

从我国专利申请探讨己内酰胺 气相重排技术

任文杰¹, 李识寒¹, 郭晓稚², 李淑霞¹

(1. 中国平煤神马集团神马实业股份有限公司, 河南 平顶山 467000;
2. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 综述了中国专利中涉及环己酮肟贝克曼重排生成己内酰胺的相关技术, 其中包括气相重排反应体系、环己酮肟气化系统的设计、气相重排催化剂的制备、气相重排催化剂的再生等方面, 并对专利的内容进行了概括和分析, 为解决己内酰胺生产过程中存在的设备腐蚀、污染环境等问题提供参考。

关键词: 中国专利; 气相贝克曼重排; 环己酮肟; 己内酰胺

中图分类号: TQ236

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0009-05

An analysis on vapor-phase rearrangement technique for caprolactam manufacture from viewpoint of patent application in China

REN Wen-jie¹, LI Shi-han¹, GUO Xiao-zhi², LI Shu-xia¹

(1. Shenma Industrial Co., Ltd., China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000, China;
2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science of Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: The techniques of producing caprolactam via vapor-phase Beckmann rearrangement involved in China patents are reviewed, including the vapor-phase rearrangement reaction system, the design of the cyclohexanone oxime gasification system, the preparation of the catalyst for the vapor-phase rearrangement and the regeneration of the catalyst. Furthermore, the summary and analysis on the patents are carried out to give a reference to solving equipment corrosion and environment pollution existing in the process of producing caprolactam.

Key words: Chinese patents; vapor-phase Beckmann rearrangement; oxime; caprolactam

己内酰胺是一种重要的化工原料, 在己内酰胺的生产中, 环己酮肟进行贝克曼重排生成己内酰胺是最重要的工艺过程。目前己内酰胺生产企业主要采用2种工艺即液相贝克曼重排和气相贝克曼重排来进行己内酰胺的生产。在工业生产中, 大部分企业如巴斯夫、帝斯曼、霍尼韦尔、中国石化、中国台湾石油发展、日本宇部等主要是使用发烟硫酸催化的液相贝克曼重排工艺, 该工艺以发烟硫酸为催化剂, 将环己酮肟在一定温度下进行贝克曼重排反应, 生成己内酰胺硫酸盐, 然后用氨中和反应液生成己内酰胺。这个工艺技术比较成熟, 原料转化率和选择性都比较高, 但是此工艺存在副产大量低效的硫酸铵、经济效益差、浓硫酸腐蚀设备、污染环境等问题。

在工业生产中, 日本住友是唯一使用气相重排工艺生产己内酰胺的企业, 该工艺利用固体催化剂, 在流化床和/或固定床反应体系中进行气相贝克曼重排反应生产己内酰胺, 虽然存在如催化剂活性和选择性不够等不足, 但有着完全不副产硫酸铵这一突出优点。因此气相重排工艺也成为我国企业近年

来一个重要的研究方向。在与气相重排技术相关的中国专利申请上, 日本住友、中国石化和中国天辰公司及其他一些企业和科研院所都申请了相关的大量专利。通过对这些专利技术的研究, 可以深入了解己内酰胺气相重排技术的研究及工业化现状。

1 气相重排反应体系

1.1 流化床反应体系

在流化床反应体系中, 用于气相重排生产己内酰胺的设备包括2个反应器, 1个为内装固体催化剂的流化床反应器, 用于环己酮肟气相重排反应生成己内酰胺, 另1个为装固体催化剂的固定床反应器, 用于未反应的环己酮肟进行气相重排反应生成己内酰胺。流化床反应器需要设置可用于冷却的冷却器, 使催化剂不经受过高的温度。而进入到固定床反应器的环己酮肟的量少, 释放的热量小, 所以固定床反应器可使用没有冷却器的绝热反应器, 可以降低固定床反应器的费用。其中固定床反应器可设置多个, 可以切换, 这样可以不中断反应的进行, 从

