

海外纵横

国外工业氢甲酰化的现状和发展

王 俐

(中石化集团公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:自 60 年前羰基合成(OXO)技术发现以来,形成了非常大的对醛的需求,如今已生产出 C_2-18 链长的醛。其中丙烯转化成丁醇起着最重要的作用。由于产能过剩和替代产品的加入,所以这一市场的竞争非常激烈。最具活性的催化剂体系是以含膦配体改性的 Rh 络合物。人们已经进行各种研究以利用这些体系,已经建立起生产 NBA、转化长链烯烃的工业工艺体系。随着越来越少的公司生产大部分产品,工业研究正在日益集中。工业研究的焦点是催化剂的开发和研制,目前在研究领域越来越关注两相反应的开发。

关键词:工业氢甲酰化;羰基合成;现状;发展

中图分类号:TQ224

文献标识码:A

Current situation and development of industrial hydroformylation abroad

WANG Li

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: Since the discovery of hydroformylation more than 60 years ago, a very large demand for aldehydes has developed. Today aldehydes having chain lengths of 2 - 18 carbon atoms are produced by this method. The reaction of propene to butanal plays the most important role here. Competition is very harsh in the markets because of overcapacities and alternative products. The most active catalyst systems are Rh complexes modified with phosphorus-contained ligands. Research is being made to carry out these systems, which have been established for the production of butanal, for industrial processes for the reaction of longer-chain olefins. Industrial research is being increasingly concentrated, with fewer and fewer companies producing most of these products. The hotspot of industrial research is the development and preparation of catalysts. There is increasing interest in the development of two-phase reactions.

Key words: industrial hydroformylation; OXO-reaction; situation; development

在裂解工艺中大量形成或者通过 Fischer-Tropsch 合成获得的合成气和烯烃,作为廉价的合成原料,在过去的 50 年里取得了极大的经济效益。在转移金属催化剂存在下,一氧化碳和氢气与一种烯烃反应生成醛。醛作为中间体在世界范围内得到了广泛的应用,该工艺称为氢甲酰化或 OXO 工艺。1938 年,德国奥伯豪森 Ruhrchemie 公司的 Otto Roelen 在观察钴催化剂存在下乙烯与一氧化碳和氢气反应生成丙醛时发现了这个反应原理。在随后的数年里,这一合成路线发展成一种生产链长 C_{12-14} 的清洁剂醇的工业化工艺。后来,制备短链醛的价值越来越高。

1 市场

氢甲酰化的主要产品是醛,醛几乎全部用于进一步加工。其次要产品是重要的醇、羧酸和丁间醇醛产品。这一类物质共同称为“OXO 产品”。目前全球 OXO 产品生产能力接近 8 Mt/a。所使用的原料是从 C_2 馏分乙烯开始一直到链长 C_{17} 的烃类。

为简化起见,可以将这一产品所覆盖的最大的市场分成 3 类:

(1) 加工短链醇(C_{3-4})以生产溶剂。例如,丁醇和乙酸反应生成乙酸丁酯。

(2) 将中等链长的醇(C_{5-12})转化成增塑剂。例

如,异壬醇(INA)和邻苯二甲酸酐反应生成邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)。

(3)将长链醇($C_{13}\sim_{17}$)转化成表面活性剂。例如,这些醇与环氧乙烷反应得到相应的乙氧基化物。

由丙烯转化成丁醛有两种异构形式占了 OXO 总产量的 3/4。这一最重要的 OXO 产品(根据量)是许多深加工产品的前体。例如 Eastman 公司、Union Carbide(UCC)公司、Celanese 公司和 BASF 公司已经得到配套下游产品。

正丁醛分别用作生产 2-乙基己醇(2-EH)和正丁醇(NBA)的起始原料,几乎各占一半。2-EH 通过其与邻苯二甲酸酐酯化生成 2-(乙基己基)邻苯二甲酸酯(DEHP)而主要用作一种增塑剂醇,在 PVC 中就用 DEHP 作为增塑剂。同样由 OXO 工艺生产的 $C_5\sim_{13}$ 也用作增塑剂醇。这一族主要由异壬醇、异癸醇和线性 $C_7\sim_{11}$ 醇组成。正丁醇或其衍生物(即乙酸丁酯、丙烯酸丁酯或乙二醇丁酯)二者都用作溶剂或表面涂层添加剂。

