

耐高温尼龙关键单体生产技术进展

何正秋,王红秋*

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,北京 102206)

摘要:梳理了主要二元胺单体(丁二胺、戊二胺、己二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺及十二碳二胺),以及涵盖现阶段应用主流与未来重点发展的二元酸单体(2,6-萘二甲酸、呋喃二甲酸、1,4-环己烷二甲酸)的合成方法、工艺路线及产业化进展。研判行业发展趋势,提出构建多元化原料体系与加强绿色制造技术创新的建议,为推动耐高温尼龙产业的高质量发展和自主可控提供参考。

关键词:耐高温尼龙;二元胺;二元酸;发酵;生化工程;生物催化;化学催化

中图分类号:TQ325.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0069-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.013

Technical progress in the production of essential monomers for heat-resistant nylon

HE Zheng-qiu, WANG Hong-qiu*

(Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 102206, China)

Abstract: This review systematically summarizes recent advances in synthetic methodologies, process technologies, and industrial development of critical diamine monomers (tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, octamethylenediamine, nonanediamine, decamethylenediamine, and dodecanediamine) and representative dicarboxylic acid monomers (2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 2,5-furandicarboxylic acid, and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid), encompassing both commercially established and emerging candidates. This review examines industry development trends and proposes strategic pathways to build a diversified monomer supply system and accelerate green manufacturing innovation, thereby driving high-quality and self-reliant growth in the heat-resistant nylon sector.

Key words: heat-resistant nylon; diamine; dicarboxylic acid; fermentation; biochemical engineering; biocatalysis; chemical catalysis

耐高温尼龙一般是指熔点在 290~320°C,热变形温度超过 260°C,能够承受长期 150°C 以上高温,并在宽温度范围及高湿度环境中保持优异机械性能的尼龙产品^[1]。不仅延续了通用尼龙轻质、高强度等特点,还具有耐热性高、尺寸稳定性好、吸水率低等优势,已广泛应用于电子连接器、汽车发动机部件、高速电机绝缘系统等对材料可靠性与环境适应性要求苛刻的场景。

耐高温尼龙的性能取决于关键单体二元酸和二元胺的结构。二元酸中的芳环结构限制了分子链中碳碳和碳氮单键旋转自由度,增强了链段刚性,稳定分子间氢键,抑制链运动,使玻璃化转变温度、力学强度与耐热性提高^[2]。二元胺碳链长度与碳奇偶数会协同影响材料的热性能、尺寸稳定性与加工性能。具体而言,碳链段数目增加,酰胺基相对密度降低、分子柔性提高,材料尺寸稳定性上升、吸水率下降。然而,链段过长会降低缩聚反应速率、增大熔体

黏度,不利于后续加工。偶数碳的二胺可与对称芳环构建规整的链段排列,表现出更快的结晶速率和更高的熔点;奇数碳链晶格缺陷增多,结晶度和热性能降低,但可显著改善熔体流动性,提升加工适应性^[3]。截至 2024 年,我国耐高温尼龙材料自给率仍不足 40%,原料高度依赖进口已成为制约产业发展的核心瓶颈之一。

1 二元胺的技术进展

二元胺单体规模化制备是支撑耐高温尼龙产业化的核心基础。受限于丁二胺和壬二胺长期被国外垄断,我国聚己二酰丁二胺(PA46)、聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)和聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)产品高度依赖进口。近年来,随着我国己二胺、癸二胺、戊二胺和十二碳二胺合成技术的突破,聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)和聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)已实现自主化生产;聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)和

收稿日期:2025-08-26;修回日期:2026-04-11

作者简介:何正秋(1994-),男,博士,助理工程师,研究方向为特种工程塑料;王红秋(1975-),女,硕士,正高级工程师,研究方向为石油化工、新材料领域发展战略研究与科技规划编制,通讯联系人,whq459@petrochina.com.cn。

聚对苯二甲酰十二碳二胺(PA12T)的产业化进程持续加速。庚二胺与辛二胺由于下游应用需求不足、制备成本较高,耐高温尼龙产品在全球范围内尚不具备产业化的经济可行性。然而,辛二胺作为高端 PA6T 产品的共聚单体,在优化特定性能方面具有独特价值。