而提高己内酰胺的产率,降低反应产物中环己酮肟的含量^[1]。

在流化床反应系统中,对催化剂的再生则是通过把催化剂从反应器连续或间接排出,在高温下用含氧气体处理后再返回反应器。其中控制氮摩尔分数在 $10 \times 10^{-6} \sim 2\,500 \times 10^{-6}$ 。将环己酮肟蒸气通过装填有催化剂的气相重排流化床反应器,一部分催化剂连续或间断地通过控制阀从反应器中送往催化剂再生器,在催化剂再生器中,用含氧气体处理催化剂,除去沉积于催化剂上的含碳物质。经过处理后的催化剂通过螺旋加料器返回到流化床反应器^[2]。

在流化床中,催化剂要连续地从反应器送到再生器再生。由于在反应器中粒径小的催化剂颗粒存在于催化剂层的上部的概率较大,很容易长期滞留在反应器内得不到再生,从而使反应的效率降低。对于催化剂不能顺畅地排出反应器到再生器的问题,永见英人等^[3]对其进行了优化。在反应器内设置了多个串联旋流器的旋流器式集尘机,用来收集从流动层吹起的催化剂,使其返回到流动层底部。旋流器式集尘机的排出口要接近催化剂流动床的排出口,从而使固体催化剂颗粒顺畅地排出反应器进行再生。

1.2 固定床反应体系

在环己酮肟气相重排的固定床反应体系设计中,其中一个固定床在催化剂存在下进行环己酮肟的气相贝克曼重排反应,第二个固定床在催化剂和水的存在下对反应副产物 *o*-烷基- ϵ -己内酰胺分解产生己内酰胺。与流化床相比,几乎不存在催化剂的磨损损失,减少了催化剂的消耗。第一固定床反应器可设置多个,可以交替进行重排反应和再生使操作连续进行。在一实施例中,连续反应 1 500 h 后,环己酮肟转化率达到 100%,己内酰胺选择性为 97.3%,对催化剂经 48 L/h 的 500℃ 热空气再生 48 h 后,再连续反应 1 200 h 后,环己酮肟转化率达到 99.9%,己内酰胺选择性为 97.4%,同样条件再生后,第三次继续连续反应 1 020 h 后,环己酮肟转化率达到 99.9%,己内酰胺选择性为 97.3%^[4]。

杨克勇等^[5]对固定床反应器设备进行了新的创新。设备系统由多级串联的反应器、分离器、溶剂回收塔等组成。将含有溶剂的惰性气体加热,连续通入装有催化剂的反应器的第一级反应器载气进口,将环己酮肟分成多份分别进入多级串联反应器

的各级反应器,对反应流出物进行冷却,分离出的载气循环到第一级反应器的载气进口,对分离出的液相产物进行进一步精制。在此设备工艺中环己酮肟不需要加热,可以以冷源方式进入反应器,避免了环己酮肟在加热器和换热设备的结焦,能够抑制环己酮肟的高温非催化副反应。在各级反应器内由于惰性气体/环己酮肟的摩尔比提高,惰性气体相对含量提高,显著降低催化剂床层因反应放热带来的升温,有利于催化剂的使用效率。

1.3 径向移动床反应器体系

径向移动床反应器沿径向由外到内由反应器外壁、扇形筒、催化剂床层、中心管组成。扇形筒和中心管之间的夹层为催化剂床层,催化剂床层中催化剂可利用重力作用自上向下移动并经催化剂加料口和催化剂出料口与外部连通。将环己酮肟液体与高温溶剂和载气混合气化后,进入径向移动床反应器的扇形筒中,反应气体穿过催化剂床层发生气相贝克曼重排反应后经中心管收集引出反应器,经分离精制得到己内酰胺产品。

径向移动床反应器催化剂床层压降小,催化剂利用率高,催化剂可以由上而下沿反应器轴向移动,催化剂的下料速度可以控制,可根据催化剂的性质选择下料速度,使反应器中的催化剂保持最佳的活性和选择性^[6]。

2 环己酮肟气化系统的设计

2.1 降膜蒸发器蒸发

在降膜蒸发器中,在 <0.14 MPa 压力下,通过围绕蒸发器最底部的蒸发器表面外周将蒸发器的蒸发表面用环己酮肟润湿,在 130 ~ 170℃ 有惰性气体存在下对环己酮肟进行蒸发。要保证环己酮肟很好地润湿蒸发器表面,一旦蒸发表面有未润湿的部分时,环己酮肟会在蒸发器上产生如焦油之类的硬皮。为了保证降膜蒸发器的整个蒸发表面被环己酮肟润湿,环己酮肟的下降速度不小于 170 kg/h,未蒸发的和从降膜蒸发器排出的环己酮肟可以在蒸发器中循环,也可以通过循环管排出,以便调节未蒸发的混合物成分。这种方法可以进行高效蒸发且分解很少,可防止蒸发器的管道堵塞,使蒸发器能连续长时间运作^[7]。

