



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115301245 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211023463.0

(22) 申请日 2022.08.25

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市拱墅区潮王路
18号

(72) 发明人 王建国 孔祥宇 谢亮 秦景辉

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

专利代理师 龚如朝

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

C10K 1/00 (2006.01)

C10K 1/34 (2006.01)

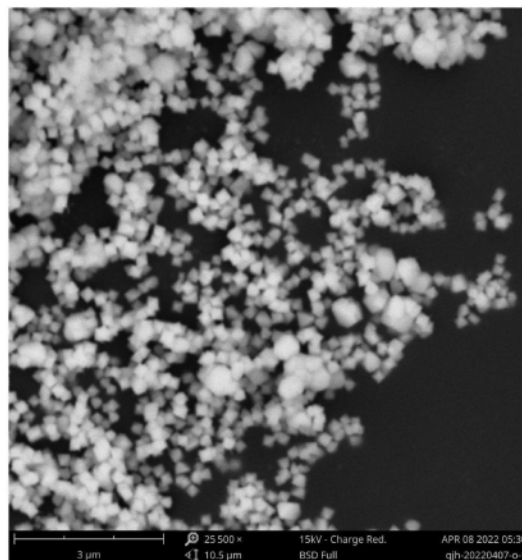
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂
及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂及其制备方法,所述催化剂的制备包括以下四步:第一步将钴类金属盐和2-甲基咪唑在室温下快速合成ZIF-67;第二步,将ZIF-67与铈类金属盐、铜类金属盐混合溶解,制备得到CuCeCo-ZIF;第三步即是将前两步得到的CuCeCo-ZIF进行热解,得到CuCeCo₂O₄;第四步将制备得到的CuCeCo₂O₄在管式炉中于含氢气气氛下进行煅烧,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}即制备完成。本发明制备的羰基硫水解催化剂在应用于脱除煤气中的羰基硫方面,具有水解效率高、绿色环保、难失活等优点,具有很好的应用前景。



1. 一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
第一步:将钴盐和咪唑类化合物在室温下快速反应合成金属有机骨架材料ZIF-67;
第二步:将ZIF-67与铈盐、铜盐混合溶解,反应制备得到CuCeCo-ZIF;
第三步:将前两步得到的CuCeCo-ZIF进行热解,制备得到复合金属氧化物CuCeCo₂O₄;
第四步:将制备得到的CuCeCo₂O₄在管式炉中于含氢气气氛下进行煅烧,使CuCeCo₂O₄的部分氧在煅烧过程中以氧气或氧原子的形式丢失,制备得到具有氧空缺的产物CuCeCo₂O_{4-x}。

2. 如权利要求1所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于具体包括以下步骤:

1) 将钴盐溶解于去离子水中并超声分散均匀,将咪唑类化合物溶解于去离子水中并超声分散均匀,然后将分散均匀的咪唑类化合物溶液滴加到钴盐溶液中,搅拌1-3min,并静置15min-30min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在60°C-90°C的真空干燥箱中干燥12h-24h,获得ZIF-67;

2) 将ZIF-67溶解在乙醇中,然后再加入铈盐和铜盐,混合溶液超声5min-15min,在60°C-90°C的油浴环境下反应6h-12h,通过离心收集产物,用乙醇多次洗涤,并在60°C-90°C的真空干燥箱中干燥12h-24h,得到CuCeCo-ZIF固体粉末;

3) 在马弗炉中将制备得到的CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以2°C/min-10°C/min升温速率升温至600°C-900°C,然后在600°C-900°C下热解1h-5h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,在含氢气气氛下于300°C-500°C温度下煅烧1h-5h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

3. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤1)中,钴盐为氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种,优选为乙酸钴;咪唑类化合物为2-甲基咪唑。

4. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤1)中,所述钴盐与咪唑类化合物的摩尔比为(2~5):(14.8-37),优选为1:7.3~7.5。

5. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤2)中,铈盐为氯化铈、硝酸铈、醋酸铈中的一种,优选为氯化铈;铜盐为氯化铜、硝酸铜、醋酸铜中的一种,优选为氯化铜。

6. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述铈盐和铜盐的摩尔比为(2~5):(18-45),优选为1:8~10。

7. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤2)中,铈盐和铜盐两者总质量与ZIF-67质量之比为0.2~0.3:1,优选为0.25~0.27:1。

8. 如权利要求2所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,其特征在于步骤4)中,含氢气气氛为H₂与N₂混合气,H₂体积浓度为10%-30%,混合气通入流量是30ml/min-50ml/min。

9. 如权利要求1~8任一所述方法制备的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂。

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及煤气精脱硫净化领域,具体涉及一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 煤气作为高炉炼铁的副产物,具有较高的热值,目前工厂中通常将其输送到各个车间,作为燃料进行利用。煤气中含有大量的含硫组分,其中最主要的就是羰基硫,直接燃烧后羰基硫会转变为二氧化硫无法达到排放标准,需要进行二次处理以达到环保要求,现有的技术主要是将煤气燃烧后生成的二氧化硫进行SCR脱硫净化技术,降低其硫组分含量。但该方法的弊端一方面在于需要处理的烟气体积较大,另一方面是在每个需要用到煤气的车间都建造脱硫装置,进而导致占地面积大,成本高。

[0003] 因此,将煤气中的羰基硫在源头进行处理,实现源头精脱硫,该方法处理的煤气量仅为燃烧后生成的烟气体积总量的60%,此外,源头处理只需要建造一个脱硫装置,经脱硫后的煤气输送到各个车间经燃烧后生成的二氧化硫可以达到直接排放的标准,无需二次处理。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的羰基硫水解催化剂易失活、效率低、反应温度较高的缺陷,从而提供一种低温水解、转化率高、难失活、稳定性好的具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂及其制备方法。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:

所述的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,包括以下步骤:

第一步:将钴盐和咪唑类化合物在室温下快速反应合成金属有机骨架材料ZIF-67;

第二步:将ZIF-67与铈盐、铜盐混合溶解,反应制备得到CuCeCo-ZIF;

第三步:将前两步得到的CuCeCo-ZIF进行热解,制备得到复合金属氧化物CuCeCo₂O₄;

第四步:将制备得到的CuCeCo₂O₄在管式炉中于含氢气气氛下进行煅烧,使CuCeCo₂O₄的部分氧在煅烧过程中以氧气或氧原子的形式丢失,制备得到具有氧空位的产物CuCeCo₂O_{4-x}。

[0006] 本发明羰基硫水解催化剂的制备方法,具体包括以下步骤:

1)将钴盐溶解于去离子水中并超声分散均匀,将咪唑类化合物溶解于去离子水中并超声分散均匀,然后将分散均匀的咪唑类化合物溶液滴加到钴盐溶液中,搅拌1-3min,并静置15min-30min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在60℃-90℃的真空干燥箱中干燥12h-24h,获得ZIF-67;

2)将ZIF-67溶解在乙醇中,然后再加入铈盐和铜盐,混合溶液超声5min-15min,在60℃-90℃的油浴环境下反应6h-12h,通过离心收集产物,用乙醇多次洗涤,并在60℃-90℃

的真空干燥箱中干燥12h-24h,得到CuCeCo-ZIF固体粉末;

3) 在马弗炉中将制备得到的CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以2°C/min-10°C/min升温速率升温至600°C-900°C,然后在600°C-900°C下热解1h-5h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,在含氢气气氛下于300°C-500°C温度下煅烧1h-5h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0007] 进一步地,步骤1)中钴盐为氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种,优选为乙酸钴;咪唑类化合物为2-甲基咪唑。

[0008] 进一步地,步骤1)中所述钴盐与咪唑类化合物的摩尔比为(2~5):(14.8-37),优选为1:7.3~7.5。

[0009] 进一步地,步骤2)中铈盐为氯化铈、硝酸铈、醋酸铈中的一种,优选为氯化铈;铜盐为氯化铜、硝酸铜、醋酸铜中的一种,优选为氯化铜。

[0010] 进一步地,步骤2)中所述铈盐和铜盐的摩尔比为(2~5):(18-45),优选为1:8~10。

[0011] 进一步地,步骤2)中铈盐和铜盐两者总质量与ZIF-67质量之比为0.2~0.3:1,优选为0.25~0.27:1。

[0012] 进一步地,步骤4)中,含氢气气氛为H₂与N₂混合气,H₂体积浓度为10%-30%,混合气通入流量是30ml/min-50ml/min。

[0013] 与现有技术对比,本发明技术方案,具有如下优点:

