

焦化甲醇下游衍生品研发进展

张春桃, 刘帮禹, 王海蓉, 吴晓琴

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 煤炭转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 综述了焦化甲醇下游衍生品研发方面的研究, 总结了焦化甲醇制低碳烯烃、对二甲苯、氢气、二甲醚、汽油、燃料电池的现状、技术进展及其催化剂的研究进展。结果表明, 大力发展焦化甲醇下游衍生品产业链不仅可以高附加值地综合利用我国炼焦化学工业大量富余的焦炉煤气, 促进新型煤化工产业结构调整, 而且可以缓解我国经济社会发展对石油资源的依赖, 具有十分重大的战略意义和经济效益。

关键词: 焦化甲醇; 下游衍生品; 催化剂

中图分类号: TQ520

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0054-05

Progress on downstream derivatives of coking methanol

ZHANG Chun-tao, LIU Bang-yu, WANG Hai-rong, WU Xiao-qin

(Wuhan University of Science and Technology of Chemical Engineering and Technology, Hubei Province

Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China)

Abstract: Progress on research & development of downstream derivatives of coking methanol is reviewed. Status and trend of the downstream derivatives, technology development and catalysts of methanol-to-olefins (MTO), *p*-xylene, hydrogen, dimethyl ether, gasoline and fuel cell produced by using coking methanol are summarized. Energetically developing the industry chains of downstream derivatives of coking methanol can not only comprehensively utilize quantities of surplus coke oven gas from coking chemical industry with high added value, promoting the regulation and optimization of coal chemical industry structure, but also can alleviate the dependence on oil resources for economic and social development in China. It possesses great strategic significance and economic value.

Key words: coking methanol; downstream derivatives; catalyst

甲醇是重要的基础化工原料和新能源, 甲醇及其衍生品应用前景广阔。目前大量低价进口甲醇的冲击已使国内近 1/3 甲醇企业停产, 1/2 开工率不足 50%^[1], 甲醇行业产能过剩局面已凸显。

焦炉煤气制甲醇的生产成本约 1 200 元/t, 比煤或天然气制甲醇低 200 ~ 400 元/t, 可与生产成本最低的中东天然气制甲醇竞争^[2]。国内焦炉煤气年富余量超 400 亿 m³。因此, 不论是出于经济性考虑, 还是基于国家能源安全, 大力发展以焦炉煤气制甲醇为龙头的精细化工产品链是现代新型煤化工发展战略的新举措, 不仅可以大大缓解石油供应的紧张局面, 还能减轻环境污染、实现循环经济, 并为焦化行业结构调整带来可观的经济补偿^[1-2]。

1 焦化甲醇制低碳烯烃 (MTO)

MTO 是现代化工极为重要的基础原料, 但其生产过于依赖石油, 目前国内 MTO 供需缺口高达 2 000 万 t/a, 自给率不到 50%^[2]。因此, 焦化甲醇制低碳烯烃技术的推广和应用不仅可以打破烯烃行业垄断; 还能促进传统焦化行业产业结构调整与

优化。

1.1 焦化甲醇 MTO 技术进展

目前最具代表性的 MTO 工艺技术主要有: Mobil(美孚石油)列管式反应器 MTO 工艺、UOP/Hydro(美国环球石油/挪威海德鲁)流化床 MTO 工艺、大连化物所甲醇-二甲醚-低碳烯烃 DMTO 工艺和中石化上海石化院循环流化床 SMTO 工艺。甲醇制丙烯(MTP)工艺技术的代表则是德国 Lurgi 公司绝热固定床 MTP 工艺和清华大学循环流化床 FMTP 工艺^[3]。

Mobil 列管式反应器 MTO 工艺中试(甲醇进料约 550 kg/h)的乙烯收率可达 60%, 烯烃总收率达 80%, 但至今未见其工业化的报道。UOP/Hydro 流化床 MTO 示范装置(甲醇进料 0.75 t/d)的甲醇转化率 99.8%; 乙烯与丙烯质量分数超过 99.6%, 转化率分别达 55% 与 27%, 而且改变反应强度可控制乙烯与丙烯产出在(0.75 ~ 1.5):1 变化, 更易适应变化的烯烃市场需求。尼日利亚引进 UOP/Hydro MTO 设计生产的 40 万 t/a 乙烯和 40 万 t/a 丙烯原定于 2006 投产, 但因资金问题而延迟。2008 年,