2.2 升膜蒸发器蒸发和闪蒸气化相结合

在升膜蒸发器中,料液受热蒸发沿蒸发管轴向形成密度差,促使其沿着蒸发管向上流动,同时料液蒸发的蒸气在管内高速上升,带动料液沿管壁呈膜

状向上流动,升膜蒸发器蒸发表面被环己酮肟料液充分润湿,通过加热介质换热使料液部分气化,料液和蒸气向上流动至闪蒸室进行气液分离,闪蒸室顶部得到环己酮肟气体,未蒸发的料液由闪蒸室底部经循环管返回升膜蒸发器底部继续蒸发^[8]。

升膜蒸发器中,通过控制气化率来保证足够的料液将加热管道内壁充分润湿,避免内部产生如焦油之类的硬皮等物质堵塞管道,同时也降低环己酮肟的热分解,保证有效的传热面,提高蒸发效率,而且也适用于加压环境,带压的环己酮肟气体可以直接进入后续气相重排反应器。

2.3 雾化气化

在一定的压力下,将液相环己酮肟引入气化装置,经雾化喷枪将环己酮肟雾化为大量微小的液滴,环己酮肟小液滴与通过高温气体分配器引入的高温惰性气体接触实现气化过程,得到环己酮肟的气体引出气化装置^[9]。

雾化后的环己酮肟具有更大的表面积,增加了气液间的传热面积,强化了高温介质与环己酮肟的热传递过程,实现了环己酮肟的瞬间气化,缩短了环己酮肟的相变时间,抑制了环己酮肟在气化中的副反应,从而降低了环己酮肟气化中的结焦现象。

2.4 气化塔低温气化和流化床加热器二次加热相结合

通过将反应原料在高压配料罐中加热到110~180℃,使其在高压作用下与高压氮气一起被压入气化塔内经过喷头雾化,大量的热氮气通过喷头下方的雾化器进入气化塔内,将雾化后的环己酮肟醇溶液小液滴加热至210~240℃气化,气化后的物料进入装填有石英小球的流化床加热器进行二次加热,使其达到反应温度350~380℃,避免了环己酮肟在气化过程高温状态下严重结焦的现象,显著降低了环己酮肟气化过程中的结焦量,有效解决了由于结焦量过大而导致的催化剂容易失活的问题^[10]。

3 气相重排催化剂的制备

3.1 氧化物催化剂

毛东森等^[11-14]在气相重排的氧化物催化剂方面做了大量的研究工作。研究发明了以钛、锆复合物为载体的氧化硼催化剂,添加少量贵金属铂并以钛、锆复合物为载体的氧化硼催化剂以及以钛、铝复合物为载体的氧化硼催化剂等。

钛、锆复合物为载体的氧化硼催化剂先用化学沉淀法合成钛、锆复合物载体,然后用浸渍法负载硼

氧化物制成。这种氧化物催化剂在用于环己酮肟的气相重排反应中,环己酮肟的转化率达到100%,己内酰胺的选择性最高达到97%。在以惰性气体为载气和极性较强的化合物为溶剂条件下,环己酮肟的转化率高达100%,己内酰胺的选择性高达98.6%,解决了以往技术中己内酰胺收率较低的问题。而通过添加少量贵金属铂并以钛、锆复合物为载体制备的氧化硼催化剂,在用于环己酮肟的气相重排反应中具有很高的转化率和选择性。

另外,以钛、铝复合物为载体的氧化硼催化剂是先合成钛、铝复合物载体,然后用浸渍法负载硼氧化物,这种氧化物催化剂在用于环己酮肟的气相重排反应中,也具有较高的活性、稳定性和选择性。