1、本发明合成了一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂。羰基硫水解催化剂的反应机理是将羰基硫转化为硫代碳酸氢根,硫代碳酸氢根分解为硫化氢和二氧化碳,但硫化氢易被氧化形成硫单质和硫酸盐,进而导致催化剂的寿命短、稳定性较差。本发明制备的羰基硫水解催化剂,通过铈的掺杂使催化剂上具有较多的铈的(111)晶面,使得硫化氢在催化剂表面上停留时间变短,可以快速的离开催化剂表面,减小了催化剂中毒的可能性。

[0014] 2、本发明制备的CuCeCo₂O_{4-x}羰基硫水解催化剂,其具有的氧空缺结构,可以吸附表面氧,减少对硫化氢的氧化作用,钴作为活性组分可以催化羰基硫水解,铜可以吸附水蒸气,使催化剂表面聚集大量的羟基,由于离子偶极作用,羟基和碳正离子相结合,转化为中间产物硫代碳酸盐,达到脱除羰基硫的目的。

附图说明

[0015] 图1为实施例1所得羰基硫水解催化剂的扫描电镜谱图;

图2为实施例1与对比例1所得羰基硫水解催化剂的电子自旋共振对比图。

[0016] 图3为实施例1所得羰基硫水解催化剂的吸附等温线谱图。

[0017] 图4为所得实施例1所得羰基硫水解催化剂的孔径谱图。

[0018] 图5为实施例1-5和对比例1-2所得羰基硫水解催化剂催化羰基硫转化率随吸附时间的关系图。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0020] 实施例1

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份乙酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将4.48份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌2min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在80℃的真空干燥箱中干燥24h,获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份金属盐(金属盐由氯化铈和氯化铜组成,其中铈和铜的摩尔比为1:9),超声混合溶液10min,在75℃的油浴中反应10h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以5℃/min升温速率升温至800℃,然后在800℃下热解3h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于400℃煅烧3h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0021] 实施例1所得一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的扫描电镜谱图如图1所示,吸附等温线谱图如图3所示,孔径谱图如图4所示。

[0022] 图1中可以看出CuCeCo_{204-x}催化剂含有八面体结构,包含较多的Ce的(111)晶面,这使催化剂对硫化氢的吸附较弱,可以使硫化氢迅速脱附,图3和图4可以看出,催化剂的比表面积较大,可以吸附水解离的羟基,使羰基硫和水在催化剂表面形成硫代碳酸氢根,孔径较大,可以使生成的硫单质和硫酸盐不易堵塞孔道。

[0023] 实施例2

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份氯化钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将3.5份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到氯化钴溶液中,搅拌2min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在80℃的真空干燥箱中干燥24h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份金属盐(金属盐由醋酸铈和氯化铜组成,其中铈和铜的摩尔比为1:9),超声混合溶液10min,在75℃的油浴中反应10h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以2℃/min升温速率升温至900℃,然后在900℃下热解3h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于500℃下煅烧3h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0024] 实施例3

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份

数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份乙酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将5.5份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌2min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在80℃的真空干燥箱中干燥24h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份金属盐(金属盐由氯化铈和醋酸铜组成,其中铈和铜的摩尔比为1:9),超声混合溶液10min,在75℃的油浴中反应10h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以10℃/min升温速率升温至700℃,然后在700℃下热解3h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于300℃下煅烧3h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0025] 实施例4

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份乙酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将4.48份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌2min,并静置30min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在60℃的真空干燥箱中干燥24h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份金属盐(金属盐由氯化铈和氯化铜组成,其中铈和铜的摩尔比为1:1),超声混合溶液10min,在75℃的油浴中反应10h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以5℃/min升温速率升温至800℃,然后在800℃下热解3h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于400℃下煅烧3h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0026] 实施例5