大约 50%的异丁醛转化成各种缩合物和酯类产品,Eastman 公司在这一领域起主导作用。异丁醛还用于与甲醛缩合生成新戊二醇(NGP)。NGP 用来生产聚酯和醇酸树脂。

长链 OXO 醇主要转化成用作洗衣清洁剂添加剂的乙氧基化物,像三菱化成公司、Condea 公司和 Shell 公司在这一领域占有优势。由于洗衣清洁剂中磷的使用的减少,近年来这种添加剂的市场需求量增加了。尽管如此,其仅占 OXO 产品总市场份额的约 5%。这些长链醇的生产商正与像 P&G 公司、Henkel 公司和 BP 公司这样的使用天然油或 Ziegler 醇生产商相竞争。

近年来,逐渐的全球化导致了这一市场的极大变化。许多公司直接在市场所在地兴建了生产装置或宣布了他们的建设计划。预计 1998~2002 年主要区域的 OXO 醇的新增装置能力见表 1。

表 1 1998~2002 年主要区域 OXO 醇扩建装置能力

区域	日本	欧洲	北美	亚洲其他
扩建装置能力/ $kt\cdot a^{-1}$	50	220	227	974

在全球和区域范围内市场竞争更激烈了。42 个生产装置遍及世界,显然市场中有过多的“参与者”。

为了确保能够取得合理的利润,市场必须要重

新建构。在这个过程中 2-乙基己醇将面临着来自 C_9 醇的异壬醇(INA)日益增加的竞争。异壬醇作为一种标准的世界市场用醇,在 PVC 加工过程中占有优势,而且在其产品特性方面也优于标准的 2-乙基己醇。此外,用丁烯替代丙烯生产成本较低,这样在经济上就具有了诱人的竞争优势。

1999 年 INA 产量接近 600 kt。在欧洲和亚洲新生产装置将保证世界市场醇的需求量在 2002 年增加到 1.1Mt,或者说占 2-EH/INA 世界需求量的 35%。目前更新的 INA 项目正在计划阶段。

2 催化剂

氢甲酰化反应是由 VIII 族转移金属络合物催化的。对于钴催化反应,Breslow 和 Heck 阐述了一种反应机制,其关键步骤如下:

- ①形成一种催化活化氢化羰基物质;
- ②烯烃配位;
- ③形成一种烷基金属羰基物质;
- ④CO 配位;
- ⑤引入一种羰基配体形成一种酰基金属羰基络合物;

- ⑥为重建活化催化剂物质删除醛并添加氢气。

这些步骤应该也适用于铑催化反应。由于由烯烃生成烷基金属羰基物质可能有两种位置,所以也可以生成两种不同的产品。这样,1-烯烃既可以与直链醛(n)反应,也可以与支链醛(i)反应。这两种反应产品的比率称为 n/i 比。

表 2 给出了不同金属相对于钴的活性,可以看出,就氢甲酰化反应而言,到目前为止铑是最活泼的元素。钴的活性低得多,但其仍具有较大的工业价值,这是因为铑的成本高。由于其他的 VIII 族金属活性更低,因而它们无工业价值。使合适的金属前体在一氧化碳气体作用下生成氢化羰基络合物,由此产生的系统称为未改性的 Co 或 Rh 催化剂系统。在许多工艺中,添加了更适宜含有磷原子作为给原子体的另外的配体,这些系统称为(配体)改性催化剂。以下将只讨论工业上使用的催化剂系统。

表 2 氢甲酰化转移金属的相对活性

金属	Rh	Co	Ir	Ru	Os, Tc	Mn	Fe
活性	1000	1	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.000001