1.1 丁二胺

丁二胺是合成 PA46 和 PA4T 的关键单体,合成方法包括化学法和生物法,荷兰帝斯曼公司(现为 Envalior 公司)是目前全球唯一实现丁二胺长周期、规模化生产的企业,以丙烯腈和氢氰酸为原料,在碱性催化体系中生成丁二腈,随后经高压氢化反应制备丁二胺。该工艺使用的氢氰酸毒性强、腐蚀性高,对工艺设备要求严苛。在加氢步骤中,由于丁二腈碳链较短,在催化剂表面吸附能力强,环化副产物(如吡咯烷)大量生成,会导致产物纯度难以满足聚合要求^[4]。因此,该工艺存在成本高、毒性大、反应条件苛刻、安全性低等问题,且技术门槛高。

面对上述问题,帝斯曼持续开发以生物发酵为核心的生物基丁二胺制备技术。帝斯曼以大肠杆菌和谷氨酸棒杆菌为宿主菌株,通过基因改造增强鸟氨酸合成和鸟氨酸脱羧过程,同时敲除与丁二胺分解或外排相关的基因,从而显著提高了丁二胺的发酵产率。该方法有效突破了传统工艺产率受限的瓶颈,但仍存在副产物控制和菌株稳定性等方面的改进需求^[5]。

1.2 戊二胺

戊二胺是合成 PA5T 的关键单体,合成方法有化学法和生物法,前者以戊二腈加氢为核心,但戊二腈成本高,加氢过程中副反应多且收率低,迄今尚未实现工业化^[6]。后者包含生物发酵法和生物转化法,其中生物发酵法以淀粉等生物质为原料,通过微生物发酵直接生成戊二胺,原料来源广且环境友好,但转化率较低、下游纯化难度大。凯赛生物开发了以玉米为原料的生物发酵路线(图 1),在新疆乌苏已建成 5 万 t/a 的戊二胺生产装置。并针对传统分离工艺收率低、杂质含量高、能耗大、环境污染等问题提出 2 条精制路线:①采用阳离子树脂吸附戊二胺,再利用蒸馏水进行洗涤得到高纯度戊二胺,减少极性有机溶剂的使用^[7]。②以 C₂~C₆ 的脂肪醇(优选正丁醇)为萃取剂,在 25~50℃ 条件下进行多级萃取并结合精馏,最终得到质量分数超过 99% 的戊二胺产品,同时能降低能耗和有机溶剂使用量^[8]。

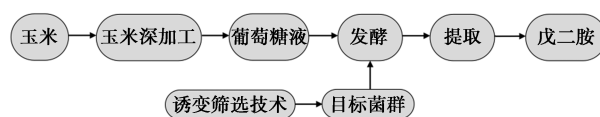


图 1 生物法制备戊二胺工艺流程示意图

生物转化法利用赖氨酸脱羧酶或者全细胞催化赖氨酸脱羧生成戊二胺,具有温和条件和高选择性优势。宁夏伊品生物科技股份有限公司依托自身 L-赖氨酸产能优势与中国科学院微生物研究所联合开发了以赖氨酸为原料生物合成戊二胺的全套生产技术,已建成 2 万 t/a 的工业装置。伊品通过筛选改良型赖氨酸脱羧酶并优化发酵条件,催化时间由 4~5 h 缩短至约 3 h。同时,该工艺在 pH>12.5 条件下采用月桂醇萃取,并经两级精馏后可获得质量分数大于 99%,含水量低于质量分数 0.05% 的戊二胺产品。副产物硫酸钾可直接回收用于氨基酸发酵培养基,实现了高纯度戊二胺与高附加值副产物的协同产出^[9]。

1.3 己二胺

己二胺是合成 PA6T 和传统尼龙 PA66 的关键单体,工艺路径成熟,技术壁垒较高。2024 年,全球己二胺总产能为 214 万 t/a,主要集中在英威达、巴斯夫、奥升德等国际化工公司,我国产能 137.1 万 t/a,以重庆华峰、平煤神马、天辰齐翔等企业为代表(表 1)。

