



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112441908 A

(43)申请公布日 2021.03.05

(21)申请号 201910829933.4

(22)申请日 2019.09.04

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72)发明人 朱庆才 张海涛 畅延青

(51)Int.Cl.

C07C 51/265(2006.01)

C07C 63/38(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

B01J 31/26(2006.01)

B01J 31/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

合成2,6-萘二甲酸的方法

(57)摘要

本发明合成2,6-萘二甲酸的方法,主要解决现有技术中2,6-二异丙基萘空气氧化生成的粗2,6-萘二甲酸中杂质2-乙酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸含量较高的问题。本发明通过采用合成2,6-萘二甲酸的方法,包括如下步骤:(1)以醋酸为溶剂,在催化剂存在下,2,6-二异丙基萘与含自由氧的氧化剂反应,以2,6-二异丙基萘投料总重为100计,中间产物6-异丙基-2-萘甲酸与2,6-二异丙基萘投料总重的重量比0.05以下;(2)添加K和Br,继续反应0.5-2h;其中步骤(1)中所述催化剂包括Co化合物、Mn化合物、Br化合物和K化合物的技术方案,较好的解决了该问题,可用于2,6-萘二甲酸的生产中。

1. 合成2,6-萘二甲酸的方法,包括如下步骤:

(1) 以醋酸为溶剂,在催化剂存在下,2,6-二异丙基萘与含自由氧的氧化剂反应,以2,6-二异丙基萘投料总重为100计,中间产物6-异丙基-2-萘甲酸与2,6-二异丙基萘投料总重的重量比0.05以下;

(2) 添加K和Br,继续反应0.5-2h;

其中步骤(1)中所述催化剂包括Co化合物、Mn化合物、Br化合物和K化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(2)添加K与步骤(1)中K的质量比为0.1~1。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(2)添加Br与步骤(1)中Br的质量比为0.1~1。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(2)添加K的量与添加Br的量的摩尔比为0.2~5。

5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征是步骤(1)和步骤(2)反应的温度独立选自160~220°C。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征是步骤(1)和步骤(2)反应的压力独立为2-3MPa。

7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征是,相对于步骤(1)中反应釜中的溶剂的质量,步骤(1)中2,6-二异丙基萘进料空速为0.001~0.003min⁻¹。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,Mn与Co的摩尔比为0.5~2。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,Br与(Co+Mn)的摩尔比为1~4。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征是步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,K与(Co+Mn)的摩尔比为2~5。

合成2,6-萘二甲酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及合成2,6-萘二甲酸的方法。

背景技术

[0002] 2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)及其衍生物是制备各种聚酯、聚氨酯材料以及液晶聚合物(LCP)等的重要单体,特别是2,6-NDA与乙二醇缩聚制得的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)在薄膜、包装容器(尤其是啤酒瓶)和工业纤维中具有广阔的应用前景。由于2,6-NDA结构上的高度对称性,使得PEN具有直链聚合物的特性,是一种刚性好、强度大、热加工性能优异的高性能材料。与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相比,PEN耐热性、阻隔性、机械性能、耐化学药品性、抗紫外线等性能更为优越。

