



1. 一种同时制备 1,2,3,3,3-五氟丙烯和 2,3,3,3-四氟丙烯的方法，所述方法包括：

在含有催化剂的反应区中使 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷和 1,1,1,2,3-五氟丙烷的共混物脱氟化氢，从而形成包含所述 1,2,3,3,3-五氟丙烯和 2,3,3,3-四氟丙烯、未反应的氢氟烃和氟化氢的产物混合物，且将 1,2,3,3,3-五氟丙烯和 2,3,3,3-四氟丙烯的所述共混物与氟化氢和所述未反应的氢氟烃分离，制备 1,2,3,3,3-五氟丙烯和 2,3,3,3-四氟丙烯。

2. 权利要求 1 的方法，所述方法还包括将未反应的氢氟烃再循环返回反应区。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述方法于约 200℃ 至约 500℃ 下进行。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂选自氟化铝、氟化氧化铝和负载在氟化氧化铝上的金属。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述催化剂为氟化铝。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述方法在惰性气体存在下进行。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述惰性气体为氮气。

8. 权利要求 1 的方法，其中加至反应区的 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷与 1,1,1,2,3-五氟丙烷的摩尔比为约 10:1 至约 80:1。

9. 权利要求 8 的方法，其中加至反应区的 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷与 1,1,1,2,3-五氟丙烷的摩尔比为约 35:1 至约 80:1。

10. 权利要求 1 的方法，其中通过蒸馏将所述氢氟烯烃与氟化氢和氢氟烃分离。

## 氢氟烯烃的同时制备

### 发明背景

#### 发明领域

本公开涉及氢氟烯烃化合物的制备和纯化领域。本发明具体涉及一种通过使1,1,1,2,3,3-六氟丙烷和1,1,1,2,3-五氟丙烷催化脱氟化氢来同时制备1,2,3,3,3-五氟丙烯(FC-1225ye)和2,3,3,3-四氟丙烯(FC-1234yf)的方法。

#### 相关技术描述

认为含氟化合物例如氟氯烃(CFC)对地球的臭氧层有害。发现用于代替CFC的许多氢氟烃(HFC)引起全球变暖。因此,需要确定不破坏环境,且具有用作制冷剂、溶剂、清洁剂、发泡剂、气溶胶推进剂、传热介质、电介质、灭火剂、杀虫剂和动力循环工作流体所需性质的新型化合物。认为氟化烯烃,特别是在分子中包含一个或多个氢的那些物质(本文中称为氢氟烯烃)用于某些这些应用,例如用于制冷以及用于制备含氟聚合物的工艺。HFC-1225ye和HFC-1234yf的共混物用作制冷剂组合物,其引起全球变暖的可能性比起诸如HFC-134a共混物的制冷剂组合物要低。特别可用的为包含大于50%重量的HFC-1225ye的HFC-1225ye和HFC-1234yf的共混物,这样的话共混物不易燃。

美国专利6369284描述了一种通过脱氟化氢分别由HFC-236ea或HFC-236fa制备HFC 1225ye或HFC 1225zc的方法。美国专利6548719描述了一种使用碱金属氢氧化物和相转移催化剂使氢氟烃脱卤化氢来制备氢氟烯烃例如HFC-1234ze的方法。美国专利5679875和5396000公开了一种通过催化脱氟化氢由HFC-236ea制备



HFC-245eb 可容易地通过本领域已知的方法制备。例如 HFC-236cb 可容易地在 Pd/C 催化剂存在下通过六氟丙烯加氢制备。

根据本发明的一个实施方案，将 HFC-236ea 和 HFC-245eb 的混合物脱氟化氢，从而经所选的催化剂形成 HFC-1225ye 和 HFC-1234yf 的产物混合物。

使氢氟烃脱氟化氢可在气相中进行。使氢氟烃气相脱氟化氢可使用典型的脱氟化氢催化剂适当地进行。通常本发明的脱氟化氢可使用本领域已知的任何脱氟化氢催化剂进行。这些催化剂包括但不限于氟化铝；氟化氧化铝；负载在氟化铝上的金属；负载在氟化氧化铝上的金属；镁、锌以及镁和锌和/或铝的混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物；氧化镧和氟化氧化镧；铬的氧化物、氟化铬的氧化物和立方三氟化铬；碳、酸洗碳、活性炭、三维基质碳质材料；和负载在碳上的金属化合物。所述金属化合物为至少一种选自以下的金属的氧化物、氟化物和氟氧化物：钠、钾、铷、铯、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铈、铁、钴、镍、铜、锌及其混合物。