表 1 中国己二胺主要生产企业的原料来源与工艺路线

企业名称	产能/(万 t·a ⁻¹)	技术路线
英威达	31.6	丁二烯-己二腈加氢法
天辰齐翔	20.0	丁二烯-己二腈加氢法
华峰集团	20.0	己二酸-己二腈加氢法
奥升德	20.0	己二腈加氢法
华神新材料	18.0	己二腈加氢法
平煤神马	15.0	己二腈加氢法
三宁化工	10.0	己二酸-己二腈加氢法
瑞泰科技	2.5	己内酰胺法
合计	137.1	

数据来源:中国化工信息中心

目前己二胺的工业制备路线主要有 2 条。其一,己二腈催化加氢法,为当前主流工艺,又可根据己二腈的来源不同,细分为 3 种:①以丁二烯为原料,通过氢氰化生成己二腈(BD-HCN 法);②以丙烯腈为原料,通过电解二聚合成己二腈;③以己二酸为原料,经液相氨化脱水制得己二腈。其二,己内酰

胺法,通过气相氨化将己内酰胺转化为6-氨基己腈,再经加氢制得己二胺,该路线可实现PA6副产资源的高值转化,代表企业包括日本东丽、扬农瑞泰和平煤神马^[10-11]。

1.4 辛二胺

辛二胺是合成聚对苯二甲酰辛二胺(PA8T)的关键单体。2021年瑞士艾曼斯公司推出了基于PA6T/8T/X共聚结构的Grivory HT6材料,该材料具备目前所有商业化耐高温尼龙中最佳的抗蠕变性能,在150℃下蠕变模量(10 000 h)较传统耐高温尼龙提升约165%,可应用于传统耐高温尼龙或聚苯硫醚、聚醚醚酮等高性能材料在机械强度方面无法满足要求的极端工况。工业上通常以辛二腈为前体,先由1,6-二溴己烷与氰化钠在季铵盐相转移催化剂作用下制得辛二腈,再经催化加氢生成辛二胺。其中,德国巴斯夫公司是辛二腈和辛二胺的主要生产商。2015年,巴斯夫位于路德维希港的特种胺生产装置正式投产,产能约1.2万t/a,涵盖约15种胺类产品,其中包括辛二胺。

1.5 壬二胺

壬二胺是合成PA9T的关键单体,合成方法有丁二烯法、壬二酸法和戊二醛法。日本可乐丽长期采用丁二烯法,通过水合、氧化、羰基化和还原胺化等步骤制备壬二胺,并伴生一定比例的2-甲基-1,8-辛二胺^[12]。研究表明,当壬二胺和2-甲基-1,8-辛二胺的摩尔比例为85:15时,可显著提高PA9T的聚合反应速率与熔体流动性能,同时赋予PA9T材料更优异的结晶速率与耐冲击性能^[13]。鉴于2-甲基-1,8-辛二胺分离难度较高,可乐丽在实际生产PA9T时直接保留异构组分,并作为协同共聚单体参与聚合反应^[14]。截至2024年12月,可乐丽公司已在日本和泰国分别建有1.3万t/a的生产线,PA9T产能达2.6万t/a。

1.6 癸二胺

癸二胺是合成PA10T的关键单体,工业生产延续了传统的“癸二酸-癸二腈-癸二胺”路线,首先将固态癸二酸在高温条件下气化,随后与氮源混合形成气相混合物,在催化剂作用下于沸腾床反应器中连续氨解脱水,生成癸二腈^[15]。以制得的癸二腈为原料,在高压间歇式反应器中,采用雷尼镍等催化剂加氢,最终制备得到癸二胺。