收稿日期: 2013-09-05; 修回日期: 2013-12-09

基金项目: 湖北省教育厅优秀中青年人才项目(Q2010117); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201210488002)

作者简介: 张春桃(1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化工分离技术方面研究, 027-86559634, zhangchuntao@wust.edu.cn。

UOP与尼日利亚甲醇公司合作建立130万t/a乙烯和丙烯联合装置,计划2012投产。2009年,UOP与Total(法国道达尔)建成首套烯烃/烯烃裂解(MTO/OCP PDU)中试装置(甲醇进料10 t/d)并试车成功^[3-4]。

2006年,中石化SAPO-34分子筛催化剂工业化生产。2008年,正大集团与大连化物所建立的2000 t/a DMTO催化剂投产成功;清华大学与天辰工程有限公司完成了3 m³反应釜合成SAPA-34分子筛的工业放大^[2,4]。

1.2 MTO用催化剂研究进展

MTO的技术核心是高活性、高选择性与高稳定性分子筛催化剂的开发,其性能决定了甲醇制烯烃技术的发展方向。UOP、大连化物所、上海石化院、清华大学基于SAPO-34分子筛催化剂开发了MTO、DMTO、SMTO、FMTP工艺;Mobil和德国Lurgi基于ZSM-5分子筛催化剂开发了MTO和固定床MTP工艺^[2,4]。

1976年,Mobil首先报道了以改性ZSM-5系列沸石分子筛为催化剂的MTO工艺。随后德国BASF、Exxon以及日本等对ZSM-5系列沸石催化剂进行了改进。1984年美国联合碳化物公司开发了水热稳定性突出的SAPO-34分子筛^[5],随后Phillips公司和日本等对其进行了改进。

2 焦化甲醇甲苯烷基化制对二甲苯(PX)

PX是重要的化工中间体,其价位居高不下。PX市场预计需求量年平均增长24.9%,年消费增长率达22.4%^[6],产需缺口日益扩大,直接从重整油和裂解汽油中提取、分离PX的传统工艺难以满足市场需求。焦化苯、甲苯是焦炉煤气净化过程中的副产,利用焦化苯、甲苯和焦炉煤气甲醇烷基化制备PX具有重要意义和实践价值。

2.1 甲醇甲苯烷基化制PX的技术进展

甲醇甲苯烷基化制PX比传统的甲苯选择性歧化收率要高很多,正逐步成为研究热点;但由于需要稳定性强、利用率高的催化剂,故迄今未有工业化报道。目前,甲苯甲醇烷基化制PX的代表性工艺有GTC公司的GT-TOLALK工艺、Exxon Mobil(埃克森美孚)分子筛固定床工艺以及大连化物所流化床工艺。

GT-TOLALK工艺在400~450℃、0.1~0.5 MPa下以高硅分子筛为催化剂在固定床中反应,PX选择性大于85%。Exxon Mobil分子筛固定床工艺

在600℃、0.28 MPa下,以硅铝摩尔比为450的ZSM-5分子筛为催化剂在固定床中反应,PX选择性高达96.8%。大连化物所在400~500℃、0.1 MPa下,以硅氧烷试剂修饰的含硅或铝的分子筛为催化剂,在流化床中反应,PX选择性可大于99%^[7-8]。

2.2 甲醇甲苯烷基化制PX催化剂研究进展

甲苯甲醇烷基化制PX的催化剂基本上以改性ZSM-5沸石为主,其次是SAPO。ZSM-5、SAPO的改性均围绕着沸石的酸性和孔结构进行,通常是在分子筛孔道内引入1种或2种氧化物。ZSM-5的改性主要是碱金属改性HZSM-5沸石、稀土改性HZSM-5沸石、Sb改性HZSM-5沸石、复合金属改性HZSM-5沸石、B改性HZSM-5沸石、P改性HZSM-5沸石、Si改性HZSM-5沸石等。SAPO的改性主要通过控制SAPO的合成物质配比。陈庆龄等研究发现不同分子筛的甲醇甲苯烷基化催化性能为:MOR > ZSM-5(25) > ZSM-5(48) > MCM-22 > ZSM-5(136) > SAPO-11 ~ SAPO-5 > SAPO-34^[9]。

3 甲醇制氢

氢是重要的工业原料和清洁能源。传统制氢工艺复杂、能耗高、投资大,而新型甲醇制氢技术具有流程短、反应温度低、投资小、无污染、产量高等优点。利用焦化甲醇制氢开发新型氢能源,不仅有利于焦化甲醇的产业结构调整,还有助于我国能源结构调整。

