

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 51/265

C07C 63/26

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94100679.4

[45]授权公告日 2000年3月8日

[11]授权公告号 CN 1050118C

[22]申请日 1994.1.12 [24]颁证日 1999.12.17

[21]申请号 94100679.4

[30]优先权

[32]1993.9.28 [33]RU [31]93046190

[32]1993.9.28 [33]RU [31]93046191

[73]专利权人 三星综合化学株式会社

地址 韩国忠清南道

共同专利权人 单体研究设计股份公司

[72]发明人 V·F·内兹蒙克

N·N·冈基罗娃

V·P·尤尔杰夫

V·D·曼佐罗夫

审查员 唐铁军

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 李 瑛

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制备高度纯化的苯二羧酸异构物的方法

[57]摘要

本发明公开了一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物,而无需额外的催化还原性纯化步骤之方法,其包含(a)氧化步骤,及(b)萃取后氧化步骤,若这些步骤之一或二者需进行两次,则每一氧化和萃取/后氧化步骤进行一次或两次。依据本发明,用于萃取杂质的溶剂自其后的氧化步骤被回流。

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

权 利 要 求 书

1.一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物的方法,该方法包含(a)第一氧化步骤,其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、锆和铈者所组成的催化剂体系存在下,于低级脂族羧酸中,在 150 - 230 °C 的温度下以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化 20 - 60 分钟; (b)第二氧化步骤,其中由第一氧化步骤所得的产物,在 150 - 230 °C 的温度下以该催化剂体系再次氧化 20 - 60 分钟; 及(c)第一萃取/后氧化步骤,其中由第二氧化步骤获得的产物被结晶以产生粗苯二羧酸异构物块状物,该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化,随后将其加热至 200 ~ 280 °C 的温度 5 - 60 分钟,借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中,所形成的浆料在低于该加热温度 2 - 80 °C 的温度下以该催化剂体系进行氧化; 其中选自镍、铬、锆和铈的重金属的浓度与钴和锰的总浓度之比为 0.01-0.2:1, 且该重金属的总浓度为 50 - 300ppm, 并且用于第一氧化反应、第二氧化反应和第一后氧化反应的所述重金属的浓度之比为 1:0.5-0.9:0.05-0.2。

2.一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物的方法,该方法包含(a)第一氧化步骤,其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、锆和铈者所组成的催化剂体系存在下,于低级脂族羧酸中,在 150 - 230 °C 的温度下以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化 20 - 60 分钟; (b)第二氧化步骤,其中由第一氧化步骤所得的产物,在 150 - 230 °C 的温度下以该催化剂体系再次氧化 20 - 60

分钟；及(c)第一萃取/后氧化步骤，其中由第二氧化步骤获得的产物被结晶以产生粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热至 200 - 280 °C 的温度 5 - 60 分钟，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2 - 80 °C 的温度下以该催化剂体系进行氧化，及(d)第二萃取/后氧化步骤，其中由第一萃取/后氧化步骤所获得的产物被结晶以产生粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热至 200 - 280 °C 的温度 5 - 60 分钟，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2 - 80 °C 的温度下以该催化剂体系进行氧化；其中选自镍、铬、钴和铈的重金属的浓度与钴和锰的总浓度之比为 0.01 - 0.2:1，且该重金属的总浓度为 30 - 200ppm，并且用于第一氧化反应、第二氧化反应、第一萃取/后氧化反应和第二萃取/后氧化反应之选自镍、铬、钴和铈的重金属的浓度之比为 1:0.5-0.9:0.1-0.3:0.05-0.2。

3.一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物的方法，该方法包含(a)第一氧化步骤，其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、钴和铈者所组成的催化剂体系存在下，于低级脂族羧酸中，在 150 - 230 °C 的温度下以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化 20 - 60 分钟；(b)第一萃取/后氧化步骤，其中由第一氧化步骤所得的产物被结晶以产生粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热至 200 - 280 °C 的温度 5 - 60 分钟，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2 - 80 °C 的温度下以该催化剂体系

进行氧化，及(c)第二萃取/后氧化步骤，其中由第一萃取/后氧化步骤所获得的产物被结晶以产生粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热至 200 - 280 °C 的温度 5 - 60 分钟，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2 - 80 °C 的温度下以该催化剂体系进行氧化；其中选自镍、铬、钴和铈的重金属的浓度与钴和锰的总浓度之比为 0.01-0.2:1，且该重金属的总浓度为 40 - 300ppm，并且用于第一氧化反应、第一萃取/后氧化反应和第二萃取/后氧化反应之选自镍、铬、钴和铈的重金属的浓度之比为 1:0.05-0.5:0.05-0.2。

4.根据权利要求 1 - 3 任一项的方法，其中被引入第一氧化反应器的反应混合物被预热至 150 - 230 °C。

5.根据权利要求 1 的方法，其中使用于再次浆化自第二氧化反应产物分离的块状物的低级脂族羧酸溶剂自用于清洗自第一萃取/后氧化反应产物分离的块状物的清洗步骤回流。

6.根据权利要求 2 的方法，其中使用于再次浆化自第二氧化反应产物分离的块状物的低级脂族羧酸溶剂自用于自由第二萃取/后氧化步骤获得的浆料分离该块状物的分离步骤回流，且使用于使自第一萃取/后氧化反应产物分离的块状物再次浆化的低级脂族羧酸溶剂自用于清洗自第二萃取/后氧化反应产物分离的块状物的清洗步骤回流。

7.根据权利要求 3 的方法，其中使用于再次浆化自第一氧化反应产物分离的块状物的低级脂族羧酸溶剂自用于自由第二萃取/后氧化步骤获得的浆料分离该块状物的分离步骤回流，且使用于使

自第一萃取/后氧化反应产物分离的块状物再次浆化的低级脂族羧酸溶剂自用于清洗自第二萃取/后氧化反应产物分离的块状物的清洗步骤回流。

8.根据权利要求 1 - 3 任一项的方法,其中反应混合物以 6 - 30m/s 的线性速率及相反于反应器内之内容物的旋转方向送入第一氧化反应器。

9.根据权利要求 1 的方法,其中溴化合物为单独的溴化合物或溴化合物和氯化化合物按溴和氯计以 1:0.001-0.5 之比例而成的混合物。

10.根据权利要求 6 或 7 的方法,其中回流的低级羧酸的量为能替换自先前氧化反应而得的浆料中所含的至少 60 % 的低级羧酸的量。

11.根据权利要求 8 的方法,其中回流的低级羧酸的量为能替换自先前氧化反应而得的浆料中所含的至少 60 % 的低级羧酸的量。

说 明 书

制备高度纯化的苯二羧酸异构物的方法

本发明涉及有机合成,更具体地说,本发明涉及制备高度纯化的苯二羧酸异构物的改良方法,该异构物包括对苯二甲酸(TA)、间苯二甲酸(IA)和邻苯二甲酸(PA),它们是由于塑料、化学纤维、薄膜、油漆和染料之聚合物化学的最重要单体和半成品。