3.2 分子筛催化剂

星野正大等^[15]将含硅的化合物与一些结构定向剂如氢氧化四烷基铵等水热合成,然后浓缩、过滤、煅烧,再对该晶体用含胺或/和季铵化合物水溶液进行处理,煅烧,再处理,获得的沸石催化剂在一实施例中环己酮肟转化率为100%,己内酰胺选择性为96.9%。笠井幸司等^[16]利用硅化合物水热合成一种沸石催化剂用于环己酮肟气相重排,在反应10.00~10.25 h之间的取样分析,在一实施例中环己酮肟转化率达到99.81%,己内酰胺选择性为96.62%。

大久保达也等^[17]发明了应用于气相重排生成己内酰胺的五硅环型沸石催化剂的制备方法。五硅环型沸石是由含硅化合物、水和预定结构导向剂水热合成,可加入无机碱控制水热反应的pH,反应温度通常80~200℃,反应时间1~240 h,将制备的五硅环型沸石浆液再进行洗涤、干燥、煅烧,便可用于环己酮肟的气相重排反应,其中实施例之一环己酮肟转化率为99.9%,己内酰胺选择性为96.2%。

杉田启介等^[18]将含硅化合物、水合氢氧化季铵水热反应,然后过滤、洗涤、煅烧,从而合成一种沸石模制品。以此沸石模制品作为催化剂进行环己酮肟的气相重排反应,在一实施例中,环己酮肟转化率达到99.9%,己内酰胺选择性为96.7%。

程时标等^[19]以硅酸乙酯为硅源,四丙基氢氧化铵为碱源和模板剂,在室温下混合、搅拌、充分水解并补加水,将形成的混合物在密闭反应釜中自生压力下80~120℃晶化,然后过滤、洗涤、干燥,之后在400~600℃下焙烧,得到的硅分子筛在环己酮肟气相重排制己内酰胺中有着很高的转化率和选择性。

袁海鹏等^[20]利用凝胶晶化法,将硅源和高浓度

有机碱模板剂按一定比例混合制成分子筛的前驱液溶胶,将溶胶在室温下陈化成凝胶,放入高压晶化釜,在一定温度下晶化,然后洗涤、干燥、焙烧得到 S-1 分子筛,在环己酮肟气相重排制己内酰胺中有着良好的效果。

市售 H-ZSM-5 沸石分子筛价格便宜,但本身无法直接用于环己酮肟气相重排反应,龙英才等^[21]以亚微米级棒状单晶体状 H-ZSM-5 沸石分子筛为原料,将正硅酸乙酯或气相法白炭黑(一种无定形二氧化硅)与四丙基氢氧化铵溶液混合制成碱性二氧化硅前驱体进行浸渍,烘干,在经水热法气/固相硅化反应,冷却,焙烧,使 H-ZSM-5 分子筛晶粒外表面上化学键合上一层纯二氧化硅层,制备出的催化剂中其正硅酸乙酯和四丙基氢氧化铵用量仅为合成纯硅 MFI 分子筛的 1/100,得到的催化剂在气相重排中的稳定性、转化率、选择性大大提高。

3.3 改性的分子筛催化剂

3.3.1 碱性物质的处理

程时标等^[22-23]将常规方法合成的硅分子筛与有机碱和水按一定的比例混合均匀,在反应釜中反应生成一种物化结构改进的 MFI 晶型硅分子筛。合成的硅分子筛晶粒表面为空洞凹凸面,BET 比表面积 $>430 \text{ m}^2/\text{g}$ 且外比表面积 $>50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在实施例中,在对环己酮肟的气相重排中,与原有的硅分子筛相比,改性之后的硅分子筛在环己酮肟转化率和己内酰胺选择性上都有大的提高。

程时标等^[24]还利用高硅/铝比的 MFI 结构分子筛与碱性硅胶按照一定的质量比相结合,然后成型、干燥、焙烧,制备出一种非微球形催化剂。在用于环己酮肟的气相重排反应中,环己酮肟的转化率达到 98% 以上,己内酰胺的选择性接近 97%。

3.3.2 氢氟酸或含氟化合物的处理

陶伟川等^[25]以纯硅或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 >50 的具有 MFI 结构的分子筛为催化剂前体,用质量分数为 0.000 1% ~ 1.000 0% 的氢氟酸溶液在 50 ~ 170℃ 条件下处理催化剂,在环己酮肟的气相重排中,与未处理的催化剂相比,经氢氟酸处理过的催化剂在环己酮肟转化率和己内酰胺选择性上都有大的提高。