[0003] 目前工业上主要通过二烷基萘在Co-Mn-Br催化剂下空气液相氧化合成2,6-NDA,2,6-二烷基萘氧化法制2,6-NDA,氧化反应为液相放热反应,采用Co-Mn-Br催化剂体系,以乙酸为溶剂,反应温度约为200℃,反应压力约为3MPa。由于其反应条件较温和,反应易于控制,因而成为目前工业化生产2,6-NDA的唯一方法。2,6-二烷基萘氧化法包括2,6-二甲基萘氧化法、2,6-二异丙基萘氧化法、2,6-烷基酰基萘氧化法和2,6-二乙基萘氧化法。如美国专利US 5183933(标题为:Process for preparing 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid)采用2,6-二甲基萘(2,6-DMN)制得2,6-NDA,其收率为93%。在各种不同的2,6-二烷基萘相氧化法中,由于2,6-二甲基萘的物理性质和2,7-二甲基萘的物理化学性质相似,分离比较困难,操作成本较高;而2,6-二异丙基萘(2,6-DIPN)易于与原料(异构体混合物)分离、提纯,操作成本较低。因此,从工业生产和经济成本来看,2,6-DIPN氧化法制备2,6-NDA的工艺路线更具有发展前景。2,6-二异丙基萘在溶剂中进行催化氧化可制得2,6-N DCA。但是如采用2,6-二甲基萘氧化时相似的反应条件来氧化2,6-二异丙基萘,产物2,6-NDA的收率低于50%。Hirose Isao等(欧洲专利EP031510019,标题为Process for producing,2,6-naphthalenedicarboxylic acid form 2,6-diisopropyl naphthalene)根据实验结果认为,含有异丙基的萘环活性较高,在氧化初期容易由萘环上的异丙基形成过氧化氢,过氧化氢的氢基不稳定很快分解成萘酚化合物。萘酚化合物不易氧化,最终导致发生萘环开裂生成偏苯三酸。为提高氧化产物2,6-NDA的收率,抑制副反应的发生,不少研究者进行了研究。发现在2,6-二异丙基萘的氧化反应中,反应器内原料浓度不宜过高,否则初始阶段会反应过快,使副反应加速,2,6-NDA收率下降,副产物偏苯三酸增加。可采用将2,6-二异丙基萘连续进料或以少量多次加入方式,以控制反应器内的原料保持在低浓度状态。如专利US4709088(标题为:Process for preparing 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid)则采用半连续的方式进行,将原料2,6-DIPN以一定的速率连续投入催化剂及溶剂的混合液中反应,进料结束后再经2h深度氧化,2,6-NDA的收率为91.7mol%,但其催化剂用量非常大。

[0004] 粗2,6-NDCA中含有许多杂质,不同反应原料,由于反应历程不同,粗产物中杂质的种类和含量完全不同,主要的杂质有偏苯三酸(TMA)、溴代-2,6-NDA、醛衍生物(2-甲酰基-6-萘甲酸)、2-萘甲酸、有色物质、Co、Mn、Br残渣等,如果不除去,将严重影响聚酯质量。例如

TMA会使聚合物中产生支链,影响其线性,使聚合物的机械强度降低;溴代-2,6-NDA会降低聚合物的软化点;醛衍生物会使聚合链中断,影响聚合速度和分子量,还会使聚合物颜色变深,影响其外观质量(焦宁宁等.2,6-萘二甲酸合成和提纯技术进展[J].石化技术与应用.2002,20(6):410-416)。因此,粗2,6-萘二甲酸必须提纯。而杂质含量的高低直接影响提纯的效果,如以2,6-DIPN氧化生产2,6-NDA,目前尚未有明确的指标,但我们通过大量实验发现,其杂质中主要是2-甲酰基-6-萘甲酸(2,6-FNA)和2-乙酰基-6-萘甲酸(2,6-ANA),这两种杂质的含量对聚合物的性能及色泽影响很大,类似于对二甲苯(PX)氧化制对苯二甲酸(TA)中的对羧基苯甲醛(4-CBA),而在PTA行业中,4-CBA在加氢精制前有严格的限定,通常其含量为0.25~0.35wt%。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是现有技术中2,6-二异丙基萘空气氧化生成的粗2,6-萘二甲酸中杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸含量较高的问题,提供一种2,6-萘二甲酸合成方法,该方法可以显著降低粗2,6-萘二甲酸中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸含量。

[0006] 为解决上述技术问题本发明的技术方案如下:

[0007] 合成2,6-萘二甲酸的方法,包括如下步骤:

[0008] (1)以醋酸为溶剂,在催化剂存在下,2,6-二异丙基萘与含自由氧的氧化剂反应,以2,6-二异丙基萘投料总重为100计,中间产物6-异丙基-2-萘甲酸与2,6-二异丙基萘投料总重的重量比0.05以下;

[0009] (2)添加K和Br,继续反应0.5-2h;