脱氟化氢催化剂包括如美国专利 5,396,000 所公开的氟化铝、氟化氧化铝、负载在氟化铝上的金属和负载在氟化氧化铝上的金属，该专利通过引用结合到本文中来。氟化氧化铝和氟化铝可如美国专利 4,902,838 所述制备，该专利通过引用结合到本文中来。合适的金属包括铬、镁(例如氟化镁)、VIIB 族金属(例如锰)、IIIB 族金属(例如镧)和锌。使用中，这些金属通常以卤化物(例如氟化物)、氧化物和/或卤氧化物形式存在。负载在氟化铝上的金属和负载在氟化氧化铝上的金属可通过美国专利 4,766,260 所述的方法制备，该专利通过引用结合到本文中来。在一个实施方案中，当使用负载的金属时，催化剂的总金属含量为约 0.1-20%重量，通常为约 0.1-10%重量。优选的催化剂包括基本上由氟化铝和/或氟化氧化铝组成的催化剂。

此外，脱氟化氢催化剂包括镁、锌以及镁和锌和/或铝的混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物。合适的催化剂可如下制备，例如干燥

氧化镁，直至基本上所有的水被除去，例如于约 100℃ 下干燥约 18 小时。随后将已干燥的材料转移至待用的反应器中。随后将温度逐渐升至约 400℃，同时保持氮气流通过反应器，以从氧化镁和反应器中除去任何剩余的痕量的湿气。随后将温度降至约 200℃，随后将任选用惰性气体(例如氮气)稀释的氟化试剂(例如 HF)或其他可蒸发含氟化合物(例如 HF、SF<sub>4</sub>、CCl<sub>3</sub>F、CCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>、CHF<sub>3</sub>、CHClF<sub>2</sub> 或 CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>) 通过反应器。惰性气体或氮气可逐渐减少，直至仅 HF 或其他可蒸发含氟化合物通过反应器。此时，温度可升至约 450℃，并保持在该温度下，以将氧化镁转化为氟化物含量相应于至少 40%重量，例如根据氟化试剂的流速和催化剂体积，保持 15-300 分钟。所述氟化物为氟化镁或氟氧化镁形式；催化剂的其余部分为氧化镁。本领域应理解的是，可调节氟化条件(例如时间和温度)，以提供高于 40%重量的含氟化物的材料。

催化剂制备的另一种合适的方法为将氢氧化铵加至硝酸镁和(如果存在)硝酸锌和/或硝酸铝的溶液中。将氢氧化铵加至硝酸盐溶液中至 pH 为约 9.0-9.5。加入完毕时，将溶液过滤，将得到的固体水洗，干燥，并缓慢加热至 500℃，进行煅烧。随后煅烧好的产物用如上所述的合适的含氟化合物处理。

制备包含一种或多种金属氟化物的金属(即镁，任选还包含锌和/或铝)氟化物催化剂的另一种方法为搅拌下，用 48%的含水 HF 处理金属卤化物或硝酸盐在去离子水中的水溶液。继续搅拌过夜，在蒸汽浴上将浆状物蒸发至干。随后将已干燥的固体在空气中于 400℃ 下煅烧约 4 小时，冷却至室温，碾碎，筛分，提供用于催化剂评价的材料。

此外，脱氟化氢催化剂包括氧化镧和氟化氧化镧。

可采用与本领域已知的用于制备氟化氧化铝类似的任何方式制备合适的氟化氧化镧组合物。例如可通过氟化氧化镧制备催化剂组合物。

还可通过本领域众所周知的技术制备合适的催化剂组合物,所述技术为沉淀氢氧化物形式的镧,随后干燥和煅烧,形成氧化物。随后所得到的氧化物可如本文所述进行预处理。

通过高温(例如于约200℃至约450℃)下用含氟化合物预处理,可将催化剂组合物氟化为所需的氟含量。可采用任何方便的方式用可蒸发含氟化合物(例如 HF、SF<sub>4</sub>、CCl<sub>3</sub>F、CCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>、CHF<sub>3</sub>、CHClF<sub>2</sub> 或 CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>)进行预处理,所述方式包括在用于进行脱氟化氢反应的反应器中进行。可蒸发含氟化合物是指当在所指定条件下经过催化剂时,将催化剂氟化至所需程度的含氟化合物。