3 工业化工艺

尽管 OXO 工艺在不断发展,但工业使用的铑催化剂仍然只用在短链烯烃(丙烯、丁烯)的氢甲酰化中。这在经济上来讲是可行的,因为已经有效地解决了分离和回收铑的问题。但是由于长链烯烃的沸点的原因,不再能把长链烯烃从催化剂中简单地蒸馏出来,因此长链烯烃几乎仍然是用经典的钴催化工艺进行氢甲酰化。由铑和改性配体替换钴催化工艺典型反应条件的显著差别见表 3。

表 3 工业上氢甲酰化工艺中使用的催化剂的典型反应条件

催化剂	Co(未改性的)	Rh(改性的配体)
	HCo(CO) ₄	HRh(CO)I ₃
温度/℃	130 ~ 190	85 ~ 130
压力/105 Pa	200 ~ 300	12 ~ 50
c(金属)/%	0.1 ~ 0.5	0.01 ~ 0.5
液相空速/h ⁻¹	0.5 ~ 1.5	0.1 ~ 0.3
n/i 比	80/20	> 90/10

在用未改性的钴催化剂工艺中,为了得到与用改性配体铑催化剂得到的相同数量级的反应速率,不得不采用高得多的温度、反应压力和催化剂浓度。以下将对工业上应用的 OXO 工艺作一综述。

3.1 较高级烯烃采用钴催化剂的氢甲酰化工艺

在 20 世纪 40 和 50 年代,许多公司开发并在生产中使用了最初的氢甲酰化工艺。这些工艺采用未改性的钴催化剂,由此在丙烯反应中得到的 n/i 比为 80/20。一个经典的采用 Co 催化剂装置的装置是 BASF 工艺,该工艺现仍用于辛烯的氢甲酰化。其工艺过程为:将预制的氢化钴羰基物质与烯烃和合成气一起导入到反应器。反应后废气首先在高压条件下被排出,随后粗产品在去除钴的过程中从催化剂中被分离出来。脱气后的反应产品在容器中与氧气、富马酸或乙酸接触反应,含钴的水随后从反应产品中被分离出来。然后浓缩,通过使钴在减压合成气作用下预活化,再一次形成氢化钴羰基物质,然后循环到反应器。

对更长链烯烃进行氢甲酰化的改进工艺是 Exxon 工艺。在该工艺中,钴的氧化段在分离上没有变化。分离是采用 Kuuhlmenn 技术来进行,在其中钴以钠的形式从工艺中被回收,四羰基钴盐随后被

转化成氢化钴羰基物质。

20 世纪 60 年代,Shell 公司开发了一种使用改性膦的钴催化剂工艺。添加 3-正丁基膦作为改性配体能使工艺在较低的反应压力下运转,并有可能得到较高的 n/i 比。由于有强劲的氢甲酰化倾向出现在这一工艺中,因而它被专门用来生产醇。该工艺仅由 Shell 和与三菱石化合资的一家公司使用。

3.2 短链烯烃采用铑催化剂的氢甲酰化工艺

20 世纪 60 年代末,由 Wilkison 和 Pruett 领导的两个研究小组分别发现,铑与有机磷结合在一起对最终醛具有高选择性。此后,为在工业规模上利用高活性和高选择性的铑进行了大量研究工作。许多公司,例如 Union Carbide 公司、Celanese 公司、BASF 公司、Eastman 公司和三菱化成公司等,开发了铑催化剂工艺,这些工艺在较低温度和较低压力下操作,因此称为“低压 OXO(LPO)工艺”。用三苯基膦配体(TPP)改性铑催化剂,该工艺主要用于生产丁醇。现今世界上的由丙烯生产丁醇的 30 多个厂家中,约 90% 是用铑催化剂来进行的。

