



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107649158 B

(45)授权公告日 2020.07.31

(21)申请号 201710981133.5

B01J 37/02(2006.01)

(22)申请日 2017.10.19

B01J 37/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 68/065(2020.01)

申请公布号 CN 107649158 A

C07C 69/96(2006.01)

(43)申请公布日 2018.02.02

(56)对比文件

(73)专利权人 山东德普化工科技有限公司

CN 103641721 A,2014.03.19

地址 271200 山东省泰安市新泰市青龙路

CN 102126956 A,2011.07.20

小转盘西200米泰丰研发基地

CN 105198744 A,2015.12.30

专利权人 新泰市佑德生物化工研究院有限公司

CN 102698704 A,2012.10.03

CN 1380140 A,2002.11.20

(72)发明人 卢伟 张淑娟 王安华 刘长峰

常雁红等.“固体碱用于合成碳酸二甲酯的催化性能”.《精细石油化工》.2001,(第5期),第22-25页.

卢建行 陈爱民

赵峰等.“酯交换合成碳酸二甲酯催化剂研究进展”.《工业催化》.2006,第14卷(第11期),第6-11页.

(74)专利代理机构 济南日新专利代理事务所
(普通合伙) 37224

代理人 刘亚宁

审查员 钟玉姣

(51)Int.Cl.

B01J 27/232(2006.01)

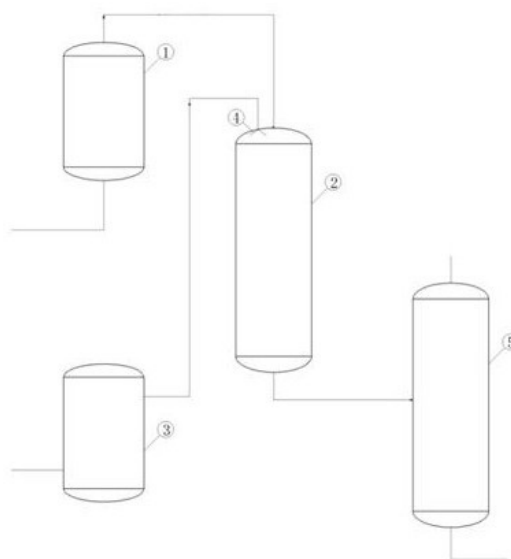
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

用于制备碳酸二甲酯的催化剂及制备碳酸二甲酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于制备碳酸二甲酯的催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾200~300克,碳酸钠80~130克。本发明还公开了一种制备碳酸二甲酯的方法:压力为0.2Mpa的汽化的甲醇,以及温度为110~120℃的雾状的碳酸丙烯酯,在上述催化剂作用、110℃±10℃、压力0.2MPa条件下,制备得到碳酸二甲酯。本发明的制备碳酸二甲酯的方法,反应条件温和,反应压力低(0.2Mpa),反应温度低(110℃),碳酸丙烯酯的转化率(99.9%)高,产品收率高(99.8%)。可以预测:实现产业化之后,将大大节约成本,减轻环境保护压力。



1. 一种制备碳酸二甲酯的方法,其特征在于:该方法使用换热面积为 10m^2 的列管式甲醇汽化器,换热面积为 10m^2 的碳酸丙烯酯预热器,直径2米、高6米和列管管径32毫米的列管式反应器及闪蒸罐完成,其中,列管式甲醇汽化器与列管式反应器顶部连通,列管式反应器顶部设有雾状分布器,碳酸丙烯酯预热器通过雾状分布器与列管式反应器连通,列管式反应器底部与闪蒸罐连通;制备步骤包括:

向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在 0.2MPa ,汽化的甲醇进入列管式反应器;给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,通过雾状分布器进入列管式反应器;列管式反应器内填充有催化剂,在温度 120°C 、压力 0.2MPa 条件下反应;制备得到的碳酸二甲酯从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯,所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为 $80:100$;

