶解温度为80-100℃,溶解时间为0.5-5h。
- [0055] 向冰醋酸中加入一定比例的氢碘酸,可以加速含铈沉淀的溶解,缩短溶解时间,同时降低溶解温度。使用冰醋酸和氢碘酸的混合溶液进行溶解时,优选温度为80-10℃,当加热30min时沉淀开始溶解,5h以后沉淀基本全部溶解。
- [0056] 本发明的第二方面提供了一种根据第一方面所述的制备方法得到的催化剂在甲醇羰基合成醋酸的反应。
- [0057] 根据本发明的一些实施方式,所述甲醇羰基合成醋酸的反应中,将作为催化剂的含铈溶液C与乙酸甲酯、碘甲烷、水、助催化剂相混合,铈在体系内的重量体积含量为500-3000ppm,乙酸甲酯重量体积浓度为10%-20%,水含量3%-10%,碘甲烷重量体积浓度为5%-15%,助催化剂重量体积含量为500-3000ppm。
- [0058] 根据本发明的一些实施方式,所述甲醇羰基合成醋酸的反应条件为:一氧化碳的分压为0.5-10MPa,反应温度为140-250℃。
- [0059] 根据本发明的一些实施方式,所述甲醇羰基合成醋酸的反应条件为:一氧化碳分压为1-5MPa,反应温度为170-210℃。
- [0060] 根据本发明的一些实施方式,所述甲醇羰基合成醋酸的反应以间歇的方式或连续的方式进行。
- [0061] 根据本发明的一些实施方式,所述甲醇羰基合成醋酸的反应以连续的方式进行。
- [0062] 本发明的有益效果:
- [0063] 方法工艺简单,原料简单易得,产品收率高,对含铈催化剂溶液进行元素分析,以金属铈计收率大于95%。通过本发明方法制得的含铈催化剂溶液杂质含量低,经元素分析表明,含铈催化剂溶液中氯离子含量低于50ppm。该溶液与乙酸甲酯、碘甲烷、助催化剂等物质完全互溶,因此,可直接用于甲醇羰基合成醋酸的反应中,而不需要除去溶剂,分离得到固体,降低能耗,更有利于工业应用。

具体实施方式

- [0064] 以下结合实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不受下述实施例限定。
- [0065] 实施例1
- [0066] 称取4.888g氯铈酸溶液(重量体积比,含铈35wt%)置于三口烧瓶中,加入50ml去离子水稀释。将溶液加热至80℃,向溶液中缓慢加入10%的碳酸氢钠水溶液,当溶液pH值为8时停止加入。将溶液加热至沸腾,回流30min。然后将溶液降温至室温,过滤沉淀。使用热水

洗涤沉淀,直至洗涤液用硝酸银溶液检测没有氯离子反应,结束洗涤,得到含铈碳酸盐沉淀。

[0067] 使用200ml 95%的醋酸水溶液溶解含铈碳酸盐沉淀,将混合物加热至100℃,反应40h以后沉淀全部溶解,得到深墨绿色溶液。ICP分析结果表明,溶液中氯含量为35ppm,以铈计收率为95%。

[0068] 将该催化剂溶液用于甲醇羰基化反应,测试其催化性能。将该溶液与乙酸甲酯、碘甲烷、水、助催化剂等物质相混合,铈在体系内的含量为1000ppm,乙酸甲酯浓度15%,水含量5%,碘甲烷浓度8%,助催化剂含量2000ppm。将该溶液加入到300ml高压釜中,试压并缓慢置换氮气后通入0.6MPa的CO,在750转/分钟的搅拌下加热到185℃后通入CO到约2.5MPa开始反应。测得羰基化反应速率为13.7mol/(L·hr)。取反应后液体样品进行测试,乙酸在产物中的选择性为99.9%。

[0069] 实施例2

[0070] 称取5.007g氯化铈溶液(重量体积比,含铈35wt%)置于三口烧瓶中,加入50ml去离子水稀释。将溶液加热至70℃,向溶液中缓慢加入5%的碳酸氢钠水溶液,当溶液pH值为6时停止加入。将溶液加热至沸腾,回流1h。然后将溶液降温至室温,过滤沉淀。使用热水洗涤沉淀,直至洗涤液用硝酸银溶液检测没有氯离子反应,结束洗涤,得到含铈碳酸盐沉淀。

[0071] 使用200ml 80%醋酸+20%氢碘酸溶液溶解含铈碳酸盐沉淀,将混合物加热至80℃,反应5h以后沉淀全部溶解,得到深墨绿色溶液。ICP分析结果表明,溶液中氯含量为33ppm,以铈计收率为96%。

[0072] 将该催化剂溶液用于甲醇羰基化反应,测试其催化性能。将该溶液与乙酸甲酯、碘甲烷、水、助催化剂等物质相混合,铈在体系内的含量为2000ppm,乙酸甲酯浓度12%,水含量3%,碘甲烷浓度10%,助催化剂含量1000ppm。将该溶液加入到300ml高压釜中,试压并缓慢置换氮气后通入0.6MPa的CO,在750转/分钟的搅拌下加热到185℃后通入CO到约2.5MPa开始反应。测得羰基化反应速率为16.2mol/(L·hr)。取反应后液体样品进行测试,乙酸在产物中的选择性为99.9%。

[0073] 实施例3

[0074] 称取3.015g氯化铈(重量体积比,含铈35wt%)置于三口烧瓶中,加入50ml去离子水溶解。将溶液加热至80℃,向溶液中缓慢加入5%的碳酸氢钠水溶液,当溶液pH值为7时停止加入。将溶液加热至沸腾,回流30min。然后将溶液降温至室温,过滤沉淀。使用热水洗涤沉淀,直至洗涤液用硝酸银溶液检测没有氯离子反应,结束洗涤,得到含铈碳酸盐沉淀。

[0075] 使用200ml 70%体积的醋酸(冰醋酸)+30%体积的氢碘酸溶液(重量体积浓度,47%)溶解含铈碳酸盐沉淀,将混合物加热至80℃,反应5h以后沉淀全部溶解,得到深墨绿色溶液。ICP分析结果表明,溶液中氯含量为40ppm,以铈计收率为95.5%。

[0076] 将该催化剂溶液用于甲醇羰基化反应,测试其催化性能。将该溶液与乙酸甲酯、碘甲烷、水、助催化剂等物质相混合,铈在体系内的含量为2000ppm,乙酸甲酯浓度12%,水含量5%,碘甲烷浓度5%,助催化剂含量2000ppm。将该溶液加入到300ml高压釜中,试压并缓慢置换氮气后通入0.6MPa的CO,在750转/分钟的搅拌下加热到185℃后通入CO到约2.5MPa开始反应。测得羰基化反应速率为17.9mol/(L·hr)。取反应后液体样品进行测试,乙酸在产物中的选择性为99.9%。

[0077] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。