合适的催化剂可如下制备,例如干燥 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,直至基本上所有的湿气被除去,例如于约400℃下干燥约18小时。随后将已干燥的催化剂转移至待用的反应器中。随后将温度逐渐升至约400℃,同时保持 N<sub>2</sub> 流通过反应器,以从催化剂和反应器中除去任何剩余的痕量的湿气。随后将温度降至约200℃,将可蒸发含氟化合物通过反应器。如果需要,氮气或其他惰性气体可用作稀释剂。可将 N<sub>2</sub> 或其他惰性稀释剂逐渐减少,直至仅可蒸发含氟化合物通过反应器。此时温度可升至约450℃并保持在该温度下,将 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化至氟化物 LaF<sub>3</sub> 的含量相应于至少80%重量,根据含氟化合物流和催化剂体积,例如保持15-300分钟。

用于催化剂制备的另一种合适的方法为将氢氧化铵加至 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的溶液中。将氢氧化铵加至硝酸盐溶液至 pH 为约 9.0-9.5。加入完毕时,将溶液过滤,将得到的固体水洗,并缓慢加热至约400℃进行煅烧。随后将已煅烧的产物用如上所述的合适的可蒸发含氟化合物处理。

此外,脱氟化氢催化剂包括铬的氧化物、氟化铬的氧化物和立方三氟化铬。立方三氟化铬可由 CrF<sub>3</sub>XH<sub>2</sub>O 制备,其中 X 为 3-9,优选为 4,于约350℃至约400℃下在空气或惰性气氛(例如氮气或氩气)中加热 3-12 小时,优选 3-6 小时。

立方三氟化铬单独或与其他铬化合物一起用作脱氟化氢催化剂。立方三氟化铬的制备见述于美国专利 6,031,141, 该专利通过引用结合到本文中来。值得注意的是, 包含其中至少 10%重量的铬为立方三氟化铬形式的铬的催化剂组合物, 特别是其中至少 25%的铬为立方三氟化铬形式的催化剂组合物, 尤其是其中至少 60%的铬为立方三氟化铬形式的催化剂组合物。铬(包括立方三氟化铬)可负载在各种材料上和/或与各种材料通过物理方法混合, 所述材料例如碳、氟化铝、氟化氧化铝、氟化镧、氟化镁、氟化钙、氟化锌等。优选各种组合, 包括立方三氟化铬与氟化镁和/或氟化锌的组合。

此外, 脱氟化氢催化剂包括公开于美国专利 6,369,284 中的活性炭或三维基质碳质材料, 该专利通过引用结合到本文中来; 或公开于美国专利 5,268,122 中的碳或负载在碳上的金属, 例如钠、钾、铷、铯、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铈、铁、钴、镍、铜、锌及其混合物, 该专利通过引用结合到本文中来。来自以下来源中任一种的碳可用于本发明的方法: 木材、泥煤、煤、椰壳、骨、褐煤、基于石油的残渣和糖。可用的市售可得的碳包括用以下商标出售的物质:

Barneby & Sutcliffe™、Darco™、Nucharm、Columbia JXN™、Columbia LCK™、Calgon PCB、Calgon BPL™、Westvaco™、Norit™和 Barnaby Cheny NB™。

碳包括酸洗碳(例如经盐酸处理的碳, 或经盐酸处理随后经氢氟酸处理的碳)。酸处理通常足以提供包含灰分少于 1000ppm 的碳。碳的合适的酸处理见述于美国专利 5,136,113, 该专利通过引用结合到本文中来。碳还包括三维基质多孔碳质材料。其实例见述于美国专利 4,978,649, 该专利通过引用结合到本文中来。值得注意的是, 如下制得三维基质碳质材料: 将气态或蒸汽态含碳化合物(例如烃)引入大量碳质材料(例如炭黑)颗粒中; 分解含碳化合物以在颗粒表面上淀积碳; 和用包含蒸汽的活化剂气体处理所得到的材料, 提供多孔碳质材料。因此形成碳-碳复合材料。



催化剂的物理形状不是关键的,且可例如包括粒料、粉末或颗粒。此外,对于负载在碳上的催化剂,所述碳可为粉末、颗粒或粒料等形式。虽然不是必需,但未经氟化的催化剂在使用前可用 HF 处理。认为这样将某些表面氧化物转化为氟氧化物。可如下完成该预处理,将催化剂放置在合适的容器(可为用于进行本发明的反应的反应器),随后使 HF 通过已干燥的催化剂,因此用 HF 部分饱和催化剂。可如下方便地进行,在例如约 200℃ 至约 450℃ 下,将 HF 通过催化剂一定的时间(例如约 15-300 分钟)。