癸二酸作为癸二胺的重要初始原料,产品质量、成本与供给稳定性对癸二胺的生产与经济性具有重要影响。如图2所示,癸二酸的工业制备技术主要

包括化学法和生物发酵法2大工艺路线。

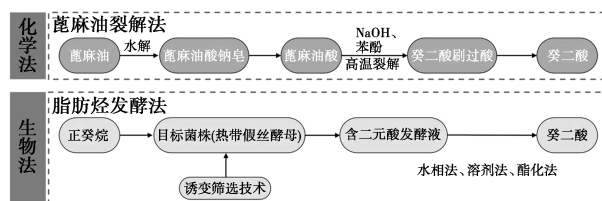


图2 癸二酸生产工艺流程示意图

工业上生产癸二酸通常采用蓖麻油裂解路线的化学法^[16]。蓖麻油首先在100℃下与碱液发生皂化反应,生成蓖麻油酸钠和甘油,随后经分离得到蓖麻油酸钠,并通过硫酸酸化生成蓖麻油酸。蓖麻油酸与苯酚在250~270℃下与碱进行碱解反应,生成癸二酸、双钠盐、仲辛醇和氢气,最后经硫酸中和、脱色、结晶、干燥后制得癸二酸。然而,该工艺产生的废水中含有苯酚、硫酸钠等污染物,达标排放处理成本高^[17]。

相比于化学法,生物法制备的癸二酸杂质少、热稳定性好,有助于提升下游产品品质,具有广阔应用前景^[16]。凯赛生物通过常规诱变筛选得到高效热带假丝酵母CATN145,该菌株能够以不同链长的正烷烃、脂肪酸及其衍生物为原料,高效转化为相应的二元酸。通过对发酵培养基成分等条件的优化,有效控制了十碳脂肪酸和十碳羟基脂肪酸等杂质的生成,使其含量可分别降至 50×10^{-6} 和 100×10^{-6} 以下。并通过膜过滤、板框过滤、离心分离、结晶等步骤进行纯化,可制得热稳定性大于97%的低杂质癸二酸。2022年,凯赛生物在山西合成生物产业生态园区投产4万t/a的生物法癸二酸生产装置。

1.7 十二碳二胺

十二碳二胺是合成PA12T的关键单体。工业上十二碳二胺的合成工艺与癸二胺类似,以相应的十二碳二酸为原料,通过氨化反应得到十二碳二腈,再经催化加氢转化制备。然而,在加氢过程中,长链腈类易生成亚胺或环胺类副产物并释放氨气,从而降低伯胺的收率。为有效抑制上述副反应,通常在反应体系中加入KOH作为助催化剂,以提高伯胺的选择性。此外,由于十二碳二腈本身黏度较高,导致氢气在体系中溶解度受限,不利于传质和反应效率,因此通常采用加入乙醇等溶剂的方法改善反应体系的流动性,以促进氢气、二元腈与产物二元胺之间的有效接触。目前,工业规模上制备十二碳二酸的主流工艺有化学氧化法和生物发酵法。化学法以环己酮为原料与过氧化氢生成环己基过氧化物,再经催

化开环生成十二烷二酸甲酯,最终皂化获得高纯度的十二碳二酸。该工艺原料成本低廉、可与己内酰胺联产,且产品纯度较高。生物发酵法则以长链烷烃或脂肪酸为底物,经微生物催化实现特定碳链长度二元酸的精准制备,目前已有上海凯赛生物和宁夏中科生物科技等企业实现了工业化生产^[18]。

2 二元酸的技术进展

对苯二甲酸是耐高温尼龙中最常用的二元酸,我国已完全实现国产化,2024 年产能达到 9 123 万 t^[19]。此外,萘二甲酸、呋喃二甲酸与环己烷二甲酸等新型二元酸,因兼具优异耐热性、密封性和加工流动性,正成为满足高性能耐高温尼龙材料升级需求的关键原料。然而,由于这类高性能二元酸单体成本高、专利壁垒严苛、纯度控制难,我国尚未实现工业化,亟需加快自主研发与产业转化步伐,夯实高性能耐高温尼龙材料体系的自主可控基础。

2.1 2,6-萘二甲酸

2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)为原料制备的耐高温尼龙,具有更高的刚性、更优异的热稳定性、更高的密度以及更强的耐溶剂性能。与对苯二甲酸相比,萘环与酰胺基团之间形成大的平面刚性结构单元,有助于提高分子链的规整性与刚性。酰胺基之间形成的氢键可进一步促进刚性结构单元在分子间的紧密堆积,从而提升聚合物的结晶度与尺寸稳定性^[20]。