所述催化剂的制备方法为:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为 $220:100$ 溶解在 $50^\circ\text{C}\pm 3^\circ\text{C}$ 的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为 22% ;将多孔的直径为 $3\sim 5$ 毫米的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中,活性氧化铝:混合溶液中碳酸钾:碳酸钠的质量比为 $680:220:100$,浸渍10小时,然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在 $150^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 条件下烘干5小时,再放入马弗炉中,在 450°C 条件下焙烧6小时,即得。

用于制备碳酸二甲酯的催化剂及制备碳酸二甲酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备碳酸二甲酯的催化剂,以及制备碳酸二甲酯的方法。

背景技术

[0002] 碳酸二甲酯具有多种反应活性的特性和兼具多种优良性能的特点,广泛应用于涂料、食品、医药、燃油添加剂、能源等领域。据不完全统计,碳酸二甲酯作为精细化工合成源头原料已占整个有机精细化工行业12.7%。碳酸二甲酯是一种环保绿色原料,其已在欧洲通过了非毒性化学品的注册登记,被称为“绿色化学品”,被公认为绿色有机合成的“新基石”。同时也可作为其它产品的绿色添加剂。由于其属“绿色化学品”产品,符合可持续发展战略要求,因而世界各国均强化该生产技术研究。

[0003] 碳酸二甲酯生产工艺早期采用光气甲醇法:原料光气剧毒,环境污染严重生产安全性差,同时副产品氯化氢对设备、管道腐蚀严重,且产品含氯高,由于工艺本身固有的缺陷,限制了该工艺的发展,目前正在被其它非光气工艺取代。之后发展的甲醇氧化羰基法:以一氧化碳、氧气和甲醇为原料,在催化剂的作用下直接合成碳酸二甲酯。此法系统腐蚀性强,设备材质要求高,该技术处于不断完善中。目前国内外主要采用间歇酯交换法生产碳酸二甲酯和丙二醇,原理是利用二氧化碳和环氧丙烷生产碳酸丙烯酯,碳酸丙烯酯和甲醇在碱性催化剂条件下酯交换反应生成碳酸二甲酯和1,2-丙二醇。虽然国内外不断进行连续化生产技术研究,但是,目前酯交换法存在着如下亟待解决的共性关键技术难题:

[0004] 1、酯交换法生产碳酸二甲酯使用甲醇钠的甲醇溶液做催化剂,核心是甲醇钠起催化作用,工艺成熟,转化率高,缺点是用量大,配料比例是丙碳:甲醇:甲醇钠=100:126:7。甲醇钠用量大,占生产成本低。

[0005] 2、碳酸丙烯酯与甲醇酯交换反应生成碳酸二甲酯中,反应产物体系中丙二醇与甲醇钠催化剂难以分离。因为甲醇钠显强碱性,不但容易腐蚀设备还会导致丙二醇与催化剂易生成粘稠聚集体,同时有大量副反应二聚丙二醇和三聚丙二醇等高聚物的产生,逐渐累积于生产装置体系中,为保证生产装置的正常运行必须定期排放,减少丙二醇收率并易造成环境污染。

[0006] 3、丙二醇回收系统采用减压间歇法精馏或者连续精馏工艺,精馏过程中的丙二醇提馏段时间难以精确控制,2%聚丙二醇高沸物夹带于丙二醇中,使产品质量难以稳定,影响产品的色度;同时系统中的水致使甲醇钠催化剂生成碳酸钠固体而沉积,影响设备正常运行。

[0007] 4、流程长,投资大,设备庞大,占用面积大。

[0008] 因此,急需找一种新的碳酸二甲酯生产工艺和新型催化剂。

发明内容

[0009] 针对上述现有技术,本发明提供了一种用于制备碳酸二甲酯的催化剂,以及制备碳酸二甲酯的方法。本发明的催化剂,为碱性复合型固态催化剂,利用其制备碳酸二甲酯,