对苯二甲酸可用作为用于制备聚酯薄膜和纤维的起始物且一般是以所谓SD方法制得的,其中对二甲苯是在乙酸溶剂中在含有重金属的催化剂存在下,以分子氧进行氧化。但是,因自SD方法制备的对苯二甲酸含有高含量(1000—3000ppm)的4-羧基苯醛(下文中称为“4-CBA”),故其不是用于制备聚酯薄膜和纤维的适当起始物。

因此,一种方法被使用,其中对苯二甲酸与甲醇反应以形成对苯二甲酸二甲酯,其易于被纯化,将其纯化后,该对苯二甲酸二甲酯与乙二醇反应能制备聚酯。一种更广泛地被用于纯化对苯二甲酸的方法包括的步骤为在高温和高压下将对苯二甲酸溶于水中,以贵重金属催化剂(诸如,铂)上的氢处理所形成的溶液,以获得高度纯化的对

苯二甲酸,其含有低于 25ppm 的 4-CBA。但是,这些已知方法具有以下缺点:前一方法在聚酯的制备过程中产生甲醇,而后一方法需要两个独立的装置,其分别用于氧化和纯化,因为氧化和纯化条件,例如,溶剂、催化剂和操作条件,彼此不同之故。

至今,几种方法已被提出以避免这些传统方法中所涉及到的困难。

无需还原性纯化步骤之制备对苯二甲酸的方法已被提出 [US4772748、JP62-270548A 和 JP63-23982B],其中在钴-锰-溴催化剂(于乙酸中)存在下通过四个步骤以分子氧将对二甲苯氧化。依据这些方法,在第一氧化步骤中,对二甲苯于 180-230°C 下氧化 40-150 分钟,其转化率为多于 95%;在第二氧化步骤中,对二甲苯于低于第一反应容器之温度 2-30°C 的温度下氧化 20-90 分钟;在第三氧化步骤中,其于 235-290°C 下氧化 10-60 分钟,且在最后的第四氧化步骤中,其于 260°C 下被氧化。因为由此方法制备的 TA 含有 0.027% 的 4-CBA,其不能被直接用于制备聚酯纤维和薄膜。再者,上述方法具有数个缺点:a) 因第三和第四氧化步骤中的用于氧化杂质的高温(大约 260°C)也造成乙酸溶剂的氧化,从技术和经济角度看,此方法是不利的;b) 第一氧化步骤中的相当长的反应时间降低此方法的效率;及 c) TA 中所含的 4-CBA 杂质之含量仍高 (0.027%)。

因此,上述方法是不利的,其中,与使用还原性纯化步骤的传统

方法相比,该方法的效率相对较低,且制得较低纯度的TA。

另一方法被提出,其中在重金属化合物和溴化合物(于乙酸介质中)存在下,对二甲苯以分子氧进行氧化,其转化率高于90%,然后所形成的混合物于140—230℃下,在分子氧气氛中进行粉碎,以使对苯二甲酸粒子的平均直径降低20%以上(第一纯化步骤),其后是第二步骤,其中于第一纯化步骤中所获得的浆料在高于前一步骤的温度至少10℃的温度下,且在180至300℃之间,以分子氧进行氧化[JP57-212881A]。此方法产生纯TA,其可被直接用于聚合反应。

但是,此方法需要一用于粉碎对苯二甲酸的独立装置,例如高速旋转的搅拌器。再者,其难以制备含有低于0.0025%的4-CBA的高纯度对苯二甲酸。

再者,另一方法已被提出,其中由对二甲苯的液相催化氧化反应而制得的粗产物浆料,在由钴、锰、铈、铅或其混合物所组成的催化剂存在下,以乙酸介质中的分子氧进行处理,该催化剂的量为待纯化之TA重量的0.01—50%[德国专利第1270030号]。此方法是不利的,因为该处理是于250℃的高温下进行1小时,乙酸和杂质被氧化。

因此,需要提供一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物,而无需额外的催化纯化步骤,之改良方法。

因此,本发明之目的在于提供一种制备高度纯化的苯二羧酸异

构物，而无需额外的催化还原性纯化步骤，之方法，其包含(a)氧化步骤，其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、锆和铈者所组成的催化剂体系（于低级脂族羧酸中）存在下，以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化；及(b)萃取/后氧化步骤，其中该氧化产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 $2-80^{\circ}\text{C}$ 的温度下以该催化剂体系进行氧化，每一该氧化和萃取/后氧化步骤，若其一或二者需进行两次时，则可进行一次或两次。

本发明之另一目的是提供一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物，而无需额外的催化还原性纯化步骤，之方法，其包含(a)第一氧化步骤，其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、锆和铈者所组成的催化剂体系（于低级脂族羧酸中）存在下，以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化；(b)第二氧化步骤，其中由第一氧化步骤所得到的产物被以该催化剂体系再次氧化；及(c)第一萃取/后氧化步骤，其中由第二氧化步骤得到的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 $2-80^{\circ}\text{C}$ 的温度下以该催化剂体系进行氧化。

本发明之另一目的是提供一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物，而无需额外的催化还原性纯化步骤，之方法，其包含(a)第一氧

化步骤，其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、镉和铈者所组成的催化剂体系（于低级脂族羧酸中）存在下，以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化；(b) 第二氧化步骤，其中由第一氧化步骤所得到的产物被以该催化剂体系再次氧化；(c) 第一萃取/后氧化步骤，其中由第二氧化步骤得到的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2—80°C 的温度下以该催化剂体系进行氧化，及 (d) 第二萃取/后氧化步骤，其中由第一萃取/后氧化步骤所得到的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2—80°C 的温度下以该催化剂体系进行氧化。

本发明之另一目的是提供一种制备高度纯化的苯二羧酸异构物，而无需额外的催化还原性纯化步骤，之方法，其包含 (a) 第一氧化步骤，其中在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、镉和铈者所组成的催化剂体系（于低级脂族羧酸中）存在下，以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化；(b) 第一萃取/后氧化步骤，其中由第一氧化步骤得到的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物，该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化，随后将其加热，借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中，所形成的浆料在低于该加热温度 2—

80°C 的温度下以该催化剂体系进行氧化,及(c)第二萃取/后氧化步骤,其中由第一萃取/后氧化步骤所得到的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物,该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化,随后将其加热,借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中,所形成的浆料在低于该加热温度 2—80°C 的温度下以该催化剂体系进行氧化。