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份硝酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将4.48份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌1min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在90℃的真空干燥箱中干燥12h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份金属盐(金属盐由硝酸铈和硝酸铜组成,其中铈和铜的摩尔比为1:9),超声混合溶液10min,在90℃的油浴中反

应6h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以2℃/min升温速率升温至800℃,然后在800℃下热解3h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCeCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于400℃下煅烧3h,制备得到CuCeCo₂O_{4-x}。

[0027] 对比例1

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份乙酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将4.48份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌2min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在80℃的真空干燥箱中干燥24h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份氯化铜,超声混合溶液10min,在80℃的油浴中反应12h,通过离心收集CuCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以5℃/min升温速率升温至800℃,然后在800℃下热解2h,最后冷却至室温后得到CuCo₂O₄固体粉末;

4) 将CuCo₂O₄固体粉末放置在管式炉中,通入40ml/min的H₂与N₂混合气(H₂体积浓度为20%)的情况下,于300℃下煅烧3h,制备得到CuCo₂O_{4-x}。

[0028] 实施例1与对比例1所得羰基硫水解催化剂的电子自旋共振对比图如图2所示。图2中可以看出:实施例1催化剂在g=2.003处有明显的峰,可以确定制备的催化剂含有氧空缺。

[0029] 对比例2

一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂的制备方法,各原料的投料量按重量份数计,包括以下步骤:

1) 将1.2份乙酸钴溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将4.48份2-甲基咪唑溶解于25份去离子水中,并超声5min将溶液分散均匀,将分散均匀的2-甲基咪唑溶液滴加到乙酸钴溶液中,搅拌2min,并静置20min,通过离心收集产物,并用乙醇洗涤多次,然后在80℃的真空干燥箱中干燥24h,以获得ZIF-67;

2) 将0.2份ZIF-67溶解在100份乙醇中,然后再加入0.0515份氯化铜,超声混合溶液10min,在80℃的油浴中反应12h,通过离心收集CuCeCo-ZIF固体粉末,用乙醇多次洗涤,并在80℃的真空干燥箱中干燥24h;

3) 在马弗炉中将制备得到的上述CuCeCo-ZIF固体粉末进行热解,从室温以5℃/min升温速率升温至800℃,然后在800℃下热解2h,最后冷却至室温后得到CuCeCo₂O₄固体粉末。

[0030] 应用实施例1:

将实施例1-5和对比例1-2制备的催化剂应用于催化羰基硫水解转化,具体过程如下:将催化剂装填于固定床反应器中,床层温度为85℃,向催化剂床层中通入煤气,煤气组

成为： $300\text{mg}/\text{m}^3$ 的羰基硫、25%的一氧化碳、15%的二氧化碳，其余为氮气，常压操作，空速为 8000h^{-1} 。实施例1-5和对比例1-2所得羰基硫水解催化剂催化羰基硫转化率随吸附时间的关系图见图5，其中吸附时间5h、10h和20h三个时间点下羰基硫水解转化的试验结果汇总于表1。

表 1

序号	羰基硫转化率 (%)		
	5h	10h	20h
实施例 1	99.7	99.3	98.4
实施例 2	98.5	98.3	97.7
实施例 3	98.4	98.1	97.2
实施例 4	97.4	96.8	95.4
实施例 5	99.1	98.5	97.9
对比例 1	94.8	92.5	90.2
对比例 2	95.1	93.3	91.6