目前,2,6-NDA 的制备主要有亨克尔法、2-烷基-6-酰基萘氧化法、2,6-二烷基萘氧化法、羧基转移反应法以及萘直接合成法。2,6-二烷基萘氧化法中,以 2,6-二甲基萘(DMN)为原料的氧化反应条件较为温和,产物纯度较高,收率理想,是目前唯一工业化的路线^[21]。如图 3(a)所示,首先在碱金属催化下,邻二甲苯与丁二烯发生烷基化反应生成戊烯基甲苯中间体;随后在分子筛催化剂作用下发生分子内环化,生成二甲基四氢化萘;该中间体在负载型贵金属催化剂(如 Pd/Al₂O₃)上进行催化脱氢,得到二甲基萘的混合物前体;最后经异构化得到目标产物 2,6-DMN,经纯化后纯度可达 99%^[22]。随后,以纯化后的 2,6-DMN 和空气为原料,在乙酸溶剂中液相氧化制备 2,6-NDA[图 3(b)]^[23]。全球仅有美国 Amoco 和日本三菱瓦斯实现了 2,6-NDA 的工业化生产,前者最终转售给泰国 Indorama Ventures 公司,并于 2021 年完成了扩能改造,成为全球最大的 2,6-NDA 生产商。2025 年,我国国能

包头煤化工公司启动建设国内首套百吨级 2,6-萘二甲酸中试示范装置。

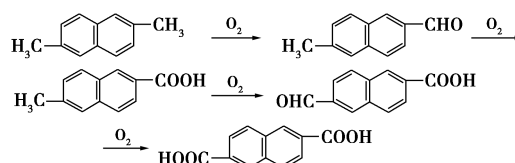
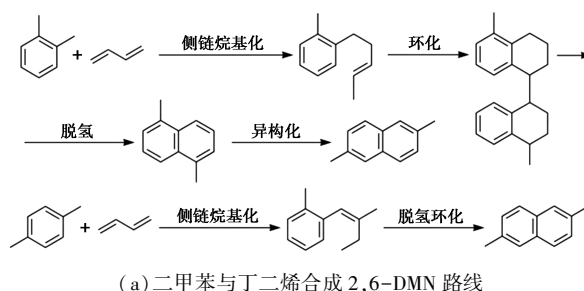


图 3 2,6-二甲基萘合成及其氧化制备 2,6-萘二甲酸反应示意图

2.2 呋喃二甲酸

呋喃二甲酸(FDCA)制备的耐高温尼龙,具有溶剂溶解性高、可加工性强和吸水率低等优势。呋喃环结构会抑制酰胺基团间的氢键作用,使产品在有机溶剂(如 *N*-甲基吡咯烷酮)中具有良好溶解性,适用于溶液加工工艺。此外,呋喃环中氧原子虽具有一定极性,但其嵌于芳香杂环结构中,难以与水形成强氢键,同时可干扰聚合物内部氢键网络,从而降低聚酰胺的吸水率,提升材料在潮湿环境下的尺寸稳定性^[24]。

根据原料不同,FDCA 合成路线可分为 5-羟甲基糠醛(HMF)路线、糠酸路线、二甘醇酸路线、己糖二酸路线和其他路线。HMF 路线因原料来源广泛、可再生性,被认为是最有潜力的路线^[25]。然而,HMF 的分离与纯化工艺存在困难,已成为制约该路线工业化的关键因素。针对上述问题,目前主要通过催化氧化法和生物催化法 2 种技术路径推进 FDCA 的高效合成。

荷兰 Avantium 公司开发了 YXY 专利技术[图 4(a)],该技术以高果糖糖浆为原料,在固体酸催化下脱水生成 5-烷氧基甲基糠醛(RMF),即 5-甲基甲基糠醛(MMF),随后 MMF 在乙酸中催化氧化生成 FDCA^[26-27]。YXY 工艺较发酵法可将反应时间由天级缩短至分钟级,催化剂成本仅为酶法的 20%,还能直接依托现有化工装置实现规模放大,展现出巨大的产业化潜力。Avantium 公司于 2024 年 10 月建成并投产全球首座 FDCA 商业化生产工厂,