可大大提高碳酸丙烯酯转化率(由99.5%提高到99.9%)和产品收率(由98.5%提高到99.8%),工艺条件温和,反应压力低(由0.4Mpa降为0.2Mpa),反应温度低(由220℃降为110℃),使用寿命长(可半年活化一次)。

[0010] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0011] 一种用于制备碳酸二甲酯的催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾200~300克,碳酸钠80~130克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为200~300:80~130溶解在50℃±3℃的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为20%~30%;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为570~720:200~300:80~130),浸渍6~12小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在150℃±10℃条件下烘干4~6小时,再放入马弗炉中,在400~500℃条件下焙烧4~8小时,即得。

[0012] 所述多孔的球状活性氧化铝,直径为3~5毫米。

[0013] 所述多孔的球状活性氧化铝,为市场购买得到(比如:可购自河南铭泽科环保技术有限公司),为球状多孔性物质,特殊工艺制作,具有独特的骨架结构,与活性组分亲和力和极强;该骨架微孔分布均匀,孔径大小适宜,孔容大,堆积密度小,机械性能好,具有良好的稳定性;活性好,使用温区宽。

[0014] 本发明的催化剂,为碱性复合型固态催化剂,可以用于制备碳酸二甲酯,与甲醇钠溶液相比,可大大提高碳酸丙烯酯转化率(由99.5%提高到99.9%)和产品收率(由98.5%提高到99.8%),工艺条件温和,反应压力低(由0.4Mpa降为0.2Mpa),反应温度低(由220℃降为110℃),使用寿命长(初次使用两年后,可半年活化一次;活化方法同制备方法)。

[0015] 一种制备碳酸二甲酯的方法:将压力为0.2Mpa的汽化的甲醇,以及温度为110~120℃的雾状的碳酸丙烯酯引入到填充有上述催化剂的反应器内,在110℃±10℃、压力0.2MPa条件下反应(反应过程中是连续进料、连续出料的,气相甲醇与雾状碳酸丙烯酯由列管式反应器顶部经列管内催化剂到反应器底部既是连续反应阶段),制备得到碳酸二甲酯。

[0016] 进一步地,所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为75~85:100,优选80:100。

[0017] 进一步地,采用列管式甲醇汽化器(换热面积为10m²)处理甲醇,得到压力为0.2Mpa的汽化的甲醇。

[0018] 进一步地,在碳酸丙烯酯预热器中将碳酸丙烯酯加热至110~120℃,然后采用雾状分布器(设置在反应器顶部)将碳酸丙烯酯引入反应器。

[0019] 进一步地,所述填充有催化剂的反应器,为列管式反应器(直径2米,高6米,列管管径32毫米),其内填充有上述的催化剂(填充量2300kg)。

[0020] 进一步地,在反应器中制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统,为常规方法)。

[0021] 一种制备碳酸二甲酯的装置,包括列管式甲醇汽化器、碳酸丙烯酯预热器、列管式反应器和闪蒸罐,其中,列管式甲醇汽化器与列管式反应器顶部连通;列管式反应器顶部设有雾状分布器,碳酸丙烯酯预热器通过雾状分布器与列管式反应器连通;列管式反应器底部与闪蒸罐连通。

[0022] 本发明的制备碳酸二甲酯的方法,在固定床列管式反应器中,甲醇(气相)和碳酸丙烯酯(液相,雾状)在催化剂作用下反应生成碳酸二甲酯,与现有技术(甲醇钠溶液生产碳酸二甲酯)相比,反应条件温和,反应压力低(由0.4Mpa降为0.2Mpa),反应温度低(由220℃降为110℃),碳酸丙烯酯的转化率(由99.5%提高到99.9%)高,产品收率高(由98.5%提高到99.8%)。