[0031] 由实施例1-5的检测数据可以看出，本发明提供的一种具有抗中毒能力的羰基硫水解催化剂在低温下具有较高的脱硫率(95%以上)，可用于固定床反应器或移动床反应器中，适用于含有羰基硫的气体的净化处理。由实施例1和实施例2、3的检测数据可以看出，当改变钴类金属盐和2-甲基咪唑的摩尔比较高或较低时，脱硫率有所下降。由实施例1和实施例4的检测数据可以看出，当改变铈和铜的摩尔比时，由于铜的含量减少，导致吸附的水蒸气和羰基硫的含量减少，脱硫效率下降。由实施例1和实施例5的检测数据可以看出，当改变金属盐的种类时，转化率略有降低，由此也证明优选的金属盐效果最佳。由实施例1和对比例1的检测数据可以看出，当不添加铈盐时，催化剂水解效率明显降低，这是由于在不含铈的情况下，无法使硫化氢快速在催化剂表面脱附，使得硫化氢被氧化生成硫单质和金属盐，将催化剂的稳定性产生较大影响。由实施例1和对比例2的检测数据可以看出，当不使用氢气煅烧时，无法形成氧空缺，催化剂的表面氧和晶格氧无法转移到催化剂的表面，进而脱除，对羟基的吸附能力减弱，水解效率降低。显然，上述实施例仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