图 1 显示依据本发明的流程图,其中氧化步骤进行两次,然后萃取/后氧化步骤进行一次(方法 1)。

图 2 显示依据本发明的流程图,其中氧化步骤进行两次,然后萃取/后氧化步骤进行二次(方法 2)。

图 3 显示依据本发明的流程,其中氧化步骤进行一次,然后萃取/后氧化步骤进行二次(方法 3)。

依据本发明的方法,若所述步骤之一或二者进行两次,则氧化步骤进行一次或两次,其中,在由钴、锰、溴和至少一选自镍、铬、镉和铈者所组成的催化剂体系(于低级脂族羧酸中)存在下,以分子氧或含分子氧的气体将二甲苯异构物氧化,且萃取/后氧化步骤进行一次或二次,其中,氧化产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物,该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化,随后将其加热,借此将含于其中的杂物萃取于溶剂中,所形成的浆料以该催化剂体系进行氧化。

依据本发明的方法可被综述为方法 1,其中,氧化步骤进行两

次,且萃取/后氧化步骤进行一次;方法2,其中,氧化步骤进行两次,且萃取/后氧化步骤进行二次;方法3,其中,氧化步骤进行一次,且萃取/后氧化步骤进行二次。

此处所用的“萃取/后氧化步骤”一词意指一由萃取步骤和氧化步骤所组成的方法,其中,由第一或第二氧化步骤所得的产物被结晶以分离粗苯二羧酸异构物块状物,该块状物通过添加低级脂族羧酸溶剂被再次浆化,随后将其加热,借此将含于其中的杂质萃取于溶剂中;且氧化步骤中,由该萃取步骤所得到的浆料以催化剂体系进行氧化。依据本发明,用于此氧化步骤(后氧化步骤)的催化剂体系与用于第一或第二氧化步骤中的催化剂体系相同。

下面,将详细描述依据本发明的方法。

在本发明的方法中被用作起始物的二甲苯异构物可包括邻一、间一及对一位异构物,且这些异构物产生相应的羧基苯醛(以下称为“CBA”),其在氧化步骤中为杂质。因此,若对一、间一或邻一位二甲苯被用作起始物,其将分别产生4-CBA、3-CBA或2-CBA。

依据本发明的方法,一由二甲苯异构物、低级脂族羧酸和催化剂所构成的反应混合物被预热至高于150°C且低于第一氧化反应之温度的温度,且其后以6-30m/s的线性速率且其方向相反于反应容器内流体旋转之方向,将其引入第一氧化反应容器内。

氧化反应是在低级脂族羧酸中,通过使用分子氧或含分子氧的气体,于150-230°C,且在由钴、锰、溴和选自镍、铬、钨和铈中一种

或多种所组成的催化剂体系存在下,进行 20—60 分钟。

作为用于本发明中的分子氧或含分子氧的气体,可使用氧或空气,且空气与来自第一氧化反应所形成的排出气的混合物被用于第二氧化反应或第一或第二萃取/后氧化反应中。

作为在本发明方法中用作介质及萃取溶剂的低级脂族羧酸,可包括含有 1 至 6 个碳原子的脂族酸,例如,乙酸、丁酸、戊酸或己酸,且以乙酸为较佳。

依据本发明所使用的催化剂体系基本上由钴、锰和溴所构成,其进一步包含选自镍、铬、锆或铈之一种或多种的重金属。钴化合物的例子可包括,但不限于此,乙酸钴或环烷酸钴。锰化合物的例子可包括,但不仅限于此,乙酸锰或环烷酸锰。溴化合物的例子可包括,但不仅限于此,溴化钠或四溴乙烷或溴化合物和氯化化合物的混合物,其以溴和氯而言比例为 1 : 0.001—0.5。氯化化合物可包括,但不仅限于此, $ZrOCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 或氢氯酸,其可以其本身添加,或以锆或镍呈盐形式添加,其被用作催化剂体系的一个组分。

用作依据本发明的催化剂体系之组分之重金属可为任何盐的形式,其可被溶于低级脂族羧酸,特别是乙酸,且较佳者为乙酸盐形式。如下文所示,催化剂的每一组分的比例依每一氧化步骤而改变。

在氧化步骤进行两次的情况下,自第一氧化步骤所得到的浆料通过使用与第一氧化反应中所用者相同的催化剂体系、来自第一氧化反应器的排出气、空气和自第二氧化反应后的结晶步骤形成的回

流液,氧化 10—30 分钟。

在萃取/后氧化步骤中,浆料中所含的溶剂以新溶剂替换,随后进行加热(萃取步骤)。进行加热的目的是萃取浆料中所含的杂质。加热之后,含有被萃取之杂质的浆料被冷却并以与氧化步骤中所用相同的催化剂体系进行氧化(后氧化步骤)。萃取/后氧化反应可进行一次或两次。

依据本发明的萃取/后氧化步骤将在下面被更详细地描述。

在萃取/后氧化方法中,自第一或第二氧化步骤所得到的粗苯二羧酸异构物的浆料被分离以得到块状物,且该块状物被以低级脂族羧酸再次浆化,该羧酸是在分离或清洗得自由萃取/后氧化步骤形成的浆料之块状物中获得的。再次浆化之后,所形成的浆料在加热至 200—280℃下被处理 5—60 分钟,以萃取甲苯酸和 CBA,它们是含于苯二羧酸异构物结晶中的杂质。在此情况下,自分离或清洗步骤中回流使该块状物再次浆化的脂族羧酸,其使用量应能替换含于先前氧化步骤获得的浆料中的 60% 以上的低级脂族羧酸。

通过加热自萃取而得的含杂质的浆料经使用催化剂体系和含分子氧的气体进行氧化,其氧化温度为低于萃取温度 2—80℃,时间为 10—30 分钟,且所形成的浆料被分离和清洗。

上述萃取/后氧化步骤可进行一次或两次,催化剂体系的组成和浓度,用于再次浆化的低级脂族羧酸源及含于自每一氧化步骤获得的粗苯二羧酸中杂质的浓度随之发生改变。但是,在任何情况下,含

有低于 0.0025% 羧基苯醛的高度纯化的苯二羧酸最后被制得且, 为此目的, 氧化反应和萃取/后氧化反应步骤至少之一或二者应进行两次。

上述方法 1、2 和 3 的反应条件将在下面被详细描述。

在方法 1 中, 用于后氧化步骤中的催化剂体系的 $[Mt]$ 与 $[Co + Mn]$ 之比为 1 : 0.01—0.2, $[Mt]$ 为添加至钴、锰、溴组分中的重金属的浓度, $[Co + Mn]$ 为钴加上锰的浓度, 且所加重金属的总浓度为 50—300ppm。用于第一氧化反应, 第二氧化反应, 及第一萃取/后氧化反应的重金属浓度之比为 1 : 0.5—0.9 : 0.5—0.20。用于再次浆化自第二氧化步骤得到的块状物的溶剂被自用于清洗该自第一萃取/后氧化步骤形成的块状物的清洗步骤回流。被回流的溶剂的使用量应能替换至少 60% 的低级脂族羧酸(其含于自第二氧化步骤而得的浆料中)。