设计产能为5 000 t/a。为进一步提升可持续性原料适应性,旨在避免“与人争粮”的问题,其下一代工艺正转向以农林废弃物等非粮生物质为原料[图4(b)]。

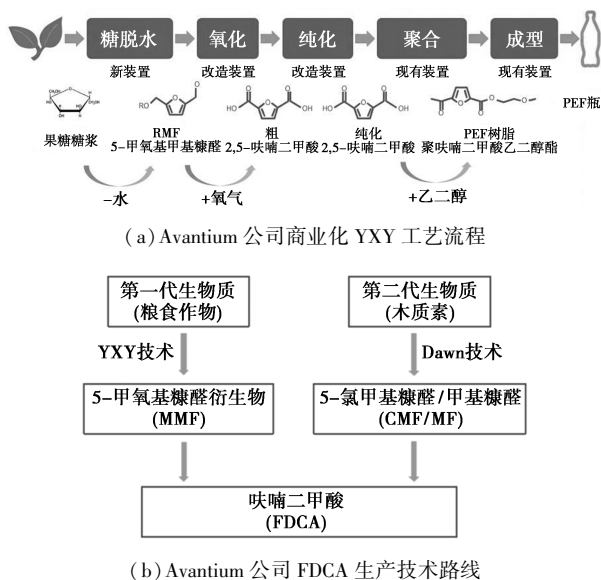


图4 Avantium 公司 FDCA 商业化工艺流程与技术路线示意图

2.3 1,4-环己烷二甲酸

1,4-环己烷二甲酸(1,4-CHDA)为原料制备的耐高温尼龙,脂环族结构中不存在共轭双键,几乎不吸收紫外光,能减少光照引发的降解反应,有助于提高材料的色彩保持性和光老化稳定性,适用于对长期光照性能要求较高的场景^[13]。可乐丽公司推出了首个商业化的脂环族尼龙 PA9C,与 PA6T 和 PA9T 相比,其在长期耐热性与耐光性方面表现更为优异,适用于背光模组、照明设备与汽车灯具等领域。

1,4-CHDA 最早的制备方法为对苯二甲酸盐加氢法,目前工业化主流方法为对苯二甲酸直接加氢法和 1,4-环己烷二甲酸二甲酯(对苯二甲酸二甲酯加氢制得)水解法^[28]。美国 Eastman 公司是目前全球最大的 1,4-CHDA 制造商,同时具备上述 2 种生产技术。Eastman 构建了废旧聚酯塑料为原料的闭环回收体系,以解聚再生的对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸为原料制备 1,4-CHDA。

近年来我国该领域发展迅速。浙江清和新材料科技有限公司以苯二甲酸为原料、1,4-CHDA 为助溶剂,在高压反应釜中形成原料液后,在固定床反应器中利用 Pd/Ru 负载的活性炭催化剂进行加氢反应制备。目标产物选择性均达到 99.5% 以上,催化

寿命超 3 000 h。该方法具有原料廉价、反应步骤简洁等优点,但需使用贵金属催化剂,且未反应的原料之间难以分离,影响最终产品的纯度与收率^[29]。

3 结语与建议

耐高温尼龙关键单体生产技术支持高端尼龙材料产业链的核心基础,直接决定了材料的各项性能指标,关乎新兴产业和未来产业发展。我国在二元胺领域已取得重大进展,以凯赛生物为代表的戊二胺(C₅)生物法、癸二胺(C₁₀)生物法自主技术已实现规模化工业生产,原料可再生、环保优势明显;中国化学、中化国际等先后突破丁二烯-己二腈加氢法和己内酰胺法生产己二胺路线,打破了英威达、巴斯夫等跨国公司对 PA66 关键原料技术与供应的长期垄断,未来我国己二胺产能将持续增长,为 PA6T 材料的稳定供应奠定良好基础。但总体来说,仍面临部分二元胺单体缺乏规模化生产能力、产品性能及稳定性较差、工艺及设备相对落后等问题。在二元酸领域,以萘二甲酸、呋喃二甲酸与环己烷二甲酸为代表的新型二元酸单体仍亟需加快自主研发与产业转化步伐,夯实高性能耐高温尼龙材料体系自主可控基础。针对我国耐高温尼龙关键单体发展现状,提出以下建议。