[0023] 本发明通过研究开发,采用易得、价低的稳定的固体碱性复合型催化剂替代甲醇钠溶液生产碳酸二甲酯,可解决关键技术难题;可以预测:实现产业化之后,将大大节约成本,减轻环境保护压力,将起到推广示范作用,对于提高全国的碳酸二甲酯行业整体技术水平有着重要而现实的意义。

附图说明

[0024] 图1:制备碳酸二甲酯的装置的结构示意图。

[0025] 图2:制备碳酸二甲酯的工艺流程示意图。

[0026] 其中,①列管式甲醇汽化器;②列管式反应器;③碳酸丙烯酯预热器;④雾状分布器;⑤闪蒸罐。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0028] 下述实施例中所涉及的仪器、试剂、材料等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规仪器、试剂、材料等,可通过正规商业途径获得。下述实施例中所涉及的实验方法,检测方法等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规实验方法,检测方法等。

[0029] 本发明所用多孔的球状活性氧化铝,购自河南铭泽科环保技术有限公司,直径3~5毫米,其技术指标如表1所示。

[0030] 表1

项目	单位	技术指标
Al ₂ O ₃	%	≥92
SiO ₂	%	≤0.10
Fe ₂ O ₃	%	≤0.04
Na ₂ O	%	≤0.40
灼烧减量	%	≤7.0
堆积密度(振实)	g/ml	0.52-0.68
比表面积	m ² /g	≥200
孔容	ml/g	≥0.40
吸水率	%	≥52
强度(25颗平均值)	N/粒	≥80
磨损率	%	≤0.5
含水率(%)	%	≤1.0

[0032] 实施例1制备碳酸二甲酯

[0033] 一种制备碳酸二甲酯的装置,包括列管式甲醇汽化器(换热面积为10m²)、碳酸丙

烯酯预热器(换热面积为 10m^2)、列管式反应器(直径2米,高6米,列管管径32毫米)和闪蒸罐,如图1所示,其中,列管式甲醇汽化器与列管式反应器顶部连通;列管式反应器顶部设有雾状分布器,碳酸丙烯酯预热器通过雾状分布器与列管式反应器连通;列管式反应器底部与闪蒸罐连通。

[0034] 利用上述的装置制备碳酸二甲酯:向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在 0.2Mpa ,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度 120°C 、压力 0.2MPa 条件下反应。从反应器底部取样分析,碳酸丙烯酯含量为 0.3% (质量百分数)。制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统)(反应流程如图2所示),经计算,碳酸二甲酯收率 99.5% (收率的高低,与碳酸丙烯酯的转化率有关,即与反应条件有关;与后续分离提纯操作控制也有关)。

[0035] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为 $80:100$ 。

[0036] 所述催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝(直径为 $3\sim 5$ 毫米)为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每 1000 克催化剂中含有碳酸钾 220 克,碳酸钠 100 克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为 $220:100$ 溶解在 $50^\circ\text{C}\pm 3^\circ\text{C}$ 的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为 22% ;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为 $680:220:100$),浸渍 10 小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在 $150^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 条件下烘干 5 小时,再放入马弗炉中,在 450°C 条件下焙烧 6 小时,即得。

[0037] 实施例2制备碳酸二甲酯

[0038] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在 0.2Mpa ,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度 115°C 、压力 0.2MPa 条件下反应。从反应器底部取样分析,碳酸丙烯酯含量为 0.2% 。制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统),经计算,碳酸二甲酯收率 99.7% 。

[0039] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为 $80:100$ 。

[0040] 所用反应装置、催化剂,同实施例1。

[0041] 实施例3制备碳酸二甲酯

[0042] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在 0.2Mpa ,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至 $110\sim 120^\circ\text{C}$,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度 110°C 、压力 0.2MPa 条件下反应。从反应器底部取样分析,碳酸丙烯酯含量为 0.1% 。制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统),经计算,碳酸二甲酯收率 99.8% 。