催化脱氟化氢可适当地在约 200℃ 至约 500℃ 下进行,且在另一个实施方案中,于约 300℃ 至约 450℃ 下进行。接触时间通常为约 1 至约 450 秒,且在另一个实施方案中,为约 10 至约 120 秒。

反应压力可为低于大气压、大气压或高于大气压。通常优选接近大气压的压力。但是,在减压下(即压力小于 1 个大气压)进行脱氟化氢反应是有利的。

催化脱氟化氢可任选在惰性气体(例如氮气、氦气或氩气)存在下进行。加入惰性气体可用于提高脱氟化氢程度。值得注意的是,该方法中进行脱氟化氢的惰性气体与氢氟烃的摩尔比为约 5:1 至约 1:1。氮气为优选的惰性气体。

用于催化脱氟化氢的反应区可为如美国专利 6,540,933 所述的由镍、铁、钛或其合金制造的反应容器,该专利通过引用结合到本文中。还可使用任选用合适形式的金属填充的这些材料(例如金属管)的反应容器。当提到合金时,是指包含约 1 至约 99.9% 重量的镍的镍合金、包含约 0.2 至约 99.8% 重量的铁的铁合金和包含约 72 至约 99.8% 重量的钛的钛合金。值得注意的是,使用由镍或镍合金制成的空的(未填充的)反应容器,所述镍合金例如包含约 40% 重量至约 80% 重量的镍,例如 Inconel™ 600 镍合金, Hastelloy™ C617 镍合金或 Hastelloy™ C276 镍合金。

当用于填充时,金属或金属合金可为颗粒或成型的形状,例如多孔板、环、丝、丝网、片、管、丸(shot)、网(gauze)或毛。

得自氢氟烃共混物的脱氟化氢的产物混合物包含氢氟烯烃、未反应的氢氟烃和氟化氢。未反应的氢氟烃的量和相对比例取决于反应达到的转化百分比以及氢氟烃共混物的组成。未反应的氢氟烃可再循环返回反应区,用于制备另外的 HFC-1225ye 和 HFC-1234yf。通过常规方法(例如蒸馏)可从反应产物、氟化氢和未反应的氢氟烃回收产物 HFC-1225ye 和 HFC-1234yf。

在一个实施方案中,加至反应区的氟烃 HFC-236ea 与 HFC-245eb 的比率可为约 10:1 至约 80:1。加至反应区的两种氟烃的比率决定由产物混合物制得的 HFC-1225ye 与 HFC-1234yf 的比率。在另一个实施方案中,加至反应区的 HFC-236cb 与 HFC-245eb 的比率为约 35:1 至约 80:1。

以下实施例用于说明本发明,而不是要限制本发明。

### 实施例 1

在碳质催化剂上将  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$  和  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  脱氟化氢为  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (E 和 Z 异构体)和  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

如下将  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (摩尔比 30:1)和氮气的混合物通过反应器。向 Hastelloy™ 镍合金反应器(外径 2.54cm×内径 2.17cm×长 24.1cm)中加入 14.32g(25ml)基本上如美国专利 4,978,649 所述制备的球形(8 目)三维基质多孔碳质材料,该专利通过引用结合到本文中来。用夹在反应器外侧的 5"×1"陶瓷带状加热器加热反应器的已填充的部分。位于反应器壁和加热器之间的热电偶测定反应器温度。向反应器中加入碳质材料后,将氮气(10ml/分钟,  $1.7 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ )通过反应器,在 1 小时内将温度升至 200°C,并于该温度下再保持 4 小时。于 350°C 下,将 10sccm 氮气( $1.7 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ )和 15sccm( $2.5 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ )  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2/\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  的共混物混合,流过反应器。随

后将温度升至 400℃，流速保持恒定。将两种温度下的流出液取样并通过  $^{19}\text{F}$  NMR 分析。将一部分总反应器流出液在线取样，使用配备质量选择检测器的气相色谱(GC-MS)分析有机产物；结果汇总于表 1。包含有机产物和无机酸(例如 HF)的大多数反应器流出液用苛性碱水溶液中和处理。

