

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/78

C08G 63/82

C07C 67/60

C07C 69/82



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01814872.7

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220716C

[22] 申请日 2001.8.24 [21] 申请号 01814872.7

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 29 [33] US [31] 60/228,695

[32] 2001. 3. 20 [33] US [31] 09/812,581

[86] 国际申请 PCT/US2001/026487 2001.8.24

[87] 国际公布 WO2002/018471 英 2002.3.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.28

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 小 C · E · 苏姆纳 R · B · 舍帕德

审查员 孙丽芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 聚酯前体纯化方法

[57] 摘要

公开了一种纯化聚酯前体的方法,其中使衍生自对苯二甲酸和一种或多种二醇的聚酯低聚物通过将低聚物氢化来纯化,由此着色不纯物转化为无色化合物并由此改进低聚物的颜色。着色不纯物存在于用于制备低聚物的对苯二甲酸中并在制备对苯二甲酸期间形成。由公开的方法获得的纯化/脱色低聚物可用于制备高分子量聚酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种方法, 包括使含对苯二甲酸的聚酯低聚物与负载或悬浮氢化催化剂在氢气存在下在温度 200 至 290℃和氢气分压高达 55.13 巴表压下接触, 其中所述聚酯低聚物的聚合度为 2 至 20。
- 5 2. 一种纯化衍生自对苯二甲酸和至少一种二醇的具有聚合度 2 至 20 的低聚物的方法, 包括使处于熔体相的低聚物与氢气在温度 200 至 290℃和氢气分压高达 55.13 巴表压下在氢化催化剂存在下接触。
 3. 权利要求 2 的方法, 其中氢化催化剂包括至少一种铂族金属。
 4. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂选自钌、铑、钨、铂、钨、镍和其混合物。
 - 10 5. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂选自沉积在催化剂载体材料上的钨、铂和其混合物。
 6. 权利要求 5 的方法, 其中所述催化剂载体材料选自 ZrO_2 、炭、二氧化硅、氧化铝、沸石、 TiO_2 和其混合物。
 - 15 7. 权利要求 5 的方法, 其中所述催化剂载体包括炭。
 8. 权利要求 2 的方法, 其中低聚物具有聚合度 2 至 10。
 9. 权利要求 2 的方法, 其中二醇包括乙二醇、环己烷二甲醇、丁二醇或其混合物。
 10. 一种纯化衍生自对苯二甲酸和至少一种选自乙二醇、环己烷二甲醇、丁二醇和其混合物的二醇的具有聚合度 3 至 5 和 b' 色值 4 至 7 的低聚物的方法, 包括使处于熔体相的低聚物与氢气在温度 240 至 270℃和氢气压力 10.34 至 27.57 巴表压下在选自包括沉积在催化剂载体材料上的钨或铂的负载催化剂的氢化催化剂存在下接触。
 - 20 11. 权利要求 10 的方法, 其中低聚物衍生自对苯二甲酸和乙二醇, 催化剂为炭载钨催化剂。
 - 25