3.1 甲醇制氢技术发展现状

甲醇制氢主要有气相法和液相法。甲醇气相制氢有甲醇裂解制氢、甲醇水蒸汽重整制氢、甲醇部分氧化制氢、甲醇氧化蒸汽重整制氢等。甲醇裂解制氢可常压进行,反应物单一,高温下反应迅速,但产物中CO含量高,分离复杂,需外部供热。而甲醇蒸汽重整制氢具有氢收率高、重整温度低、CO含量小、过程控制简单等优点,技术成熟。甲醇部分氧化制氢技术的优点是反应放热而不需要辅助加热设备,反应速率快,能量效率高;但产生的NO_x增加了后续分离的难度。甲醇氧化蒸汽重整制氢将吸热的甲醇蒸汽重整反应与放热的甲醇部分氧化反应耦合起来,不仅克服了催化剂的烧结难题,而且不需要外界提供能量。

甲醇液相制氢主要有电解甲醇制氢、超声波制氢和等离子体法等。胡智怡等^[10]发现甲醇直接电解制氢的能耗比电解水制氢大大降低。超声波制氢

是利用超声波辐射在常温下制氢,但该反应的机理尚未明确,国内外研究相对较少。等离子体法制氢是利用高活性粒子如电子、离子等激发态物质使甲醇分子在等离子层中获得较高反应活性,在不利用非均相催化剂的情况下制得氢。甲醇液相制氢虽技术先进,常温条件下即可进行,但受设备条件限制目前处于实验室阶段。

3.2 甲醇制氢催化剂的研究进展

甲醇制氢催化剂根据其类型可分为 Cu 系催化剂、Ni 系催化剂和贵金属负载型催化剂。Cu 系催化剂包括 Cu/Zn 二元和多元催化剂以及 Cu/Cr 二元和多元催化剂。Cu 系催化剂具有选择性高、低温活性好等优点,是甲醇分解和 CO 变换的双功能催化剂,被广泛应用于甲醇裂解制氢、甲醇水蒸汽重整制氢、甲醇部分氧化制氢等。针对铜系催化剂稳定性差、抗中毒能力低和易烧结变性的缺点,目前普遍采用添加其他金属或氧化物的方法来改性。日本对 Cu 系催化剂研究较多,对 Cu/ZnO/Al₂O₃——三元 Cu 系催化剂进行改进,添加 Cr、Zr 等制备了一系列四元 Cu 系催化剂,这些催化剂在甲醇水蒸汽重整制氢反应中选择性高、活性好、催化活性稳定,甲醇转化率可达 98%^[2,11]。

Ni 系催化剂稳定性好、抗中毒能力强,但其低温活性低、选择性差,相对 Cu 系催化剂和贵金属负载型催化剂应用较少。

4 焦化甲醇制二甲醚(DME)

DME 可用于替代石油液化气、汽车燃料、城市煤气等,被誉为 21 世纪的重要能源,需求量逐年增加。DME 对于我国未来能源战略的重要意义在于其资源和环保优势。焦化甲醇制 DME 对开发清洁能源、调整能源结构以及优化传统煤化工产业结构具有重要意义。

4.1 焦化甲醇制 DME 的技术进展

甲醇制 DME 工艺主要是液相脱水法和气相脱水法。液相脱水法制 DME 工艺采用浓硫酸或混酸与甲醇混合加热,甲醇先生成硫酸氢甲酯,再生成二甲醚。该工艺反应温度低(130~180℃),转化率高,但产品处理困难,设备腐蚀大,环境污染严重。山东久泰开发了液相法复合酸脱水催化生产二甲醚技术。

气相脱水法制 DME 工艺是在 0.5~1.5 MPa、230~400℃、液空速 1.0~2.0 h⁻¹的条件下让甲醇蒸气通过分子筛(ZSM-5)或氧化铝固体酸(γ -