(1) 强化核心技术攻关,提升产业链自主可控能力。加快关键二元胺单体质量提升与技术升级,特别应持续优化己二胺生产工艺,提升国产己二腈技术的稳定性和经济性,确保 PA66 产业链安全。在二元酸领域,建议重点突破萘二甲酸的 2,6-二烷基萘氧化技术、呋喃二甲酸的生物质全流程转化技术,以及 1,4-环己烷二甲酸的水解技术,形成具有自主知识产权的工艺包。推动高端耐高温尼龙材料系列化、体系化发展,进一步丰富产品结构,提升产品附加值、拓宽应用场景。

(2) 加快基于合成生物学的关键单体制备技术研发,制定生物基单体及材料的标准体系,加强绿色发展。戊二胺、癸二胺、十二碳二胺以及 FDCA 等关键单体,已具备通过合成生物学实现规模化制备的可行路径,具有原料来源可再生、过程安全环保、碳排放强度低等显著优势。应加大生物法制备丁二胺、壬二胺等关键单体技术研发,打破进口依赖,同步拓展己二胺、2,6-NDA 和 1,4-CHDA 等原料的生物法制备路线,推动原料供应体系转型升级,增强原料来源的多元性与供应体系的抗风险能力。

(3) 推动产业链协同发展,构建良性产业生态。

建议支持龙头企业构建“原料-单体-聚合物-应用”一体化发展模式。例如国家层面给予税收优惠和专项资金支持凯赛生物等优势企业向上下游延伸,形成生物制造全产业链竞争优势。同时,构建耐高温尼龙产学研用创新联盟,促进单体生产、聚合物合成、材料改性、终端应用等环节的协同创新,针对 PA6T 等高端材料,组织产业链联合攻关,统筹推进原料评价、聚合优化与终端验证。在区域布局上,可考虑在化工园区建设专业功能区,实现产业链集聚发展。此外,应重视废旧尼龙化学回收技术的研发与应用,构建循环经济体系。