[0032] 本说明书所述的内容仅仅是对发明构思实现形式的列举，本发明的保护范围不应被视为仅限于实施例所陈述的具体形式。

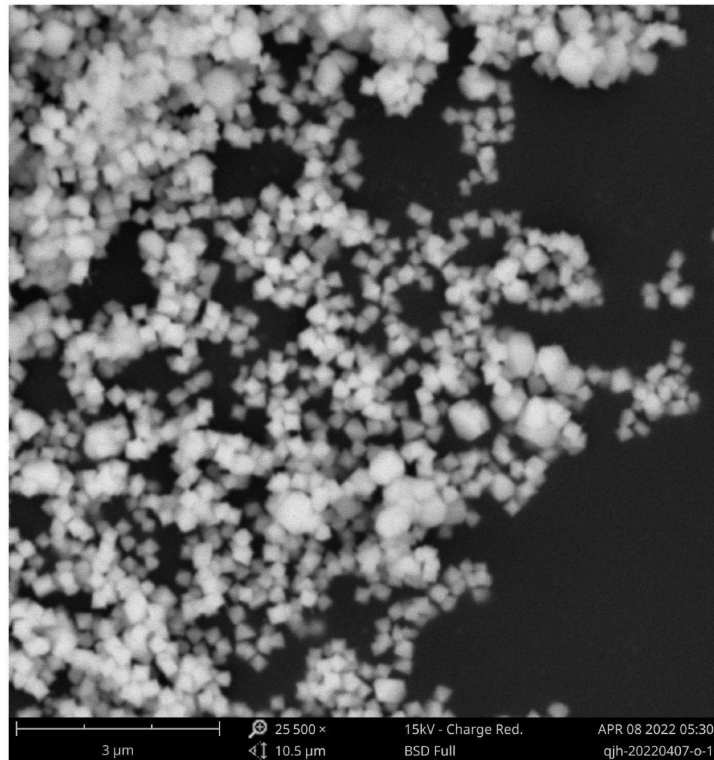


图1

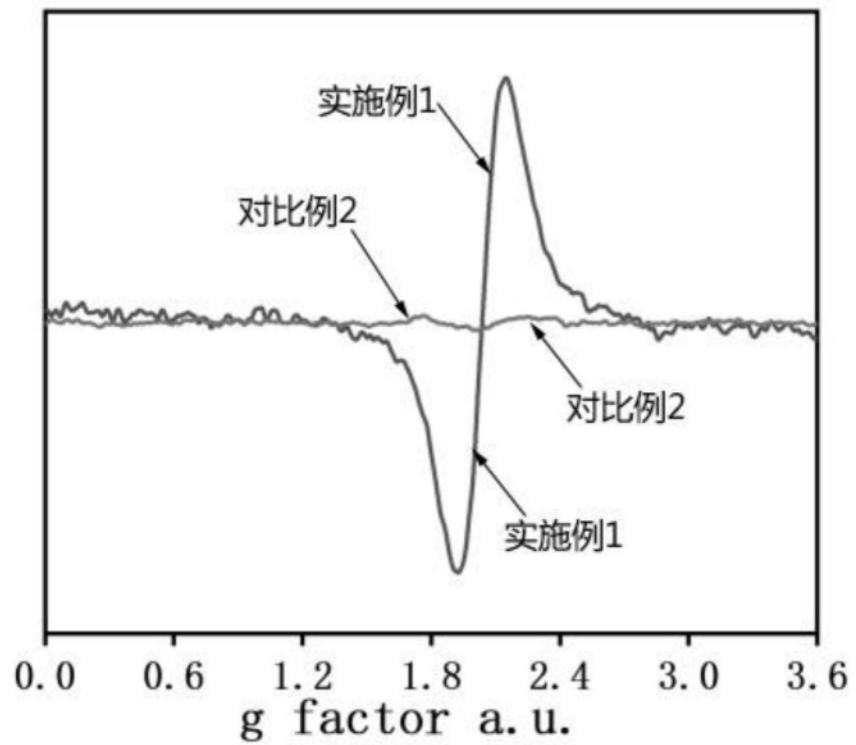