**表 1**

温度, °C	N <sub>2</sub> 流 (sccm)	HFC 流 (sccm)	浓度, (%摩尔)		
			CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CF=CHF	Unks
350	10	15	57.8	39.2	3.0
400	10	15	55.5	37.7	6.8

Unks = 未知物

### 实施例 2

使用氟化氧化铝合成 CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> 和 CF<sub>3</sub>CF=CHF

向 15 英寸(38.1cm) × 3/8 英寸(0.95cm)Hastelloy 管中加入 7.96g(13cc)研磨至 12-20 目(0.84-1.68mm)的  $\gamma$ -氧化铝。在氮气吹扫(50sccm,  $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )下, 于 200℃ 下加热 15 分钟活化催化剂。将温度升至 325℃ 下保持 10 分钟, 升至 400℃ 下保持 20 分钟, 随后降至 300℃ 下保持 60 分钟。将氮气流降至 35sccm( $5.8 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 以 12sccm( $2.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )加入无水 HF 蒸汽 35 分钟。随后将温度升至 325℃ 下保持 60 分钟、350℃ 下保持 60 分钟、375℃ 下保持 90 分钟、400℃ 下保持 30 分钟和 425℃ 下保持 40 分钟。随后将氮气流降至 25sccm( $4.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 增至 20sccm( $3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流降至 15sccm( $2.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 流增至 28sccm( $4.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流降至 5sccm( $8.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 升至 36sccm( $6.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流关闭, 将 HF 流增至 40sccm( $6.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 121 分钟。

反应器的温度设定为 400℃, 将 10sccm( $1.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )氮气和 15sccm( $2.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ) CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub> 和 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F 的各种共混物的

混合物通过反应器，接触时间为 60 秒。将流降至 5sccm( $8.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ ) 氮气和 7.5sccm( $1.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ) HFC，接触时间为 120 秒。在两种设定的条件对流出液取样并通过  $^{19}\text{F}$  NMR 分析。通过 GC 测得的流出液组成列于表 2。

表 2

温度, °C	N <sub>2</sub> 流 (sccm)	236ea:245eb 比率	HFC 流 (sccm)	浓度, %摩尔		
				CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CF=CHF	Unks
400	5	10:1	7.5	85.6	11.9	2.5
400	5	30:1	7.5	58.0	39.3	2.7
400	5	50:1	7.5	44.3	54.2	1.5
400	5	80:1	7.5	30.2	68.6	1.2

Unks = 未知物

### 实施例 3

使用氟化氧化铝合成  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  和  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$

向 15 英寸(38.1cm) × 3/8 英寸(0.95cm)Hastelloy 管中加入 7.87g(13cc)研磨至 12-20 目(0.84-1.68mm)的  $\gamma$ -氧化铝。在氮气吹扫 (50sccm,  $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )下, 于 200°C 下加热 15 分钟活化催化剂。将温度升至 325°C 下保持 10 分钟, 升至 400°C 下保持 20 分钟, 随后降至 300°C 下保持 60 分钟。将氮气流降至 35sccm( $5.8 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 以 12sccm( $2.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )加入无水 HF 蒸汽 35 分钟。随后将温度升至 325°C 下保持 60 分钟、350°C 下保持 60 分钟、375°C 下保持 90 分钟、400°C 下保持 30 分钟和 425°C 下保持 40 分钟。随后将氮气流降至 25sccm( $4.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 增至 20sccm( $3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流降至 15sccm( $2.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 流增至 28sccm( $4.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流降至 5sccm( $8.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ ), 将 HF 升至 36sccm( $6.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 20 分钟。随后将氮气流关闭, 将 HF 流增至 40sccm( $6.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )保持 121 分钟。

反应器的温度设定为 375°C, 将 13sccm( $2.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ )摩尔比为 9:1 的  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$  和  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  的共混物的混合物通过反应器, 接

触时间为 60 秒。通过 GC-MS 测得的流出液组成列于下表 3，以%摩尔表示。

**表 3**

1234yf	Z-1225ye	1234ze	E-1225ye	236ea	245eb
8.85	17.55	1.35%	2.2%	69.8%	0.3%

虽然已说明和描述了本发明的具体实施方案，但本领域技术人员可进行进一步的修改和改进。因此，需要应理解的是，本发明不局限于说明的具体形式，预期在不脱离本发明的精神和范围的基础上随附的权利要求书涵盖所有的改变。