聚酯前体纯化方法

相关信息

- 5 本申请要求 2000 年 8 月 29 日申请的发明名称为“由粗对苯二甲酸生产高质量 PET 的方法”的 US 临时申请 60/228,695 的权益。

发明背景

- 10 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 目前通过纯化的对苯二甲酸 (PTA) 与乙二醇缩聚生产。购买或生产 PTA 代表 PET 生产和其它含 PTA 的聚酯的原材料的主要成本, 并且 PTA 方法的主要部分集中于纯化粗对苯二甲酸。粗对苯二甲酸必须纯化以便可用于生产高质量的、浅颜色的聚酯。粗对苯二甲酸可通过催化氢化着色不纯物同时将 4-羧基苯甲醛 (CBA) 转化为对甲苯甲酸然后结晶产品 (PTA) 而纯化, 由此生产 PTA。
- 15 该纯化可通过将粗对苯二甲酸 (CTA) 在温度 260 至 280℃ 下溶于去离子水中得到 20 至 30% 溶液进行。将所得溶液用氢气在固定床催化剂 (通常 Pd/C) 存在下处理。将氢化的溶液加入一系列结晶器中, 在其中慢慢冷却生产结晶 PTA。所得 PTA 通过过滤收集并且必须在使用前干燥。由于涉及高温, 因此该方法必须在昂贵的钛压力容器中进行, 并且
- 20 是高耗能的。结果, CTA 向 PTA 的纯化需要明显增加 PTA 成本中的大量资金。此成本自然加入最终聚酯的成本中。消除生产 PTA 所需的资金或用 CTA 取代 PTA 将大大降低聚酯生产的成本。

下面列举涉及对苯二甲酸 (TPA) 酯氢化除去着色体的几种方法。

- US3,501,420 公开了在醇中解聚废 PET 获得对苯二甲酸酯溶液。
- 25 将所得溶液氢化以除去着色体。在该方法中, PET 在与氢气接触前主要转化为单体酯。该 TPA 脱色溶液可用于制备高质量 PET。未具体涉及生产高质量 PET 的相关的专利 (未审日本专利申请 50-142537) 公开了一种通过解聚并氢化废弃 PET 制备环己烷二甲醇 (CHDM) 的方法。在该方法中, 将废弃的 PET 在乙二醇中在氢气和氢化催化剂存在下解聚,
- 30 由此将 PET 转化为环己烷二羧酸的乙二醇酯溶液。将此步骤的产品与催化剂分离并再次用氢气在高压下在第二种氢化催化剂存在下处理。第二步的目的是将环己烷二羧酸酯转化为 CHDM 溶液。

US3, 487, 100公开了由粗TPA制备的对苯二甲酸双羟乙基酯(BHET)可通过在氢化催化剂存在下用氢气处理脱色。将BHET溶于水中并过滤除去低聚物质(它们不溶于水)。将过滤的溶液在温度范围50-100℃下处理。尽管氢化处理降低氟不纯物,但BHET必须在溶液中并且产品在进一步使用前必须结晶。另一缺点是低聚物不能通过此方法加工。

发明概述

我们已发现,着色不纯物可从通过在负载或悬浮的催化剂上的金属相中催化氢化粗对苯二甲酸(CTA)和乙二醇得到的低聚物中除去。本发明提供的方法包括使含对苯二甲酸的聚酯低聚物或预聚物与负载或悬浮氢化催化剂在氢气存在下在温度约200至约290℃下接触。(据报道PET低聚物在温度大于330℃下进行自发放热)。使熔融低聚混合物在温度约200至约280℃(取决于乙二醇的含量)、优选约240至约270℃和氢气分压高达约55.13巴(表压)(barg; 800磅/平方英寸表压 - psig)、优选氢气分压约10.34至27.57巴(表压)(150至400 psig)下与载体催化剂接触。将所得氢化产物通过常规方法聚合生产高质量聚酯。本发明的一个优点是消除了纯化作为生产聚酯原料的对苯二甲酸的需求。该方法消除了通常在常规对苯二甲酸纯化方法中出现的处理步骤:浆料混合、浆料溶解、氢化、结晶、分离、干燥和回收产物。生产含对苯二甲酸残余物的纯化低聚物的资金基本上集中于一个低压氢化床中。

本发明提供一种用粗对苯二甲酸作为原料取代纯化的对苯二甲酸生产高质量聚酯或聚酯预聚物的方法。本发明消除了对生产纯对苯二甲酸所需的昂贵装置的需求。

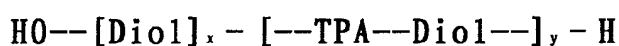
发明详述

粗对苯二甲酸(CTA)是氢化前对二甲苯的自氧化产品。在CTA中发现的主要不纯物为4-羧基苯甲醛(CBA)。已证实这些着色不纯物为主要的二羧基茛酮异构体(具有较少量的单和三-羧基茛酮)与二羧基苯偶酰的混合物。这些高着色羧基茛酮化合物可被氢化至无色羧基茛化合物。已证实其它化合物如二羧基二苯甲酮和二羧基联苯浓度较低。尽管基本上任何等级的CTA可用于制备用作本发明方法起始原料的低