现有约一半的工厂采用的是 UCC 工艺,最初始的 UCC LPO 工艺称为“气体循环工艺”。其工艺过程为:首先将高沸点溶剂中的 Rh-TPP 催化剂导入反应器中,然后导入丙烯、合成气和新鲜催化剂(如果需要),反应产品随大量循环气体排出。反应混合物通过除雾器后被冷却,并收集在一中间体容器中。循环气体通过除雾器后经循环气体压缩机再返回到反应器中。液体反应产品在完成前去除剩余的气体组分。为确保液体浓度不变,部分液体混合物进行再循环。这种使用气体循环操作的第一代工艺,也称为 Mark 1。选择性 n/i 比达到 90/10。该工艺的主要缺点是不得不连续压缩大量的循环气体,能耗高,成本加大。

在开发第二代工艺过程中,采用了一种新的分离催化剂的方法。在这种 Mark 2 工艺中,产品以液体物流形式从反应器流到分离器,在此被减压并通过闪蒸器。这里,气体组分被分离出来并返回到反应器。液体物流在一两级蒸馏塔中分馏,首先在常压下,然后在减压下分馏。产品物流在塔顶移出,从而与催化剂分离开,催化剂存在于高沸溶剂中并返回到反应器。由于这种工艺是液体循环,该工艺也称为“液体循环工艺”。产品物流被冷凝,去除残留的气体组分,并转到下一步的加工流程。该工艺改

进后,UCC 公司进一步改进了化学反应过程。在目前的 Mark 4 工艺中,TPP 配体已被双亚磷酸盐配体替代。较高的催化剂活性能使丙烯在一个“单程”中反应完全,不再需要再循环。此外,得到高达 98/2 的非常高的 n/i 选择性。1995 年 UCC 公司在路易斯安那州 Taft 地区应用了采用 Mark 4 技术的这一工艺进行工业生产。对于丁烯物流的氢甲酰化过程中,UCC 公司同样地开发了这一工艺。这里,双亚磷酸盐配体比起膦配体具有决定性的优势。当采用残液 2 物流时,在改性膦催化剂存在下仅 1-丁烯发生反应。相比之下,亚磷酸盐催化剂也催化 2-丁烯反应生成戊醛。UCC 公司已经给韩国 LG 化学公司颁发了该工艺的许可证。

一项工业生产工艺的革新是使用水溶性催化剂,由 Kuntz 公司开发的磺化 TPP 配体(TPPTS)在水中具有特别良好的溶解性。1984 年 Ruhrchemie(现 Celanese)公司将其用在丙烯制丁醇的氢甲酰化工业化工艺中。水溶液催化剂置于反应器中,送入丙烯和合成气。多相混合物借助于特殊搅拌完全混合,并在反应发生后流到停留时间容器,在此有机相与催化剂水相分离开来。催化剂经一热交换器再循环到反应器。几乎不含催化剂的有机相在汽提塔中借助于新鲜合成气脱除残留的丙烯,丙烯再循环到反应器。在接着发生的蒸馏段,丁醇被分离为直链和支链异构物。由于反应是在相当高的温度(120℃)下进行的,所以氢甲酰化反应放出的热可用于运转 n/i 分离器的循环蒸发器。为此,塔底物流作为冷却介质循环到反应器的降膜式蒸发器。这种能量综合利用使该工艺能产生超出内部工艺需要的蒸汽。通过磺化配体得到了更进一步的效益,即反应的 n/i 选择性增加到 95/5。

4 研究和开发

如果由出版物和专利申请的数量评估研究的活跃程度和工业的价值,那么 20 世纪 60 年代到 70 年代这一段时间内专利申请数量强劲增长。与此同时投建了许多生产 OXO 醇的工厂,例如 Shell 和 BASF 最初采用旧的 Co 工艺,接着 UCC 和 Celanese 开发了使用改性 Rh 催化剂的第一代工艺。20 世纪 80 年代期间这些工艺的价值看来似乎在下降,但在最近 10 年中可以再一次看出专利申请的数量明显增加。表 4 列出了最近 10 年中专利申请数量最大的 10 家

申请人。预测在下一个 10 年中超过 75% 的专利申请将被 7 家公司持有。

表 4 最近 10 年主要公司有关氢甲酰化技术的专利申请数量

排序	公司	1990 ~ 1999 年
1	三菱化成	82
2	UCC	65
3	Hoechst	64
4	Exxon	50
5	BASF	47
6	Shell	40
7	Kuraray	32
8	DSM	24
9	Du Pont	19
10	Nippon Petroch	7