当方法 1 被用于制备高纯度的苯二羧酸时, 自第一氧化反应、第二氧化反应及第一萃取/后氧化反应所形成的粗苯二羧酸中所含杂质 CBA 的浓度分别为 0.06—0.16%, 0.03—0.08% 和少于 0.0025%。

在方法 2 中, $[Co + Mn]$ 与 $[Mt]$ 之比为 1 : 0.01—0.2 且所添加重金属的总浓度为 30—200ppm。用于第一氧化反应、第二氧化反应、第一萃取/后氧化反应及第二萃取/后氧化反应的重金属浓度之比为 1 : 0.5—0.9 : 0.1—0.3 : 0.05—0.2。用于使自第二氧化反应

而得的块状物再次浆化的溶剂被自分离步骤(用于自第二萃取/后氧化反应步骤中所含的浆料分离块状物)回流。被回流溶剂的使用量应能替换至少 60% 的低级脂族羧酸(其含于自第二氧化步骤而得的浆料中)。用于再次浆化该自第一萃取/后氧化步骤得到的块状物的溶剂被自用于清洗该第二萃取/后氧化步骤形成的块状物的清洗步骤回流。被回流溶剂的使用量应能替换至少 60% 的低级脂族羧酸(其含于自第一萃取/后氧化步骤而得的浆料中)。上述用于萃取杂质的溶剂的回流可改善溶剂使用的效率,且因此可减少溶剂的损失。

当方法 2 被用于制备高纯度苯二羧酸时,由第一氧化反应、第二氧化反应、第一萃取/后氧化反应及第二萃取/后氧化反应所制得的粗苯二羧酸中所含杂质 CBA 的浓度分别为 0.1—0.4%、0.05—0.15%、0.01—0.03% 和低于 0.0025%。

在方法 3 中, $[Co+Mn]$ 与 $[Mt]$ 之比为 1 : 0.001—0.2 且所添加这重金属的总浓度为 40—300ppm。用于第一氧化反应,第一萃取/后氧化反应及第二萃取/后氧化反应之重金属浓度之比为 1 : 0.05—0.5 : 0.05—0.2。用于使自第一氧化反应而得的块状物再次浆化的溶剂被自分离步骤(用于自第二萃取/后氧化反应中所含的浆料分离块状物)回流。被回流溶剂的使用量应能替换至少 60% 的低级脂族羧酸(其含于自第一氧化步骤而得的浆料中)。用于再次浆化该自第一萃取/后氧化步骤得到的块状物的溶剂被自用于清洗该自第二萃取/后氧化步骤形成的块状物的清洗步骤回流。被回流溶剂的使

用量应能替换至少 60% 的低级脂族羧酸(其含于自第一萃取/后氧化步骤而得的浆料中)。

当方法 3 被用于制备高纯度苯二羧酸时,由第一氧化反应、第一萃取/后氧化反应及第二萃取/后氧化反应所制得的粗苯二羧酸中所含杂质 CBA 的浓度分别为 0.04—0.15%、0.01—0.05% 和低于 0.0025%。

从安装成本及反应物和溶剂的损失考虑,可选用上述方法 1、2 或 3。即,例如,当欲降低安装成本时,方法 1(其中,所使用的催化剂的浓度相对较高)可为较佳选择,而当欲通过氧化反应降低二甲苯异构体和低级脂族羧酸的损失时,方法 2(其中,氧化步骤在温和条件下进行)可为较佳选择。再者,当需中等花费和反应物及溶剂损失时,较佳为选用方法 3。

本发明的主要特征及优点如下所述:

1) 萃取/后氧化步骤,其中,回流的溶剂被用于在加热下萃取杂质,其可选择性地氧化杂质,而不会使溶剂氧化。

2) 在总共包括三或四个氧化步骤的制备苯二羧酸的方法中,在每一氧化步骤中通过使用适当浓度的改良催化剂体系,于适当温度下可高产率地选择性氧化苯二羧酸异构体,该催化剂体系由钴、锰和溴及选自镍、铬、铈和钪中一种或多种额外金属所组成;如此,限速氧化步骤(其中甲苯酸异构体和 CBA 被氧化成苯二羧酸)可被加速,而产生高分子量有色有机化合物的副反应可被避免。

3)以 6—30m/s 的高线性速率将反应混合物引入反应器内的新方法,其使反应混合物快速且几乎均质分布于反应区。反应混合物初步加热至 150℃到氧化反应温度之间的温度可消除反应区内的温度梯度,且于整个反应体积提供稳定的反应进程,且快速混合反应混合物。其也可降低用作溶剂的低级脂族羧酸因氧化造成的损失。

本发明的这些特征和优点可制备出高度纯化的苯二羧酸异构物,其具有不多于 10°H 的颜色指数,及含有低于 0.0025%的 CBA 异构物(主要杂质),同时减少溶剂的损失。

本发明将通过下列非限制性实施例作更详细的说明。在实施例中,所有金属都以乙酸盐形式使用,溴化物以氢溴酸形式使用,且除非另外指明,“%”以重量计。

实施例 1 至 9 及对比实施例 1 至 7

(方法 1:氧化步骤进行两次,然后萃取/后氧化步骤进行一次)

实施例 1

于由钛制成的容器内制备反应混合物,该容器配置有搅拌器和加热套。反应混合物的组成为 17%的对—二甲苯(1734kg)、80.63%的乙酸、2%的水、732ppm 的钴、588ppm 的锰、70ppm 的镍和 2270ppm 的溴。

使用离心式泵将反应混合物送入加热器内并加热至 160℃。由四个喷嘴以 20m/s 的线性速率将预热混合物引入氧化反应器内($V=10m^3$),其于相同轴上配置有两个平行的涡轮式搅拌器。氧化反应

于 198℃ 及 18kg/cm² 下进行 40 分钟。

由第一氧化反应所得的产物被送入第二氧化反应器内并用来自与第二氧化反应器连接的结晶器的回流液和来自第一氧化反应器的排出气与空气的混合物处理。在第二氧化反应期间,水浓度被保持在 10%。第二氧化反应后所获得的对苯二甲酸的纯度,就 4-CBA 含量和颜色指数而言,与第一氧化反应所获得的产物相比,分别改善 1.9 和 1.3 倍。