聚物,但是使用的CTA一般含低于约4000 ppm的CBA,优选低于700 ppm的CBA,最优选约50至250 ppm的CBA。

CTA一般在温度约200至约280℃下与至少一种二醇反应,由此生产可按照本发明氢化的低聚物。合适的酯化压力包括但不限于高达约27.6 barg (400 psig)和优选高达约13.8 barg (200 psig)的那些。该反应可自酸催化或用合适的酯化催化剂如钛或有机酸或无机酸催化。低聚物混合物一般在一个或多个反应器组中生产。在工业实践上通常使用两个反应器。此外,可在一个或多个间歇反应器中生产单体和单体混合物。用于酯化的合适反应器是本领域已知的,因此不需要在这里描述。酯化通常进行约1至约4小时。应理解,通常反应温度越低,反应时间越长。酯化反应的产品为具有聚合度(DP)约2至约20并且含不纯物如CBA和有色体的低聚物混合物。低聚物优选具有DP约2至10,最优选约3至5,其中DP定义为低聚物的数均分子量除以重复单元的分子量。可用于本发明的低聚物还可由如下通式表征:

15



其中Diol为二醇组分如乙二醇、1,4-环己烷二甲醇等的二价残基,TPA为对苯二甲酸的二价残基,x为0或1,y具有平均值约2至20。本发明方法的低聚起始物质不溶于水,因此可与如US3,487,100中所述氢化的BHET区别。该低聚物具有b*值至少3,一般为约4至7。本文所描述和记载的b*值在Hunter Ultra Scan 8000光谱仪上用ASTM颜色测试测定的L,a,B颜色刻度b*颜色测量值测定。

脱色低聚物混合物可通过用于生产聚酯的常规方法聚合。聚合或缩聚在本领域已知的常规反应器中按连续或间歇方式进行。

合适的缩聚催化剂包括钛、镓、锆、锡、锑、铝、铋、硅、锆的化合物,锑、锆、钛的化合物或其混合物是优选的。当使用锆或锑时,加入的催化剂的量为约5至约400 ppm,优选约20至约300 ppm。低聚物混合物进行熔体相缩聚,由此生产具有聚合度约20至约120的前体聚合物。前体聚酯在高温下操作的一个或多个反应器组中产生。为有助于除去过量二醇、水、醇和前体反应产品,将缩聚反应器在真空下进行或用惰性气体净化。惰性气体为不引起不需要的反应或产品特

征的任何气体。合适的气体包括但不限于 CO₂、氢气、氮气和氦气。

通常将来自缩聚反应的聚酯产品造粒，以易于操作。对与可结晶的聚酯，则将聚酯结晶并用本领域已知的装置和条件在固态中进行聚合。然而，本发明可结晶的聚酯还可在不造粒或变为固态下通过例如
5 但不限于 US5,597,891、US5,648,032（其公开的内容这里作为参考引入）中描述的那些方法直接加入模塑装置中。

本发明的氢化-脱色方法一般对在制备高分子量聚酯方法中形成的低聚物进行。然而，可在聚酯生产工艺的其它点使用本发明，只要所要氢化的原材料为能够通过选取的氢化反应器泵入并且接触催化剂
10 进行所需的反应的液体形式即可。例如，氢化原料也可为预聚物。氢化步骤在使用颗粒氢化催化剂时可早至在第一低聚物形成反应器并早至在第一与第二低聚物形成反应器之间用固定和/或滴流床进行。氢化步骤还可在酯化与缩聚之间、缩聚之后或之间的任何点进行。在其中选取的缩聚催化剂与氢化催化剂反应的实施方案中，优选在加入缩聚
15 催化剂之前进行氢化。