参考文献

- [1] 施雨鸣, 高温尼龙的合成与改性研究进展及产业发展现状[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 184-190.
- [2] Gonzalez de Gortari M, Misra M, Mohanty A K. Polyphthalamide polymers: A review on synthesis, properties, and advance manufacturing and emerging applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(40): e52965.
- [3] 郑天成, 褚照哲, 段小超, 等. 耐高温尼龙的结构、性能及发展现状[J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 549-552.
- [4] 王聪, 郭晓峰, 武金丹, 等. 一种吡咯烷离子液体溶剂中丁二腈加氢制备丁二胺的方法; CN 118459350A[P]. 2024-08-09.
- [5] Wu L, Raemakers-Franken P C. Process for preparing 1, 4-butanediamine via *N*-protected 1, 4-butanediamine; EP 2456879 [P]. 2018-04-04.
- [6] Huang Y, Ji X, Ma Z, et al. Green chemical and biological synthesis of cadaverine: recent development and challenges[J]. RSC Advances, 2021, 11(39): 23922-23942.
- [7] 李晓明, 秦兵兵, 刘修才. 一种 1, 5-戊二胺的分离方法; CN 108276292B[P]. 2020-09-22.
- [8] 刘修才, 杨晨. 一种 1, 5-戊二胺的分离方法; CN 118955300A [P]. 2024-11-15.
- [9] 赵春光, 孟刚, 郭小炜, 等. 发酵生产戊二胺的方法及其提取方法; CN 109402189B[P]. 2020-08-21.
- [10] 陈亚君. 己二腈工艺路线选择及产业化分析[J]. 现代化工, 2024, 44(6): 5-8.
- [11] 卢严钦鹏, 杨子建, 刘鑫, 等. 己二腈的生产和应用[J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 80-86.
- [12] 胡滨, 潘小君, 张捷, 等. 壬二胺的合成方法; CN 109422656B [P]. 2021-05-28.
- [13] Zhang C. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. e-Polymers, 2018, 18(5): 373-408.
- [14] Efsa Panel on Food contact materials, enzymes and processing aids (CEP). Safety assessment of mixtures of 1, 9-nonanediamine (NMDA) and 2-methyl-1, 8-octanediamine (MODA), for use in food contact materials[J]. EFSA Journal, 2024, 22(4): e8703.
- [15] 刘晓然, 张泽晓, 蒋士峰, 等. 一种癸二腈的连续制备方法及其使用的催化剂; CN 117756668A[P]. 2024-03-26.
- [16] 吴云彬, 黄国涛, 刘修才. 癸二酸的合成及产业化现状[J]. 新兴科学与技术趋势, 2024, 3(1): 18-24.
- [17] 张松臣, 李月莲. 关注: 癸二酸消费量将快速增长[J]. 中国石油和化工产业观察, 2024, (4): 24-25.
- [18] 王晓晨. 聚酰胺关键单体二元胺生产技术进展[J]. 石油化工, 2023, 52(10): 1461-1469.
- [19] 中国化工经济技术发展中心. 中国石油和化工大宗产品年度报告[R]. 北京: 中国化工经济技术发展中心, 2025.
- [20] Yang B, Yang M, Li W, et al. A synergistic strategy utilizing amide hydrogen bonding and naphthalene conjugation to develop high-performance polyamides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(28): 14306-14317.
- [21] 张鑫, 李晓龙, 闫虹, 等. 2, 6-萘二甲酸(2, 6-NDA)合成和提纯工艺浅析[J]. 聚酯工业, 2023, 36(1): 16-19.
- [22] 李亚兴, 吴玉超, 张昊天, 等. 甲基萘烷基化合成 2, 6-二甲基萘技术研究进展[J]. 石油学报: 石油加工, 2024, 40(4): 1041-1050.
- [23] 王玲玲, 李琰, 李晓艳. 2, 6-萘二甲酸中国专利技术分析[J]. 石油化工技术与经济, 2023, 39(4): 51-56.
- [24] Huang W, Hu X, Zhai J, et al. Biorenewable furan-containing polyamides[J]. Materials Today Sustainability, 2020, 10: 100049.
- [25] 郭重阳, 王玉高, 申峻, 等. 从生物质衍生原料到 2, 5-呋喃二甲酸产品的合成研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 1008-1017.
- [26] de Jong E, Visser H R A, Dias A S, et al. The road to bring FDCA and PEF to the market[J]. Polymers, 2022, 14(5): 943.
- [27] 胡丞, 白丽莉. 2, 5-呋喃二甲酸合成新技术及应用进展[J]. 石油化工, 2022, 51(3): 368-375.
- [28] 陈勇. 1, 4-环己烷二甲酸制备方法的研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(13): 83-84.
- [29] 徐铁勇, 杨荣强, 李显明, 等. 一种 1, 4-环己烷二甲酸的制备方法; CN 114409525A[P]. 2022-04-29. ■
- [25] Roosen J, Mullens S, Binnemans K. Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials for the selective recovery of gallium from Bayer liquor[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 275-284.
- [26] Xiong Y, Cui X X, Zhang M M, et al. Microwave hydrothermal synthesis of gallotannin/carbon nanotube composites for the recovery of gallium ion[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145414.
- [27] Gao L H, Wang L Z, Cao Y J, et al. Persimmon peel-based ion-imprinted adsorbent with enhanced adsorption performance of gallium ions[J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107354.
- [28] Fan J D, Gao L H, Li S L, et al. Efficient recovery of gallium(III) from alkaline solution by electrosorption using biomass-derived carbon aerogel electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353: 128297.
- [29] Li W W, Zhou C C, Li C, et al. Synthesis of UiO-66 series metal-organic framework composites and the adsorption effect on gallium[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140881.
- [30] Fang S Y, Zhang B P, Li W C, et al. Adsorption of Ga(III) by Zn²⁺, quaternary ammonium and polyamine embellished lignin with the crosslinking agent of epichlorohydrin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 310: 143108. ■

(上接第 68 页)