[0043] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为 $80:100$ 。

[0044] 所用反应装置、催化剂,同实施例1。

[0045] 通过上述实施例1、2、3可见,在反应压力 0.2Mpa 不变的情况下,控制反应器温度在

110℃时,碳酸丙烯酯转化率最高,可达99.9%。

[0046] 实施例4制备碳酸二甲酯

[0047] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在0.2Mpa,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至110~120℃,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度110℃、压力0.2MPa条件下反应,;制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统)。

[0048] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为80:100。

[0049] 所述催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝(直径为3~5毫米)为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾300克,碳酸钠130克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为300:130溶解在50℃±3℃的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为22%;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为570:300:130),浸渍10小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在150℃±10℃条件下烘干5小时,再放入马弗炉中,在450℃条件下焙烧6小时,即得。

[0050] 所用反应装置同实施例1。

[0051] 实施例5制备碳酸二甲酯

[0052] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在0.2Mpa,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至110~120℃,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度110℃、压力0.2MPa条件下反应,;制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统)。

[0053] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为75:100。

[0054] 所述催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝(直径为3~5毫米)为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾200克,碳酸钠130克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为200:130溶解在50℃±3℃的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为20%;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为670:200:130),浸渍10小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在150℃±10℃条件下烘干5小时,再放入马弗炉中,在450℃条件下焙烧6小时,即得。

[0055] 所用反应装置同实施例1。

[0056] 实施例6制备碳酸二甲酯

[0057] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在0.2Mpa,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至110~120℃,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度110℃、压力0.2MPa条件下反应,;制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统)。

[0058] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为85:100。

[0059] 所述催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝(直径为3~5毫米)为载体,其上负载有

碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾300克,碳酸钠80克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为300:80溶解在 $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为22%;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为620:300:80),浸渍10小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在 $150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干5小时,再放入马弗炉中,在 450°C 条件下焙烧6小时,即得。

[0060] 所用反应装置同实施例1。

[0061] 实施例7制备碳酸二甲酯

[0062] 向列管式甲醇汽化器中通甲醇,加温,控制压力在0.2Mpa,汽化的甲醇进入列管式反应器。给碳酸丙烯酯预热器加热,使碳酸丙烯酯升温至 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$,通过雾状分布器进入列管式反应器。列管式反应器内填充有催化剂,在温度 110°C 、压力0.2MPa条件下反应,;制备得到的碳酸二甲酯,从反应器底部进入闪蒸罐,进行提纯(气体进入气相甲醇、二甲酯去分离系统,液相进入丙二醇去提纯系统)。

[0063] 所述甲醇与碳酸丙烯酯在反应器内的质量比为82:100。

[0064] 所述催化剂,是以多孔的球状活性氧化铝(直径为3~5毫米)为载体,其上负载有碳酸钾和碳酸钠,每1000克催化剂中含有碳酸钾200克,碳酸钠80克;是通过以下方法制备得到的:将碳酸钾、碳酸钠按质量比为200:80溶解在 $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的水中,得混合溶液,其中碳酸钾的质量浓度为22%;将多孔的球状活性氧化铝浸泡到混合溶液中(活性氧化铝与混合溶液中碳酸钾、碳酸钠的质量比为720:200:80),浸渍10小时;然后慢慢加温将水蒸干,将浸渍后的多孔的球状活性氧化铝放入烘箱,在 $150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干5小时,再放入马弗炉中,在 450°C 条件下焙烧6小时,即得。所用反应装置同实施例1。