本发明方法可通过使含对苯二甲酸的低聚物与氢气在负载或悬浮催化剂存在下在温度约 200℃至约 280℃（取决于乙二醇含量），优选约 240℃至约 270℃，和在某些实施方案中更优选约 250 至约 260℃，和氢气压力约 3.45 至 55.13 barg（约 50 至约 800 psig）下接触而进
20 行。氢气压力优选为约 10.34 至 27.57 barg（150 至 400 psig），更优选约 10.34 至 20.68 barg（150 至 300 psig）。合适的氢化时间包括至多约 3 小时的那些时间。应理解，氢化时间随选取的催化剂的量和活性以及氢气分压和操作方式而变化。该氢化方法可用催化剂浆料或固定床按间歇、半连续或连续操作方式进行。该方法优选滴溜床
25 反应器按连续操作方式进行，其中低聚物熔体在高温高压下流过并通过一个或多个负载氢化催化剂床。该氢化可在用于制备低聚物的稀释剂如二醇，例如乙二醇存在下进行。使用的稀释剂的量可为约 5 至 50 wt %，按低聚物的重量计。

可用于本发明方法的氢化催化剂的例子包括铂族金属，如钌、铑、钯、铂和铱。还可使用镍。合适的催化剂可市购自 Englehard and Sud
30 Chemie。优选的氢化催化剂包括钯、铂和镍催化剂，特别是在催化剂载体材料上含约 0.1 至约 10 wt % 的钯或铂的负载催化剂。合适的催

化剂载体材料包括但不限于 ZrO_2 、炭、二氧化硅、氧化铝、沸石、 TiO_2 和其混合物，其中优选炭。根据本发明氢化的低聚物具有 b^* 值低于约 3，优选低于约 2，并包含低于 250 ppm 的 CBA。

可由按照本发明脱色的低聚物生产的聚酯包括聚酯均聚物和共聚物，它们适用于各种用途，包括包装、薄膜、片材、涂料、粘结剂和模塑制品等。食品包装是本发明某些聚酯特别优选的用途。这些聚酯包括含对苯二甲酸或间苯二甲酸，优选至少约 50 mol % 对苯二甲酸和在某些情况下优选至少约 75 mol % 对苯二甲酸的二羧酸组分，和含至少一种选自乙二醇、环己烷二甲醇、二甘醇、丁二醇和其混合物的二醇的二醇组分。这些聚酯可进一步包括含量至多约至约 50 mol % 一种或多种不同的二羧酸或至多约至约 50 mol % 一种或多种二醇（基于 100 mol % 二羧酸和 100 mol % 二醇）的共聚单体残基。在某些实施方案中，二羧酸组分、二醇组分或各自分别至多约 25 mol % 或至多约 15 mol % 的共聚单体改性是优选的。合适的二羧酸共聚单体包括芳族二羧酸、二羧酸的酯、二羧酸的酸酐和其混合物。更具体合适的二羧酸共聚单体包括优选具有 8 至 14 个碳原子的芳族二羧酸、具有 4 至 12 个碳原子的脂族二羧酸或具有 8 至 12 个碳原子的环脂族二羧酸。二羧酸共聚单体的例子包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯基-3,4'-二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和其混合物等。

合适的二醇共聚单体包括优选具有 6 至 20 个碳原子的环脂族二醇或优选具有 3 至 20 个碳原子的脂族二醇。这些二醇的例子包括三甘醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羟乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2,4,4-四甲基环丁二醇、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷、异山梨醇、氢醌和其混合物等。聚酯可由两种或多种上述二醇制备。

优选的共聚单体包括间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯、2,6-萘二羧酸、二甘醇、1,4-环己烷-二甲醇、1,4-丁二