注:1990 ~ 1999 年有关氢甲酰化技术专利申请件数 629 件。

4.1 OXEND 公司

OXEND 公司开发了一种反应系统,反应混合物被输送到管式反应器中。通过适当地选择管径和线空速度并使用静态的混合元素,可以在很宽的范围调节质量传送。这就提供一种“旋钮”,借助这个“旋钮”,反应系统的质量传递可被调节到与反应速度相应的最佳值。

用这种方法,通过增加有效的反应速率,有时在较短的停留时间内得到明显较高的时空收率是可能的。通过使用过量水溶性催化剂,容易处理反应放出的热。为进行有效的质量传送,采用了高流动速率,这样停留时间明显低于传统系统的停留时间。用这种方法还能以非常高的选择性制备一系列后续反应获得的中间体^[1]。

4.2 BASF 公司

BASF 公司专利中透露了一种采用萃取法回收铑催化剂的液相循环工艺。 C_3 以上的烯烃用氢甲酰化法制备醛或醇的工艺包括:在 5 ~ 100 MPa、50 ~ 180℃ 条件下,用溶于均相反应介质中的铑催化剂使烯烃氢甲酰化。催化剂回收包括用螯合剂的水溶液萃取铑催化剂;从萃取的羰基化产品物流中分离醇或醛;含铑的萃取液在 CO、合成气或含 CO 的混合气存在下,于 5 ~ 100 MPa、50 ~ 180℃ 条件下预羰基化;将得到的混合物分离为主要含铑的有机相和含螯合剂的水溶相,且有机相再循环到氢甲酰化

反应器。螯合剂是一种不含磺酸基的水溶聚合物,它能形成铑螯合物。

该工艺可制得各种醛,特别是可用烯烃制取醛。同时新型螯合剂易得、且是水溶性的,不会大量转入到有机相中,易形成配位体,这保证了对铑的很好萃取^[2]。

BASF公司开发了一种新型的以丁二烯为原料制OXO醇的工艺。生产正丁醇和/或正丁醛的多步工艺包括:首先丁二烯与正丁醇在钨催化剂上进行催化反应生成1-正丁氧基-2-丁烯;接着1-正丁氧基-2-丁烯与外加正丁醇反应转化成缩醛,然后缩醛选择性水解生成正丁醛或加氢并水解生成正丁醇。这一开发的主要推动力是使用具有潜力的低成本的丁二烯,可取代较昂贵的丙烯。这样还能省去通常OXO工艺所用的合成气。正丁醛经传统的醇醛缩合生成2-乙基己醇^[3]。

4.3 Shell公司

1,3-丙二醇(PDO)是新的工业化单体,它可作为生产新型聚对苯二甲酸二醇酯(PTT)的重要原料。最近Shell公司将PDO工艺工业化。据称该工艺用环氧丙烷(EO)经氢甲酰化生成3-羟基丙醛(HPA)中间体,HPA然后被加氢生成PDO。然而,HPA会发生某些自-缩合反应产生不期望的副产物,并降低PDO收率。据透露,3-羟基丙酸甲酯(MHP)作为一种替换的中间体物料比HPA更稳定。使用适宜的催化剂并在适合条件下,MHP也可进行加氢以良好的收率制备PDO。

在10.3 MPa的H₂压力下,以钨和钨为助催化剂,在铜-锌氧化物催化剂存在下3-羟基丙酸甲酯被催化加氢。该加氢反应在165~190℃下、MeOH溶液中的液相进行。据报道,3-羟基丙酸甲酯转化成PDO的最佳选择性为81.5%,3-羟基丙酸甲酯转化率为61.2%,惟一的副产物是1-丙醇^[4]。

4.4 Du Pont公司

最近,Du Pont公司在开发一种基于葡萄糖或甘油直接转化成PDO的生物路线中取得了进展,欲与Shell化学公司最近工业化的环氧丙烷经氢甲酰化生产PDO的工艺路线相竞争^[5]。