Al₂O₃)催化剂脱水得到二甲醚^[12-13]。该工艺对催化剂要求高,但二甲醚的时空收率高、副产物少,大多工业化生产采用该工艺。

4.2 焦化甲醇制 DME 催化剂的研究进展

甲醇气相脱水制 DME 催化剂通常是固体酸催化剂,主要有 Al₂O₃ 固体酸基催化剂、复合氧化物基固体酸催化剂、磷酸盐基固体酸催化剂、ZSM-5 基固体酸催化剂等^[12]。西南化工研究设计院研制的 CNM-3 甲醇脱水催化剂 DME 质量分数达到 99.99%,选择性 $\geq 99%$,催化寿命可达 3 年。上海石化研究院开发的 D-4 型氧化铝基催化剂 DME 选择性 $\geq 99%$,催化剂寿命超过 6 个月,产品规格达到气雾剂级^[13-14]。

5 焦化甲醇羰基化制醋酸

醋酸是最重要的有机酸之一,应用广泛。酒精法和乙烯法制备醋酸因其产能较低而逐步被淘汰,甲醇法制醋酸已占主导地位^[15]。甲醇法制醋酸的原料(甲醇和 CO)可完全来源于煤化工产业而不必依赖日益短缺的石油。发展焦化甲醇制醋酸不仅有利于其下游产品的开发,还可促进整个煤化工产业链的拓展,同时也符合我国的能源政策和可持续发展战略。

5.1 焦化甲醇羰基化制醋酸的技术进展

甲醇羰基化制醋酸分为高压法和低压法^[16]。高压法由德国 BASF 开发,以羰基钴为催化剂,但由于副产物多、操作压力大(65.0 MPa)、温度要求高(210~250℃)正逐渐被淘汰。低压法由美国 Monsanto 开发,已成为生产醋酸的主流工艺。典型的低压法改进工艺有美国 UOP 和日本 Chiyoda 联合开发的 Acetica 工艺;英国 BP 开发的 Cative 工艺;以及气相甲醇羰基化工艺^[17-18]。西南化工研究设计院开发的蒸发流程工艺可提高产品中醋酸含量、减少蒸发器循环量以及蒸馏负荷,该工艺已在兖矿和大庆成功工业生产。

5.2 焦化甲醇羰基化制醋酸催化剂的研究进展

1960 年,BSAF 开发的钴-碘催化剂首次实现了甲醇羰基化工业生产醋酸。随后 Monsanto 公司开发了活性和选择性高,反应温度与压力低的铑-碘化物催化剂。为了避免铑流失浪费,一般将铑基催化剂载体键联到聚乙烯基吡啶树脂上。李小宝等^[18]研制了聚乙烯吡啶季铵盐新型载体,催化活性提高近 3 倍。王亦飞等^[19]在添加含卤素的羧酸衍生物和碱金属碘化物稳定剂后,铑系催化剂的寿命

明显延长,时空产率由 $10.33 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 增至 $25 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。1989年BP公司基于铑基催化剂开发了稳定性较高的铱基催化剂。迪泽尔等^[20]将锂、钨等元素加入铱基催化剂能显著提高羰基化速率。

6 焦化甲醇制汽油(MTG)

我国石油消耗世界第二,但自给率不足50%。大力发展焦化甲醇制汽油不仅可解决焦炉煤气过剩以及甲醇产能过剩的困局,还能有效缓解对石油的依赖。

MTG工艺以甲醇为原料,经脱水、低聚、异构等步骤转化为高辛烷值汽油。MTG工艺原料甲醇纯度要求低,副产LPG和高热值燃料气具有较高利用价值,所产汽油性能优良且无硫、无氯、低苯,属清洁能源。基于MTG工艺,新西兰率先工业化了1785 t/d的甲醇制汽油,我国仅有晋煤集团溪煤制油分公司的10万 t/a煤基合成油项目已工业化。

6.1 焦化甲醇制汽油的技术进展

20世纪70年代,Mobil基于ZSM-5分子筛催化甲醇制芳烃技术开发了MTG工艺。MTG工艺主要有固定床工艺、流化床工艺、多管式反应器工艺和我国自主研发的一步法工艺。固定床工艺虽然技术成熟、转化率较高,但其工艺过程和设备复杂、能耗高、投资大;而流化床工艺具有反应热易及时移出转换,催化剂活性稳定,汽油品质变化幅度小等优点,是未来甲醇制汽油的发展方向^[21]。列管式工艺在控温方面效果明显,但反应器结构复杂,投资成本高。2006年,中科院山西煤化所和云南煤化工集团等联合开发了一步法MTG工艺^[21-22],以ZSM-5分子筛为催化剂,将甲醇通过固定床绝热反应器一步转化成汽油,该工艺流程短、催化剂稳定性高、选择性高。