被供应至第一萃取/后氧化反应的反应混合物是于装配有搅拌器的容器内制得的。自第二氧化反应产物分离的块状物(其具有 15% 的残余溶剂)被引入反应器内,且以溶剂萃取其内所含的杂质。作为用于萃取的溶剂,可使用自用于清洗自第一萃取/后氧化反应获得的块状物的清洗步骤回流者。回流溶剂的量为可替换含于第二氧化反应产物中的总溶剂的 85% 的量。所得浆料含有 25% 的对苯二甲酸。

浆料被送入加热器并加热至最高约达 230℃,然后送至一配置有搅拌器的容器,并保持一个恒定温度,其中浆料被保持 10 分钟(第一萃取)。热处理的浆料被送入第一萃取/后氧化反应器,其中浆料于 200℃ 用来自第一氧化反应器的排出气和空气的混合物处理,同时由钴、锰、镍、95% 的乙酸、4.875% 的水和 0.125% 的氢溴酸所组成的氢溴酸/乙酸溶液被送至反应器(第一后氧化反应)。最后,第一萃取/后氧化反应中的反应混合物的组成为 20% 的对苯二甲酸、

7%的水、132ppm 的[Co+Mn+Ni]和 212ppm 的溴。

第一后氧化反应的反应时间为 20 分钟。反应完成后，产物于 105°C，大气压下于收集器内结晶。固体以离心方式进行分离，用新鲜的乙酸清洗并且干燥之。自后氧化反应步骤所得的最终产物含有 25ppm 的 4-CBA 且具有 8°H 的颜色指数。产率为 98%。自第一氧化反应至第一萃取/后氧化反应的总氧化时间为 80 分钟。

依据本发明的方法，非常快速地将反应混合物引入反应器内可使反应器内的反应物达到一快速且均匀的温度和浓度分布，且使用特定的催化剂和采用萃取步骤(用回流溶剂)可选择性地氧化特定的化合物，以制备高纯度的苯二甲酸异构物，其含有不多于 25ppm 的 CBA 异构物且具有低于 10°H 的颜色指数，且该方法可快速进行。每一步骤可在约 10 至 40 分钟内完成。

实施例 1 的氧化条件及其结果示于表 1 内。

实施例 2

重复实施例 1 的程序，但使用 40ppm 的 Ni、20ppm 的 Cr、30ppm 的 Zr 和 40ppm 的 Ce，以替代 70ppm 的 Ni，且反应时间和温度的改变如表 1 所示。最终制备的苯二甲酸含有 15ppm 的 4-CBA 且具有 4°H 的颜色指数。实施例 2 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 3

重复实施例 1 的程序，但使用 120ppm 的 Zr，以替代 70ppm 的

Ni,且反应时间和温度的改变如表 1 所示。最终制备的苯二甲酸含有 24ppm 的 4-CBA 且具有 8°H 的颜色指数。实施例 3 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 4

重复实施例 1 的程序,但使用 120ppm 的 Ce,以替代 70ppm 的 Ni,且反应时间和温度的改变如表 1 所示。最终制备的苯二甲酸含有 22ppm 的 4-CBA 且具有 7°H 的颜色指数。实施例 4 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 5

重复实施例 1 的程序,但镍使用量从 70ppm 增加至 100ppm,且反应时间和温度的改变如表 1 所示。最终制备的苯二甲酸含有 20ppm 的 4-CBA 且具有 7°H 的颜色指数。实施例 5 的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 1

重复实施例 1 的程序,但不添加镍,且反应时间和温度的改变如表 1 所示。最终制备的苯二甲酸含有 25ppm 的 4-CBA 且具有 46°H 的颜色指数。对比实施例 1 的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 2

重复对比实施例 1 的程序,但反应混合物的引入速率从 28m/s 降至 1m/s,且萃取时间从 10 分钟变为 1 分钟。最终制备的苯二甲酸含有 650ppm 的 4-CBA 且具有 26°H 的颜色指数。对比实施例 2

的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 3

重复实施例 5 的程序,但使用 50ppm 的 Ni 和 50ppm 的 Cr,以替代 100ppm 的 Ni,且第一后氧化反应中的催化剂浓度,〔Co+Mn+Ni+Cr〕和溴浓度分别从 132ppm 和 212ppm 改变成 21ppm 和 32ppm。最终制备的苯二甲酸含有 421ppm 的 4-CBA 且有 9°H 的颜色指数。对比实施例 3 的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 4

重复实施例 1 的程序,但不添加 Ni,且反应混合物的引入温度和第一萃取/后氧化反应的加热和反应温度分别自 160°C、230°C 和 200°C 改变成 60°C、180°C 和 180°C。最终制备的苯二甲酸含有 222ppm 的 4-CBA 且具有 21°H 的颜色指数。对比实施例 4 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 6

重复实施例 1 的程序,但使用间一二甲苯以替代对一二甲苯。最终制备的苯二甲酸含有 15ppm 的 4-CBA 且具有 10°H 的颜色指数。实施例 6 的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 5

重复实施例 6 的程序,但不添加 Ni,反应混合物之引入的线性速率从 20m/s 降至 1m/s,且在第一萃取步骤内的滞留时间从 10 分钟降至 3 分钟。最终制备的苯二甲酸含有 160ppm 的 3-CBA 且具

有 48°H 的颜色指数。对比实施例 5 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 7

重复实施例 1 的程序，但使用邻-二甲苯以替代对-二甲苯，且使用 40ppm 的 Ni、20ppm 的 Cr、30ppm 的 Zr 和 40ppm 的 Ce，以替代 70ppm 的 Ni。最终制备的苯二甲酸含有 20ppm 的 2-CBA 且具有 10°H 的颜色指数。实施例 7 的氧化条件和结果如表 1 所示。

对比实施例 6

重复实施例 1 的程序，但使用邻-二甲苯以替代对-二甲苯，且反应混合物之引入速率从 20m/s 降至 1m/s。最终制备的苯二甲酸含有 28ppm 的 2-CBA 且具有 20°H 的颜色指数。对比实施例 6 的氧化条件和结果如表 1 所示。

实施例 8 至 17 及对比实施例 7 至 8

(方法 2: 氧化步骤进行两次, 然后萃取/后氧化步骤进行两次)

实施例 8

在此实施例中，一由反应混合物收集器、计量泵、配置有搅拌器的反应器、冷凝器和结晶器所组成的连续单元被使用以氧化对-二甲苯。一组成成为 14% 的对-二甲苯 (330g)、83.9% 的乙酸、2% 的水、254ppm 的钴、127ppm 的锰、23ppm 的锆和 632ppm 的溴的反应混合物被引入反应混合物收集器内。