Du Pont公司、英国Tate&Lyle公司和Genencor国际公司合作开发了一种由谷物淀粉衍生的葡萄糖,而不是由石油制PDO的工艺路线。PDO是Du Pont公司新的Sorona聚合物的关键成分,由谷物生

产PDO的总成本比目前由石化生产的PDO低25%

其45.4 t/a的中试装置设于Tate&Lyle公司在美国伊利诺斯州Decatur地区的玉米加工厂。在这一新型发酵工艺中,使用Genencor公司开发的改性大肠杆菌,由碾磨过的湿谷物制得的葡萄糖经过两步转化成PDO。大肠杆菌中插入取自酿酒酵母的基因,而将葡萄糖转化成甘油(步骤一),插入取自柠檬酸菌和克雷伯氏菌的基因,而将甘油转化成PDO(步骤二)。该公司称,他们已获得良好的收率,并成功地用基于谷物的PDO制得的聚合物生产纺丝纤维。2001年秋,Du Pont公司在北卡罗来纳州Kingston地区开始生产Sorona聚合物,其12 kt/a的装置可以转向基于谷物制PDO的工艺路线。该公司还计划2003年启动一套45.4 kt/a的PDO装置^[6]。

Du Pont公司和其合作伙伴断言,用基于淀粉的葡萄糖工艺比目前Shell化学公司采用的合成路线将显著降低成本。Shell化学公司建在美国路易斯安那州Geismar地区的一套75 kt/a装置,是由环氧丙烷氢甲酰化生产PDO。该公司正在墨西哥Altamira建设一套120 kt/a装置,估计2001年已投产^[7]。

4.5 UCC公司

UCC公司开发了提高蒸发期间氢甲酰化催化剂稳定性的工艺。在烯烃和CO反应中使用以有机膦配体的铑络合物作为催化剂,然而存在催化剂脱活的问题。因为铑催化剂的合成很昂贵,因此应尽量降低或抑制催化剂脱活或中毒。通常不期望的副反应包括有机亚磷酸酯配体和金属中心催化活性的损失。这一题目已经在一些专利中被强调,在添加剂如水和环氧化物存在下可提高催化剂的稳定性。最近,UCC公司在其专利中透露了通过采用链二烯可以达到铑-有机膦催化剂在苛刻条件如高温(>110℃)和低压(CO分压<68.9 kPa)下的稳定性。铑金属源可以是Rh₂O₃或Rh₄(CO)₁₂形式,其中活性催化剂是可溶性铑羰基有机膦络合物。有机膦配体可以是三烷基、芳基、氨基、羧基膦,或单、双、三有机亚磷酸酯^[8]。

4.6 Eastman公司

Eastman化学公司开发了使用负载铂催化剂的气相甲醇羰基化工艺。Eastman化学公司发现了能有效进行气相甲醇羰基化的负载催化剂与助催化剂^[9]。催化剂由596 mg氯铂酸(铂含量40%)与30

ml 蒸馏水混合制成。加入 20 g 480 目活性炭颗粒, 混合物在蒸发器中被加热直至可以自由流动。催化剂材料然后置于石英管中, 并用流动氮气加热至 300℃ 保持数小时。该催化剂含有 1.1% 质量分数的铂, 堆积密度为 0.57 g/ml。

在开发多相甲醇羰基化催化剂中遇到的一些问题包括: 反应速率低、催化剂磨损快和铑从载体沥出等。Eastman 化学公司发现, VIII 族金属、Sn 以及这些金属混合物负载于含碳的聚磺化二乙苯-苯乙烯共聚物上可以克服诸问题。该发明的关键是使用了 Rohm&Haas 公司牌号为 Amborsorb 的共聚物, 该共聚物把离子交换树脂的良好机械强度和耐磨损性与柔软活性炭的高催化活性相结合。