[0065] 上述虽然结合实施例对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

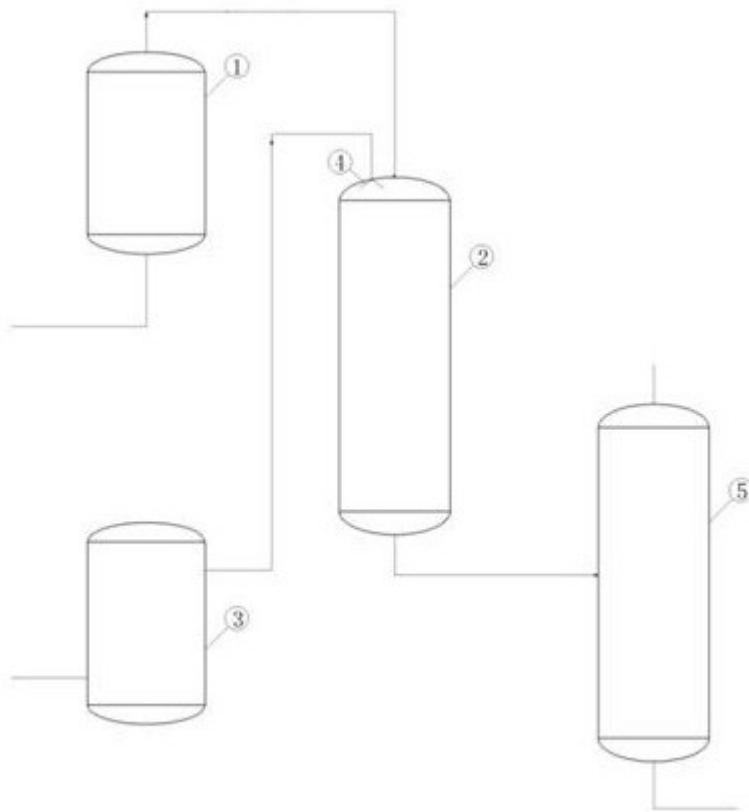


图1

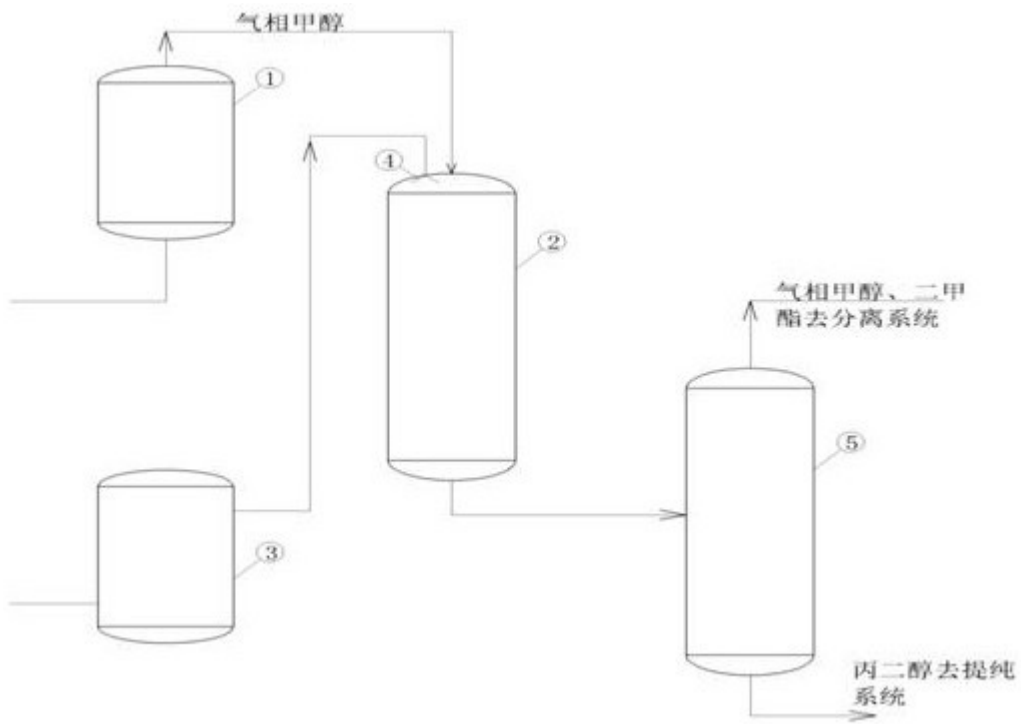


图2