醇、1,2,4-苯三酸酐、其混合物等。还可包括双官能共聚单体如羟基苯甲酸等。

5 本发明的聚酯还可包括少量三官能共聚单体如1,2,4-苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四酸二酐、季戊四醇和本领域通常已知的其它形成聚酯的多元酸或多元醇。此外,尽管不是要求的,但若需要,可使用通常用于聚酯的添加剂。这些添加剂包括但不限于着色剂、调色剂、颜料、炭黑、玻璃纤维、填料、冲击改性剂、抗氧剂、稳定剂、阻燃剂、再热助剂、缩醛降低化合物、氧清除化合物、阻挡改进剂如片状颗粒等。

10 正如说明书和最后的权利要求中使用的,残基是指在特定的反应路径或随后的配方或化学产品中所获得产品的部分,无论该部分是否实际由这些化学物质获得。因此,聚酯中的乙二醇残基是指聚酯中的一个或多个 $-OCH_2CH_2O-$ 重复单元,无论是否乙二醇用于制备该聚酯、类似地,聚酯中的癸二酸残基是指聚酯中的一个或多个 $-CO(CH_2)_8CO-$ 部分,15 无论该残基是否通过癸二酸或其酯反应制备聚酯而获得。

间苯二甲酸的共聚物可在不首先生产纯间苯二甲酸下由粗间苯二甲酸生产,因为粗间苯二甲酸中的着色不纯物还可通过氢化处理除去。除去了对苯二甲酸方法中描述的间苯二甲酸方法的类似处理步骤。

20 低聚物原料中存在的CBA通过氢化方法转化为对甲苯甲酸,尽管明显量的CBA转化为可聚合产品4-羟甲基苯甲酸,取决于氢化条件。因此,优选保持尽可能低的CBA浓度。着色不纯物在CTA中的存在浓度通常为约100 ppm,并且在PTA中发现类似量(尽管较低)的其氢化产品。因此,通过本发明方法无新化合物加入低聚物产品中。

25 本发明将通过下面其优选实施方案的实施例进一步说明,尽管应理解,除非另有说明,包括的这些实施例仅用于说明目的,而不用来限制本发明范围。

实施例1

30 在装有玻璃衬里的300 mL钛高压釜中,加入通过乙二醇与CTA按分别1.3/1摩尔比在260℃下反应2小时制备的低聚物(50 g)。该低聚物具有L,a,B颜色刻度b'颜色测量值6.9(在Ultra Scan 8000光

谱仪上用 ASTM 颜色测试法测量), 和聚合度 4.5。此低聚物为用于下面实施例 1-6 的起始物质。加入乙二醇(25 g)和 0.5 %Pd/C 氢化催化剂(1 g), 并将所得混合物用氢气加压至 1.03 barg (约 15 psig)。将该混合物加热至 214℃下 90 分钟, 同时将压力用氢气保持在 6.34 barg (约 92 psig)下。冷却后, 将混合物从高压釜中取出并研磨为粉末(除去催化剂大颗粒后)。对研磨的产品按如上所述进行颜色测量。产品的 b' 值为 1.9。

实施例 2

在装有玻璃衬里的 300 mL 钛高压釜中, 加入实施例 1 中描述的低聚物(75 g)和 0.5 %Pd/C 氢化催化剂(1 g)。将所得混合物用氢气加压至 1.03 barg (约 15 psig)。将该混合物加热至 235℃下 90 分钟, 同时将压力用氢气保持在 17.92 barg (260 psig)下。冷却后, 将混合物从高压釜中取出并研磨为粉末(除去催化剂大颗粒后)。对研磨的产品按如上所述进行颜色测量。产品的 b' 值为 1.4。

实施例 3-5

按照实施例 2 的工艺, 不同的是温度和压力按照表中列出的变化。按照实施例 1 中的描述测量各聚合物的 b'。结果列于表 1 中。

表 1

实施例号	温度(℃)	H ₂ 压力(psi)	B'
起始物质			6.9
1	214	92	1.9
2	235	260	1.4
3	265	320	2.4
4	238	170	0.4
5	240	130	1.4