[0010] 其中步骤(1)中所述催化剂包括Co化合物、Mn化合物、Br化合物和K化合物。

[0011] 通过在步骤(2)补加K和Br,可以降低萘二甲酸中2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸含量,而同比在步骤(1)中就提前补加相当的K和Br,远不及本发明。

[0012] 上述技术方案中,步骤(2)添加K与步骤(1)中K的质量比优选为0.1~1,例如但不限于步骤(2)添加K与步骤(1)中K的质量比为0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95等等,更优选为0.3~0.5。

[0013] 上述技术方案中,步骤(2)添加Br与步骤(1)中Br的质量比优选为0.1~1,例如但不限于步骤(2)添加Br与步骤(1)中Br的质量比为0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95等等,更优选0.3~0.5。

[0014] 上述技术方案中,步骤(2)添加K的量与添加Br的量的摩尔比优选为0.2~5,例如但不限于0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5等等,更优选为0.5~2。为了方便,步骤(2)中的K和Br可采用KBr为原料进行补加,此时步骤(2)同时添加K的量与同时添加Br的量的摩尔比为1.0。。

[0015] 上述技术方案中,步骤(1)和步骤(2)反应的温度独立选自优选为160~220℃。

[0016] 上述技术方案中,步骤(1)和步骤(2)反应的压力独立优选为2-3MPa。

[0017] 上述技术方案中,相对于步骤(1)中反应釜中的溶剂的质量,步骤(1)中2,6-二异丙基萘进料空速优选为0.001~0.003min⁻¹。

[0018] 上述技术方案中,步骤(1)和步骤(2)含自由氧的气体的进料速度,含自由氧的气

体以空气计,相对于步骤(1)2,6-二异丙基萘的进料速率的摩尔比独立优选为10~30,例如但不限于独立为11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29等等。

[0019] 上述技术方案中,步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,Mn与Co的摩尔比优选为0.5~2,例如但不限于0.52、0.55、1、1.12、1.52、1.82、1.98。

[0020] 上述技术方案中,步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,Br与(Co+Mn)的摩尔比优选为1~4,例如但不限于2.2、2.5、3、3.2、3.52、3.98。

[0021] 上述技术方案中,步骤(1)中所述催化剂中以Co为1摩尔计,K与(Co+Mn)的摩尔比优选为2~5,例如但不限于2.2、2.5、3、3.2、3.52、3.98、4.51、4.99。

[0022] 上述技术方案中,Co优选以醋酸钴形式使用,和/或Mn优选以醋酸锰形式使用,和/或K优选以溴化钾或醋酸钾形式使用,和/或Br优选以碱金属溴化物形式使用,所述碱金属溴化物更优选溴化钾。

[0023] 上述技术方案中,醋酸钴以 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计、醋酸锰以 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计、Br化合物以KBr计,K化合物以KBr与 CH_3COOK 总计,步骤(1)溶剂醋酸与催化剂质量优选为4~20,例如但不限于步骤(1)溶剂醋酸与催化剂质量为5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19等等。

[0024] 上述技术方案中,步骤(2)之后优选包括固液分离、和/或对固相进行醋酸洗涤、和/或对固相进行水洗涤的步骤,更优选包括干燥的步骤。醋酸洗涤温度优选大于60℃至醋酸沸点以下,和/或水洗涤温度优选大于60℃至水沸点以下。关于沸点,本领域研究人员应知道可随着操作压力的不同而变化。

[0025] 本发明采用Co:Mn:Br:K=1:1:2:5(摩尔比)的催化剂配比,以醋酸为溶剂,在反应温度为200℃、反应压力2.75MPa,2,6-二异丙基萘以相比于溶剂醋酸的质量比为 0.0013min^{-1} 的速率进入反应器,同时通入空气反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g,添加相比于初始投料中的KBr的质量比为1/3的KBr,然后在进行反应1h,反应结束后,所得反应产物经过滤、洗涤、干燥后经分析其杂质2-乙酰基-6-萘甲酸的含量仅为0.15wt%,2-乙酰基-6-萘甲酸的含量也仅为0.16wt%,为后续分离提纯大大降低了难度,从而取得了较好的技术效果。