反应混合物被初步加热至 160°C，然后被送入反应器内 (1 升)，且同时供以空气。混合物于 192°C 下反应，且监测气体 (即，O₂、CO 或

CO₂) 的含量、反应混合物和空气的温度、压力和消耗速率,并以适当的时间间隔取样反应产物。样品被分离成液相和固相,且使用一般技术(诸如,层析法、极谱法和光度方法)作定量和定性分析。

第一氧化反应完成之后,自第一氧化反应形成的浆料被送入第二氧化反应器且于 185℃ 用空气和来自第一氧化反应器的排出气及由连接至第二氧化反应器的结晶器出来的回流液处理。第二氧化产物被分离得到一块状物,该块状物以自用于使该块状物与由第二萃取/后氧化反应获得的浆料分离的分离步骤回流的母液再次浆化,然后将其送入第一萃取/后氧化反应器内。第一萃取/后氧化反应器之内容物被加热至 230℃,保持 7 分钟并冷却至 198℃,然后进行氧化反应。用于氧化反应的催化剂的浓度比用于第一氧化反应的催化剂浓度低 5 倍。第一萃取/后氧化步骤之后,苯二甲酸产物中所含的 CBA 的浓度从 950ppm(第二氧化反应之后)降至 210ppm 且颜色指数自 9°H 降至 7°H。

自第一萃取/后氧化产物分离的块状物以自用于清洗自第二萃取/后氧化反应分离的块状物的清洗步骤回流的乙酸再次浆化,然后将其送入第二萃取/后氧化反应器内。第二萃取/后氧化反应器内之内容物被加热至 230℃,保持 7 分钟并冷却至 198℃,然后进行氧化反应。用于第二后氧化反应的催化剂的浓度比用于第一氧化反应的催化剂浓度低 10 倍。第二后氧化反应产物被冷却且自其中分离苯二甲酸并以新鲜的乙酸清洗之。实施例 8 的氧化条件及其结果示

于表 2 中。

在此实施例中，含有 14ppm 的 4-CBA 和具有 6°H 的颜色指数的高度纯化的对苯二甲酸可被制得。

实施例 9

重复实施例 8 的程序，但使用氯化锆以替代溴化锆。锆化合物自溴化锆改 变成氯化锆并未使制备的对苯二甲酸的颜色指数发生改变，但 4-CBA 的含量自 14ppm 降至 11ppm。实施例 9 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 10

重复实施例 8 的程序，但使用氯化镍的六氢化物以替代溴化锆。当与实施例 8 的结果比较时，其 4-CBA 的含量相似且所制得的对苯二甲酸的颜色指数较低。实施例 10 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 11

重复实施例 8 的程序，但使用铈化合物以替代锆化合物。高纯度的对苯二甲酸可被获得。实施例 11 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 12

重复实施例 8 的程序，但使用铬化合物以替代锆化合物。高纯度的对苯二甲酸可被获得。实施例 12 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 13

重复实施例 8 的程序,但使用钴、镍和铬化合物的混合物以替代铬化合物。当与实施例 8 的结果比较时,其 4-CBA 含量及所制得的对苯二甲酸的颜色指数均较低。

实施例 13 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

对比实施例 7

重复实施例 13 的程序,但不添加重金属。所制备的对苯二甲酸的质量不符合高纯度的需求。对比实施例 7 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 14 和 15

重复实施例 8 的程序,但反应器的容量自 1 升改成 $10M^3$ 。反应器配置有两个平行的搅拌器和一用于控制混合物之引入速率和方向的喷嘴。第一和第二氧化反应于相同于实施例 8 的温度下进行,且第一和第二后氧化反应于 $188-199^{\circ}C$ 下进行。与实施例 8 相比,催化剂的浓度在实施例 14 中增加大约 2 倍,在实施例 15 中约增加 1.5 倍。结果,分别得到含有 10ppm 及 24ppm 4-CBA 的高纯度对苯二甲酸。实施例 14 和 15 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

对比实施例 8

重复实施例 14 的程序,但由 4 个分支管线以 $5m/s$ 的速率将反应混合物送入,以替代使用喷嘴,且反应温度和时间如表 2 所示变化。所含制得的对苯二甲酸的颜色指数为高达 $28^{\circ}H$ 。对比实施例 8

的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 16 和 17

重复实施例 8 的程序,但分别使用间-二甲苯和邻-二甲苯氧化,而不是使对-二甲苯氧化,且使用镍以替代钴。结果,分别得到含有 12ppm 和 23ppm 的 CBA 且分别具有 6°H 和 10°H 的颜色指数的高纯度间苯二甲酸和邻苯二甲酸。实施例 16 和 17 的氧化条件及其结果示于表 2 中。

实施例 18 至 20

(方法 3:氧化步骤进行一次,然后萃取/后氧化步骤进行两次)

实施例 18

在此实施例中,依据方法 3 将对-二甲苯氧化。一组成成为 14% 的对-二甲苯(378 克)、83.8% 的乙酸、2% 的水、618ppm 的钴、292ppm 的锰、61ppm 的镍和 1416ppm 的溴的反应混合物被引入反应混合物收集器内。

反应混合物被初步加热至 160°C,然后被连续送入反应器内,且同时供以空气。混合物于 188°C 下反应,同时监测气体(即, O₂、CO 或 CO₂) 的含量、反应混合物及空气的温度、压力和消耗速率,并以适当的时间间隔取样反应产物。样品被分离成液相和固相,且使用一般技术(诸如,层析法、极谱法和光度方法)作定量和定性分析。

第一氧化反应完成之后,自第一氧化反应形成的浆料被冷却至 100°C 以产生块状物,该块状物以自用于使该块状物与由第二萃取/

后氧化反应获得的浆料分离的分离步骤回流的母液再次浆化, 然后将其送入第一萃取/后氧化反应器内。第一萃取/后氧化反应器之内容物被加热至 240℃, 保持 15 分钟并冷却至 198℃, 然后进行氧化反应。用于氧化反应的催化剂中的重金属和溴的浓度分别比用于第一氧化反应的催化剂中的重金属和溴的浓度低 7 倍和 9 倍。

自第一萃取/后氧化产物分离的块状物以自用于清洗自第二萃取/后氧化反应分离的块状物的清洗步骤回流的乙酸再次浆化, 然后将其送入第二萃取/后氧化反应器内。第二萃取/后氧化反应器内之内容物被加热至 240℃, 保持 15 分钟并冷却至 198℃, 然后进行氧化反应。用于第二后氧化反应的催化剂的浓度比用于第一氧化反应的催化剂浓度低 10 倍。第二后氧化反应产物被冷却且自其中分离苯二甲酸并以新鲜的乙酸清洗之。实施例 18 的氧化条件及其结果示于表 3 中。