实施例 7-36

将按照实施例 1 的描述制备的并具有聚合度 3.9 至 5.8 的 PET 低聚物(1.5 kg 样品)在 0.5 wt % 炭载钯催化剂存在下用各种温度和压力

条件和各种催化剂量进行氢化。将低聚物和催化剂加入装有与取样支架连接的底部冲洗阀(与钛筛子配备)的 3.8 升(1 US 加仑)钛高压釜中,该取样支架与用加热带包裹的铝加热块匹配。加热块的温度借助插入块中的热电偶控制并保持在 260℃。将高压釜用氢气加压至 100
5 psig 并加热至所需温度。当温度达到 160℃时,将该混合物以每分钟 400 转搅拌。当混合物达到所需温度时,将样品经底部冲洗阀取出。通过加入氢气将压力调节至所需压力并将搅拌速度升至 900 rpm。按 30 分钟间隔取样,其中在预定的条件下操作 90 分钟后取出最后的样品。将这些样品用甲醇皂化并借助气相色谱分析 CBA 的甲基酯、对甲苯甲
10 酸、1,4-环己烷二羧酸(CHDA)、2,6-和 2,7-二羧基茛酮,以及 2,6-和 2,7-二羧基茛。实施例 7-38 的各实验中使用的条件和催化剂的量以及在低聚物中初始和氢化期间存在的着色二羧基茛酮的浓度在表 2 中给出,其中 Temp 为氢化的温度(℃),Press 为在给定温度下的氢
气压力,Cat 为使用的 0.5 wt% 炭载钨催化剂的克数 g。在 0、30、60
15 和 90 下给出的值是指 1 kg 低聚物中初始(取样时间 = 30 min)、氢化 30 分钟后(取样时间 = 30 分钟)、氢化 60 分钟后(取样时间 = 60 分钟)和氢化 90 分钟后(取样时间 = 90 分钟)存在的二羧基茛酮的 mg。对 CHDA 给出的值是指 1kg 低聚物中在 90 分钟氢化后存在的 CHDA 的 mg 数。

表2

实施例	No.	Temp	Press	Cat	二羧基茚酮的浓度				CHDA
					0	30	60	90	
	7	240	13.8	11.4	135	116	107	97	746
	8	240	27.6	11.4	138	108	79	77	1783
	9	240	41.4	11.4	147	141	106	95	2259
	10	240	55.1	11.4	152	112	85	71	3562
	11	240	55.1	11.4	138	131	93	63	3446
	12	240	27.6	5.7	69	58	66	59	339
	13	240	41.4	5.7	34	30	25	23	518
	14	260	27.6	11.4	5	3	2	2	459
	15	260	41.4	11.4	58	38	27	29	2023
	16	260	27.6	11.4	192	-	145	102	1945
	17	260	27.6	11.4	187	155	143	129	1014
	18	260	41.4	11.4	170	-	178	122	867
	19	260	13.8	11.4	179	-	147	103	805

表2 (续)

实施例	No.	Temp	Press	Cat	二羧基茚酮的浓度				CHDA
					0	30	60	90	
	20	260	41.4	11.4	152	93	71	48	3048
	21	260	13.8	11.4	184	142	140	104	231
	22	260	41.4	11.4	213	165	125	122	1638
	23	260	27.6	5.7	272	251	257	253	242
	24	260	41.4	5.7	262	270	243	233	661
	25	260	13.8	5.7	154	147	146	136	683
	26	260	27.6	5.7	186	155	162	140	1165
	27	260	41.4	5.7	175	193	185	180	1657
	28	260	27.6	5.7	36	38	41	34	608
	29	280	13.8	11.4	205	113	88	72	923
	30	280	27.6	11.4	144	104	55	40	2947
	31	280	41.4	11.4	157	118	86	81	4034

表2(续)