6.2 焦化甲醇制汽油催化剂研究进展

焦化甲醇制汽油所用ZSM-5催化剂最早由Mobil开发,具有选择性好、活性高、芳构化能力强等特点,是MTG工艺成功的关键^[22]。鲜有报道非ZSM-5基的MTG催化剂,开发选择性高和抗积碳的催化体系是MTG研究重点。

7 焦化甲醇燃料电池

焦化甲醇燃料电池主要有间接甲醇燃料电池(IMFC)和直接甲醇燃料电池(DMFC),其中以DMFC研究报道居多。相对IMFC,DMFC不需要对燃料进行二次转化,还集中了质子交换膜燃料电池

的优点,同时具有燃料来源充足、体积小、易操作等特点,已成为解决能源紧缺、环境污染等问题的重要途径之一^[23]。

7.1 焦化甲醇燃料电池的技术进展

20世纪90年代Nafion固体聚合物电解质膜材料的成功开发使DMFC技术获得重大突破,能量密度可提高5~10倍^[23-24]。目前制约DMFC技术的主要因素是现有质子膜对甲醇的渗透量大而导致燃料流失,产生混合电位而造成电池性能下降^[25];常温下甲醇的电催化氧化活性低,催化剂对甲醇氧化的中间产物CO具有很强的吸附力易致使催化剂失活。加拿大Ballard动力系统公司开发了传导性能优良且耐用性强的第三代磺化膜。Amoco开发的磺化砷以及Victrex开发的磺化聚醚醚铜高聚物膜都具有较好的稳定性^[26]。日本开发的细孔填充电解质膜在聚烯烃类多孔介质中填充电解质聚合物,可以控制甲醇渗透,提高电池性能^[27]。

7.2 焦化甲醇燃料电池催化剂研究进展

制约DMFC技术发展的另一个关键因素电催化剂近年来也得到很大发展。Pt作为DMFC的电催化剂迄今没有发现更好的替代品,但Pt催化剂对甲醇氧化的中间产物CO具有很强的吸附力,易导致催化剂失活。目前普遍采用在Pt催化剂中添加其他元素形成合金的方法来改善^[28]。原子比例1:1的Pt/Ru合金是甲醇氧化的最佳电催化剂,Ru的加入对Pt吸附CO具有抑制作用,从而提高其活性。二元合金类催化剂除Pt/Ru外研究较多的还有Pt/Mo、Pt/Sn、Pt/W等,这些合金类催化剂具有很高的催化活性,在抗CO中毒方面效果也很明显。除二元合金类催化剂外,Wei等^[29]利用电化学沉淀法制得的Pt/WO_x电催化剂对甲醇氧化也具有较高催化活性。另外国外学者对Pt/Ru/MeO_x类三组分催化剂的研究表明,金属氧化物的加入对甲醇氧化具有促进作用,提高了催化剂活性。

8 结语

大力发展焦化甲醇下游衍生产品产业链不仅可以高附加值地综合利用我国炼焦化学工业大量富余的焦炉煤气,促进新型煤化工产业结构调整,还能缓解对石油的过度依赖,具有重大的战略意义和经济效益。