文献[10]给出了该负载催化剂的制备实例。

4.7 Celanese 公司

Celanese 公司专利中透露了一种甲醇羰基化生产乙酸的工艺, 即在催化剂存在下, 甲醇与 CO 在液相介质中反应, 然后从产生的反应产物中回收乙酸。所用催化剂由铑盐和铱盐、水、乙酸、碘甲烷和乙酸甲酯组成, 其中水的质量分数小于 14%, 碘的质量分数为 2% ~ 20%, 碘甲烷的质量分数为 5% ~ 30%, 乙酸甲酯的质量分数为 0.5% ~ 30%。碘离子稳定剂/混合助剂选自: 碱金属、碱土金属和/或季铵或碘化磷。

(上接第 49 页)

到良好的去除效果, 去除率分别可达 94%、90% 和 73% 以上, 出水水质稳定, 达到国家一级排放标准。

(2) 系统不仅在缺氧段反硝化、好氧段硝化, 而且缺氧段可去除 31.51% ~ 43.07% 的氨氮, 好氧段去除 15.64% ~ 42.48% 的总氮。主要的去除途径为一方面细菌合成代谢过程中对氮的利用, 另一方面好氧段、缺氧段均可能发生同时硝化反硝化作用。

(3) 系统中的生物反应对有机物和氮的去除起主要作用, 但膜对混合液上清液 COD 有一定去除, 约占 5% ~ 10%。对上清液和膜出水中相对分子质量的测定表明, 膜对有机物的截留主要是对相对分子质量大于 10 万的物质。

(4) 由于膜的截留, 好氧 MBR 中可保证高浓度污泥量, MLSS 质量浓度最大可达 13 g/L, 并且硝化

该方法羰基化速率高。稳定剂和助剂可使铑/铱催化剂稳定, 在反应过程中不发生沉淀, 并可提高催化剂的活性。乙醛(特别是丁烯醛或 2-乙基丁烯醛)杂质的生成量少, 因此不需要精制^[11]。

参考文献

- [1] Prozmman G. Status and future aspects of industrial hydroformylation [J]. Erdol Erdras Kohle, 2001, 117(5): 235
- [2] Giessler, et al. Method of preparing aldehydes by hydroformylation with a rhodium [P]. US, 6225507. 2001
- [3] An intriguing C₄ route to oxo-alcohols [J]. Eur Chem News, 1999, 7(1845): 22
- [4] Another route to 1,3-propanediol is being developed [J]. Chem Inno, 2001, 31(7): 39
- [5] Here are some alternative routes to producing 1,3-propanediol [J]. Chem Inno, 2001, 31(1): 47
- [6] Corn yields a lower-cost polymer feed [J]. Chem Engineering, 2001, 106(6): 23
- [7] 1,3-PD augmented [J]. ECN, 2001, 74(1959): 26
- [8] Metal-organophosphorus ligands increase the stability of hydroformylation catalyst [J]. Chem Inno, 2001, 31(2): 52
- [9] Vapor-phase methanol carbonylation using a supported paltium catalyst [J]. Chem Inno, 2001, 31(6): 40
- [10] Eastman Chemical discloses supported methanol carbonylation catalysts with good activity and stability [J]. Chem Inno, 2001, 31(9): 39
- [11] Cheung, et al. Addition of iridium to rhodium/inorganic iodide catalyst system [P]. US, 6211405. 2001 ■

活性很高, 保证了硝化反应的高效进行。

参考文献

- [1] Visvanathan C, Aim Ben R, Parameshwaran K. Membrane separation bioreactor for wastewater treatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2000, 30(1): 1 ~ 48
- [2] Brindle Xieith, Stephenson Tom. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1996, 49: 601 ~ 610
- [3] 李红兵, 顾国维. 中空纤维膜生物反应器处理生活污水的特性 [J]. 环境科学, 1999, 20(2): 53 ~ 56
- [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [5] Surmacz-Gorska Joanna, Gernaey Krzst, Demuyneck Car. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptakerate (OUR) measurements [J]. Wat Res, 1996, 30(5): 1228 ~ 1236
- [6] 邹联沛. MBR 中 DO 对同步硝化反硝化的影响 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 10 ~ 14 ■