实施例 19

重复实施例 18 的程序, 但使用自第一氧化反应回收的催化剂以替代新鲜的催化剂。结果, 可获得高纯度的对苯二甲酸。实施例 19 的氧化条件及其结果如表 3 所示。

实施例 20

重复实施例 18 的程序, 但使用 31ppm 的镍和 31ppm 的钴以替代 61ppm 的镍。与第一氧化反应中的催化剂浓度相比, 用于第一和第二后氧化反应中的催化剂的浓度分别被降低 8 倍和 12 倍。结果,

可获得高纯度的对苯二甲酸。实施例 20 的氧化条件及其结果如表 3 所示。

表 1

实施例编号	第一氧化反应							第二氧化反应		第一萃取后氧化反应				结果		
	催化剂浓度 (ppm)				氧化条件			氧化条件		萃取条件		氧化条件		量		
	Co	Mn	Ni	Br	温度 T(°C)	时间 t(分)	r m/s	温度 T(°C)	时间 t(分)	温度 T(°C)	时间 t(分)	温度 T(°C)	时间 t(分)	CBA (ppm)	颜色 (%)	
实施例 1	732	588	Ni70		2270	198	40	20	180	20	230	10	200	20	25	8
" 2	700	580	Ni40 Cr20 Zr30 Ce40		2270	198	35	20	190	20	230	10	200	20	15	4
" 3	700	580	Zr120		2270	198	35	20	185	20	230	10	200	20	24	8
" 4	700	580	Ce120		2270	198	35	20	185	20	230	10	200	20	22	7
" 5	950	550	Ni100		2500	200	35	16	195	18	210	25	188	22	20	7
对比实施例 1	700	580	-		2270	198	35	28	180	20	230	10	200	20	25	46
" 2	700	580	-		2270	198	35	1.0	180	20	230	1.0	200	20	650	26
" 3	950	550	Ni50 Cr50		2500	186	35	9	180	60	230	10	200	60	421	9
" 4	732	588	-		2270	218	35	20	180	20	180	10	180	60	222	21
实施例 6	732	588	Ni70		2270	198	40	20	180	20	230	10	200	20	15	10
对比实施例 5	710	580	-		2270	198	35	1.0	180	20	230	3.0	200	20	160	48
实施例 7	700	580	Ni40 Cr20 Zr30 Ce40		2270	198	35	20	190	20	230	20	200	20	20	10
对比实施例 6	732	588	Ni70		2270	198	40	1.0	180	20	230	10	200	20	28	20

W* : 引入反应混合物的线性速率。

表 2

实施例编号	第一氧化反应						第二氧化反应						第一萃取/后氧化反应						第二萃取/后氧化反应						结果							
	催化剂浓度 (ppm)						氧化条件						氧化条件						萃取条件						氧化条件						量	
	Co	Mn	Ni	Zr	Br/Cl		温度 T °C	時間 (分)	W ^{m/s}	温度 T °C	時間 (分)	氧化条件	温度 T °C	時間 (分)	萃取条件	温度 T °C	時間 (分)	氧化条件	温度 T °C	時間 (分)	萃取条件	温度 T °C	時間 (分)	氧化条件	温度 T °C	時間 (分)	CBA (ppm)	顏色 (H)				
8	254	127	Zr 23	632/-		192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	14	6			
"	254	127	Zr 23	612/28		192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	11	5			
"	254	127	Ni 24	612/35		200	38	12	185	20		240	7	200	20	240	7	200	20	240	7	200	20	240	7	200	20	18	3.5			
"	254	127	Ce 24	632/-		192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	23	6			
"	254	127	Cr 24	632/-		192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	25	5			
"	254	127	Zr 12	632/-		192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	10	3.5			
对比实施例	7	254	127	-	632/-	192	38	12	185	20		230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	230	7	198	20	60	7			
实施例	14	500	250	Ni 45	920/-	192	40	18	185	18		225	10	198	15	225	5	188	15	225	5	188	15	225	5	188	15	10	4			
"	15	400	200	Ni 38	640/-	192	40	16	185	20		230	5	188	20	230	12	199	18	230	12	199	18	230	12	199	18	24	5			
对比实施例	8	500	250	Ni 45	920/-	192	40	5	185	18		225	10	198	15	225	5	188	15	225	5	188	15	225	5	188	15	32	28			
实施例	16	254	127	Ni 24	612/-	200	40	12	185	20		240	7	200	20	225	5	188	15	225	5	188	15	225	5	188	15	12	6			
"	17	254	127	Ni 24	810/8	200	48	12	185	25		225	6	200	25	225	5	190	22	225	5	190	22	225	5	190	22	23	10			

W* : 引入反应混合物的线性速率。

表 3

实施例编号	第一氧化反应				第一萃取 / 后氧化反应				第二萃取 / 后氧化反应				结果						
	催化剂浓度 (ppm)				氧化条件				萃取条件				氧化条件				CBA (ppm)	颜色 (°H)	
	Co	Mn	Ni	Br	温度 T(°C)	时间 (分)	r ¹ w/s	温度 T(°C)	时间 (分)	温度 T(°C)	时间 (分)	温度 T(°C)	时间 (分)	温度 T(°C)	时间 (分)				
	618	292	Ni61	1416	188	52	12	180	25	240	15	180	25	240	15	198	25		
18	618	292	Ni61	1416	188	52	12	180	25	240	15	180	25	240	15	198	25	6	8
"	618	292	Ni61	1416	192	52	12	185	25	230	15	185	25	235	15	198	20	6	8
"	618	292	Ni31	1114	192	46	12	185	25	240	15	185	25	240	6	198	20	5	7

W* : 引入反应混合物的线性速率。

说明书附图

图 1.