目前,我国开发出了不少具有自主知识产权的焦化甲醇下游衍生产品的核心生产工艺和高性能催化剂的制备技术,并且已经进行了产业化示范,预示

着国内推广和应用焦化甲醇下游衍生产品的基本条件已具备,良机在即,前景广阔。

参考文献

- [1] 颀孙玉柱. 甲醇下游产品发展前景分析[J]. 中国石油和化工, 2009, (9): 14-17.
- [2] 朱伟平, 岳国, 薛云鹏, 等. 甲醇制烯烃用催化剂研究进展[J]. 化学工业, 2010, 28(2): 20-24.
- [3] Guo W, Xiao W, Luo M. Comparison among monolithic and randomly packed reactors for the methanol-to-propylene process [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207/208: 734-745.
- [4] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified zsm-5; Deactivation and product distribution for mto [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18/19/20): 5527-5532.
- [5] Fatourehchi N, Sohrabi M, Royae S J, et al. Preparation of sapo-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (mto) [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(6): 811-816.
- [6] 杨上明. 我国对二甲苯市场现状及发展建议[J]. 化工技术经济, 2003, 21(4): 18-22.
- [7] 唐建远, 娄报华, 宁春利, 等. 改性的高硅铝比的 hzsm-5 催化剂上甲苯与甲醇的择形烷基化制对二甲苯[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2013, 52(1): 23-29.
- [8] 曹劲松, 张军民, 许磊, 等. 甲苯甲醇烷基化制 px 技术的开发优势[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(1): 8-10.
- [9] 曹德安. 甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(4): 360-363.
- [10] 胡智怡, 李永亮, 沈培康. 甲醇电解制氢[J]. 电池, 2006, 36(5): 383-384.
- [11] 蒋元力, 林美淑, 金东显. 甲醇制氢的燃料电池技术及应用[J]. 化工进展, 2001, 20(7): 34-37.
- [12] Xu M, Lunsford J H, Goodman D W, et al. Synthesis of dimethyl ether (dme) from methanol over solid-acid catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 149(2): 289-301.
- [13] 周晓红. 二甲醚的用途与发展前景分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2002, (4): 33-35.
- [14] 赵贤俊. 二甲醚生产工艺技术现状及发展趋势[J]. 化学工业, 2008, 26(6): 26-30.
- [15] 王洪记. 醋酸生产技术及产需现状[J]. 现代化工, 2000, 20(4): 40-44.
- [16] Haynes A. Chapter 1-catalytic methanol carbonylation. Advances in catalysis [M]. Sheffield: Academic Press, 2010: 1-45.
- [17] Sunley G J, Watson D J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The cativa process for the manufacture of acetic acid [J]. Catalysis Today, 2000, 58(4): 293-307.
- [18] 李小宝, 王恩来, 田世忠, 等. 碳复合载体负载铑催化剂的制备及其对气相甲醇羰基合成乙酸的催化反应性能[J]. 催化学报, 1997, (1): 50-53.
- [19] 王亦飞, 沈才大, 于遵宏, 等. 甲醇低压羰基合成醋酸的均相复合催化剂开发[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(1): 37-42.
- [20] 迪泽尔 E J, 树莱 J G, 瓦特 R J. 用于制备乙酸的铱催化的羰基化方法: CN, 1187482A [P]. 1998-08-26.
- [21] 曹永坤. 甲醇制汽油、甲醇制烯烃技术进展及工业应用[J]. 煤化工, 2010, 38(4): 25-27.
- [22] Yan H T, Le R Van Mao. Hybrid catalysts used in the catalytic steam cracking process (csc): Influence of the pore characteristics and the surface acidity properties of the zsm-5 zeolite-based component on the overall catalytic performance [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 375(1): 63-69.
- [23] Dillon R, Srinivasan S, Aricò A S, et al. International activities in dmfc r& d: Status of technologies and potential applications [J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1/2): 112-126.
- [24] 徐维正. 国外甲醇燃料电池技术开发概况[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(3): 26-29.
- [25] Peighambaroust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9349-9384.
- [26] Zhong S, Cui X, Cai H, et al. Crosslinked speek/amps blend membranes with high proton conductivity and low methanol diffusion coefficient for dmfc applications [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1): 154-161.
- [27] Maiti J, Kakati N, Lee S H, et al. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to nafion® for direct methanol fuel cell applications [J]. Journal of Power Sources, 2012, 216: 48-66.
- [28] Xu J B, Zhao T S, Yang W W, et al. Effect of surface composition of pt-au alloy cathode catalyst on the performance of direct methanol fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(16): 8699-8706.
- [29] Wei Z D, Ran H B, Liu X A, et al. Numerical analysis of pt utilization in pemfc catalyst layer using random cluster model [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(15): 3091-3096. ■

一种铸铁用醇基流涂涂料的生产方法 (CN 103551497)

本发明涉及一种涂料的生产方法,尤其是涉及一种铸铁用醇基流涂涂料的生产方法,该方法向分散釜中加入溶解好的松香液及预处理好的膨润土液,然后依次加入剩余含量的乙醇、助燃剂、异丙醇、增稠剂,开启电动搅拌,向分散釜中依次加入聚乙烯醇缩丁醛、硅酸盐质复合悬浮剂、消泡剂及表面活性剂,加料完毕后保持搅拌速度调至

500 r/min,向分散釜中依次鳞片石墨、莫来石,加料完毕后调节转速,分散、向分散釜中依次石英粉、白刚玉,加料完毕后调节转速为 1 200 r/min,分散 20 min、出料;本发明方法独特、低粘度的具有优越的流动性、良好的流平性、悬浮稳定性、抗激热开裂性、高温稳定性、抗粘砂性、低挥发性。