具体实施方式

[0026] 【实施例1】

[0027] (1) 将311.25g $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、306.25g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、297.5gKBr、367.5g CH_3COOK 和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0028] (2) 将含有99.2gKBr的醋酸溶液496g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-乙酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0029] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0030] 【实施例2】

[0031] (1) 将415.13gCo(OAc)₂·4H₂O、204.24gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、367.5gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0032] (2) 将含有99.2gKBr的醋酸溶液496g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0033] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0034] 【实施例3】

[0035] (1) 将207.56gCo(OAc)₂·4H₂O、408.48gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、367.5gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0036] (2) 将含有99.2gKBr的醋酸溶液496g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0037] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0038] 【实施例4】

[0039] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、367.5gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0040] (2) 将含有29.75gKBr的醋酸溶液148.9g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0041] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0042] 【实施例5】

[0043] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、367.5gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0044] (2) 将含有148.75gKBr的醋酸溶液743.75g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0045] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0046] **【实施例6】**

[0047] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、892.5gKBr、245.35gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0048] (2) 将含有297.5gKBr的醋酸溶液992g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0049] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0050] **【实施例7】**

[0051] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、1256.2gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以20g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0052] (2) 将含有99.2gKBr的醋酸溶液496g加入反应釜中,维持反应条件不变的情况下继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0053] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0054] **【比较例1】**

[0055] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、297.5gKBr、367.5gCH₃COOK和7700g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入足量的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0056] (2) 继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。

[0057] 为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0058] **【比较例2】**

[0059] 与实施例1的区别仅在于,将99.2gKBr的醋酸溶液496g也添加在步骤(1)中,具体

为:

[0060] (1) 将311.25gCo(OAc)₂·4H₂O、306.25gMn(OAc)₂·4H₂O、396.7gKBr、367.5gCH₃COOK和8196g醋酸混合加入反应釜中,然后开启搅拌并升温至200℃,反应釜压力控制在2.75MPa,将1000g2,6-二异丙基萘先升温至熔融态,然后以10g/min的速率进入反应釜中,同时通入80L/min的空气进行反应,进料结束后,继续反应至中间产物6-异丙基-2-萘甲酸的含量小于5g。

[0061] (2) 继续反应1h,反应结束后,将含有粗2,6-萘二甲酸的反应产物混合液进行过滤,并分别采用60℃醋酸洗涤,80℃水洗涤,洗涤醋酸用量为1000g,洗涤水用量为1000g,取样烘干后分析其中的杂质2-甲酰基-6-萘甲酸和2-乙酰基-6-萘甲酸的含量。为了比较方便,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0062] 表1

	步骤(1)催化剂组成			步骤(2)添加的K与步骤(1)中的K质量比	步骤(2)添加的Br与步骤(1)中的Br质量比	2,6-DIPN进料速率, min ⁻¹	2-甲酰基-6-萘甲酸, wt%	2-乙酰基-6-萘甲酸, wt%
	Mn: Co (摩尔比)	Br: (Co+Mn) (摩尔比)	K: (Co+Mn) (摩尔比)					
实施例1	1:1	1:1	5:2	2/15	1/3	0.0013	0.15	0.16
实施例2	1:2	1:1	5:2	2/15	1/3	0.0013	0.14	0.17
实施例3	2:1	1:1	5:2	2/15	1/3	0.0013	0.17	0.19
[0063] 实施例4	1:1	1:1	5:2	1/25	0.1	0.0013	0.23	0.22
实施例5	1:1	1:1	5:2	1/5	0.5	0.0013	0.19	0.18
实施例6	1:1	1:1	5:2	2/5	1	0.0013	0.35	0.40
实施例7	1:1	1:1	5:2	1/3	1/3	0.0026	0.78	0.83
比较例1	1:1	1:1	5:2	--	--	0.0013	0.58	0.62
比较例2	1:1	4:3	17:6	--	--	0.0013	0.55	0.59