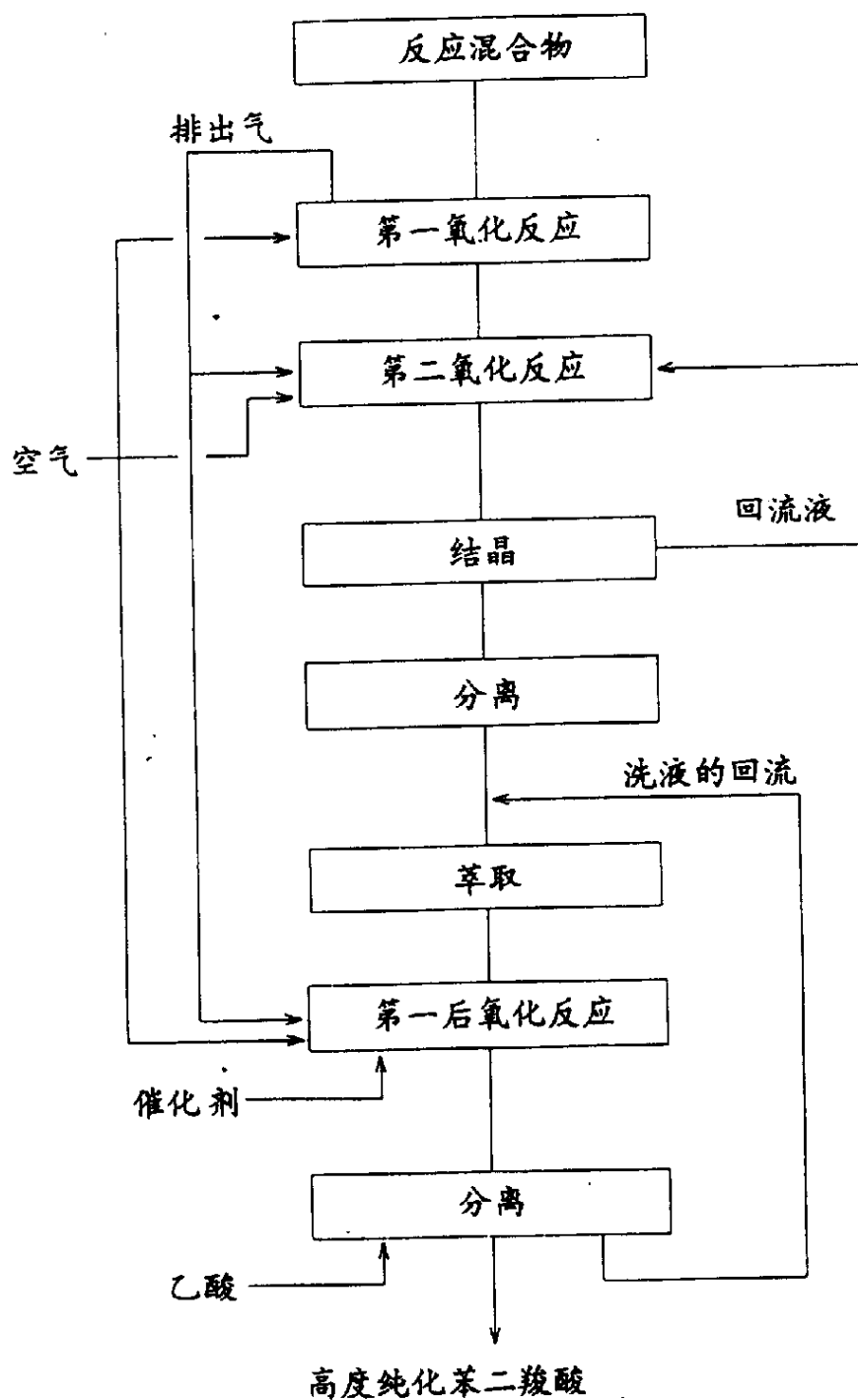


图 2.

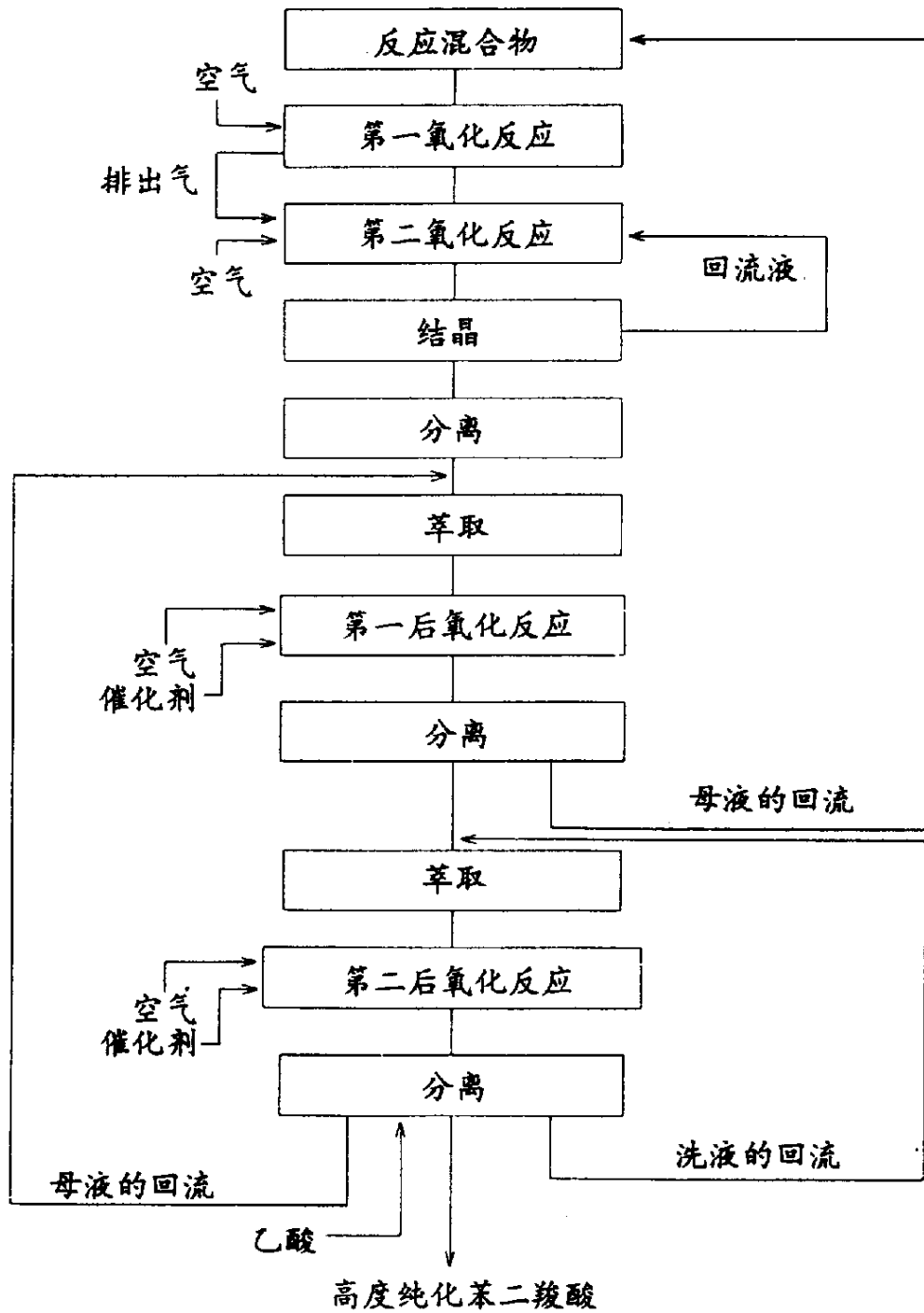


图 3.