实施例	No.	Temp	Press	Cat	二羧基茛酮的浓度				CHDA
					0	30	60	90	
	32	280	55.1	11.4	131	109	70	54	3897
	33	280	41.4	5.7	103	94	90	97	832
	34	280	27.6	5.7	66	71	68	58	293
	35	280	13.8	5.7	77	77	73	73	156
	36	280	27.6	11.4	82	54	46	53	791

实施例 37-44

在底上装有 60 目筛子的 40.64 cm (16-英寸) 长 2.54 cm (1 - 英寸) 不锈钢管中, 投入 126 ml 具有平均直径 1 -mm 的 1% 炭载钌催化剂。将反应器借助装有带式加热器的铝加热块加热。温度通过插入加热块的热电偶监测。催化剂床的温度通过插入催化剂床的热电偶监测。将反应器与顶部的低聚物加料管线和气体加料管线, 以及底部的收集罐连接。将收集罐在顶部放空入背压调节器, 通过该背压调节器控制反应器压力毫克反应器气体净化。将收集罐与在线烧结金属过滤器 (7 μ m) 连接, 该烧结金属过滤器与排空入 300 mL 玻璃釜的高温计量阀连接。将玻璃釜的顶部与计量阀连接, 装有 N₂ 入口和气体出口, 并用加热线圈包裹。将 PET 低聚物计量加入装有机械搅拌器、冷凝器和底部上的与 6.4 mm (0.25 英寸) 不锈钢管连接的玻璃管。将该不锈钢管与 Braun-Lube 容积泵连接, 该容积泵能够将熔融低聚物以速率 1 mL/min 至 12.5 mL/min 抽入反应器中。泵顶盖和不锈钢管(加料管线) 装入用带式加热器或筒形加热器加热的铝加热块中。H₂ 加料管线不加热。质量流控制器控制 H₂ 流速。H₂ 流速在 15 至 80 mL/min 之间变化。

起始低聚物按照实施例 1 中的描述制备并具有聚合度 5.8 和 5.1。在实施例 37-40 中使用的低聚物(DP=5.8)中的茛酮浓度为 227 mg 每 kg 低聚物, 在实施例 41-44 中使用的低聚物(DP=5.1)中的茛酮浓度为 182 mg 每 kg 低聚物。将低聚物以速率以速率 3 mL/min 或 6 mL/min 加入反应器中, 氢气压力为 10.34 barg (150 psig), 反应器内的温度为 260℃。在反应器达到稳定状态后收集产品, 并按照如上所述分析样品。实施例 37-44 的各实验中使用的条件以及在低聚物中初始和氢

化期间存在的着色二羧基茛酮的浓度在表 3 中给出，其中加料速率以 mL/min 给出，对茛酮和 VHDA 给出的值是指 mg 茛酮和 CHDA/kg 低聚物。

5

表 3

实施例 No.	加料 速度	茛酮	CHDA
37	3	1	93
38	3	15	3071
39	3	17	2609
40	6	15	841
41	6	42	683
42	3	2	1239
43	6	0	543
44	3	0	226

实施例 45

在装有玻璃衬里的 300 mL 钛高压釜中，加入实施例 1 中描述的低聚物(100g；聚合度 5.8)和 2 % 负载在硅酸铝上的 Pd 氢化催化剂(0.57 g)。将所得混合物用氢气加压至 1.03 barg (约 15 psig)。将该混合物加热至 260℃，加热 90 分钟，同时将压力用氢气保持在 27.6 barg (260 psig)下。冷却后，将混合物从高压釜中取出并研磨为粉末（除去催化剂大颗粒后）。对研磨的产品按前面实施例中的描述进行分析。结果概列于表 4 中（以 mg 茛酮/kg 低聚物给出）。

15

表 4

实施例 No.	茛酮	CHDA
起始低聚物	314	0
45	30	2735

20

本发明已通过特别参考其优选的实施方案进行了描述，但应理解可在本发明精神和范围内进行各种变化和改进。