图2

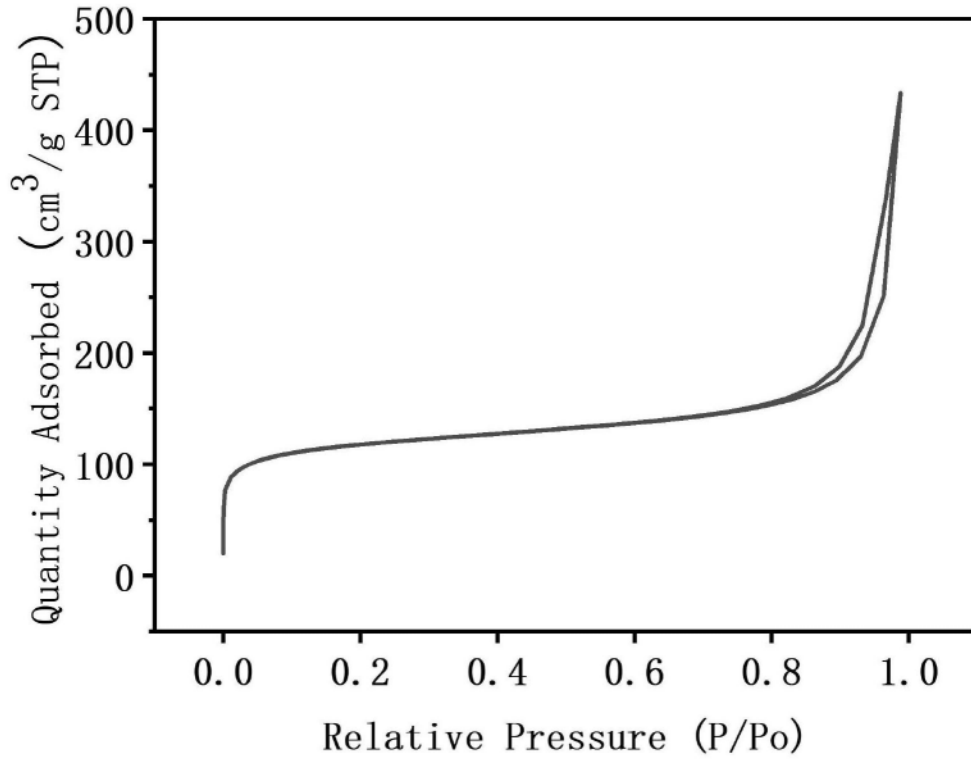


图3

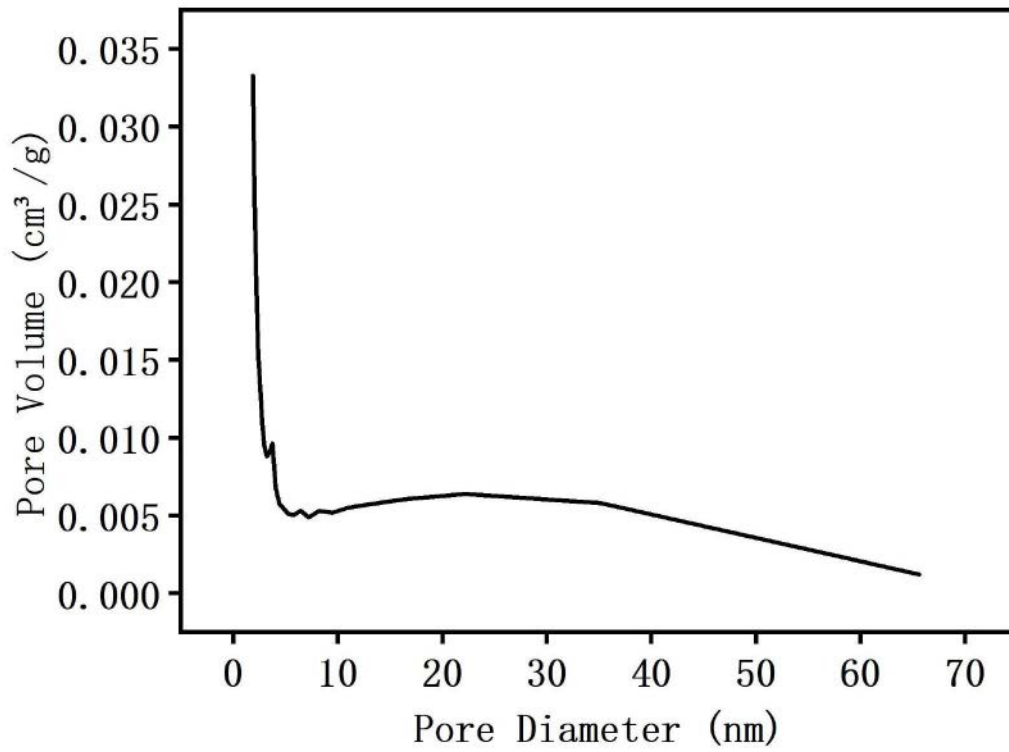


图4

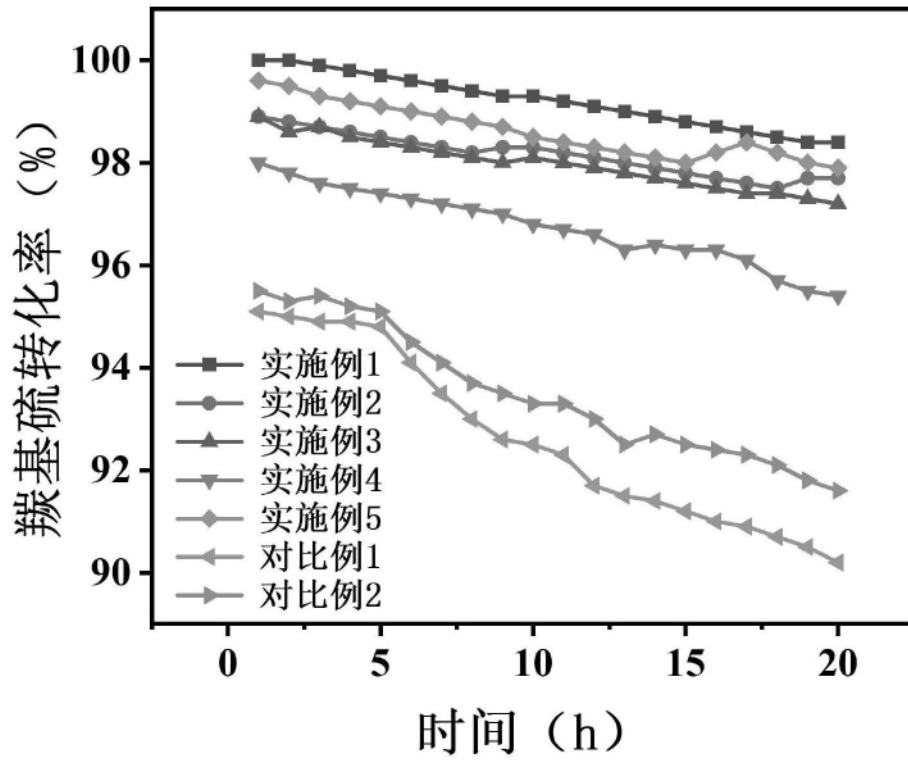


图5