陶伟川等^[26]还以 MFI 结构的 ZSM-5 沸石为原料,用一定浓度的含氟化合物进行处理后,干燥,焙烧,获得所需的用于环己酮肟气相重排的催化剂,在重量空速为 8 h^{-1} 的条件下,反应 55 h,环己酮肟的转化率仍在 97% 以上,己内酰胺的选择性高于

95%,与未处理的沸石催化剂相比,环己酮肟转化率和己内酰胺选择性上都有大的提高。

王亚权等^[27]将 S-1 分子筛、碱性硅溶胶、胶溶剂和助挤剂混合,挤条,然后干燥焙烧;用含氮化合物的水溶液处理,固液分离,再干燥焙烧;再用含氟化合物的水溶液处理,固液分离,干燥并焙烧,制成的催化剂压碎强度最高可达 87 N/cm 。在环己酮肟气相重排中环己酮肟的转化率 $>99.8\%$,己内酰胺的选择性 $>95.5\%$ 。

刘文等^[28]使用强酸和氢氟酸的混合溶液作为处理液,在室温条件下对 S-1 全硅分子筛催化剂进行处理,解决了以往后处理工艺中高温下由于氢氟酸的强腐蚀性,换热器材质必须选用价格昂贵的蒙乃尔合金的问题,大幅度节省了设备成本。

此外,袁学民等^[29]自制四丙基氢氧化铵模板剂,将四丙基氢氧化铵水溶液与正硅酸乙酯和乙醇反应,过滤,洗涤,干燥,焙烧,然后加入硅溶胶、聚乙二醇 2000、浓氨水、田菁粉和活性炭粉末,用捏合机捏合后进行挤条成型,焙烧,然后放入 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合溶液和氢氟酸水溶液中浸泡,洗涤,干燥,再焙烧,即制成一种 S-1 全硅分子筛。在环己酮肟气相重排中反应 400 h 后环己酮肟的转化率仍在 99.99% 以上,己内酰胺的选择性在 95.50% 左右。

4 气相重排催化剂的再生

4.1 流化床体系催化剂床层的再生

在含氧气体的气氛下,通过热处理使气相重排使用的固体催化剂再生,在反应过程和催化剂的再生过程中,固体催化剂的碳质量分数保持在 0.5% ~ 2.0%,氮质量分数保持在 0.01% ~ 0.20%。通过控制反应过程和催化剂的再生过程,提高了催化活性的持久性,从而达到长时间的高产率^[30]。

4.2 固定床体系催化剂床层的再生

在固定床气相重排的运行中,当环己酮肟的转化率低于 99%,或者当催化剂的 BET 比表面积降至新鲜催化剂的 70% 或以下时,用一种低碳醇处理催化剂床层,再在 350 ~ 550℃ 下用含氧气氛吹扫,再用含氮化合物的缓冲溶液在 50 ~ 120℃ 下洗涤,干燥,继续进行重排反应。在一实施例中,连续反应 800 h 后,环己酮肟转化率达到 99.51%,己内酰胺选择性为 94.51%,同样条件再生,反应,再生,第四次继续连续反应 800 h 后,环己酮肟转化率仍达到

99.40%,己内酰胺选择性为94.41%^[31-32]。

刘文等^[33]设计了涉及到气相贝克曼重排制备己内酰胺工艺中催化剂的原位再生工艺。此工艺将有机溶剂、按一定比例配制的碱性溶液、混合气体依次通过催化剂床层使催化剂进行再生,实现了催化剂在固定床反应器内原位再生,解决了一般固定床反应器催化剂再生需要拆卸反应器的步骤。通过利用2个反应器并联,当其中1个反应器中催化剂失活时,在对其进行再生的同时将反应切换到另一反应器中进行,达到连续生产的目的。

5 结语

专利是潜在的生产力转化为现实生产力的重要途径,是技术创新的重要形式。研究人员对气相重排中的反应体系包括流化床、固定床以及径向移动床工艺、环己酮肟的气化、催化剂的制备、催化剂的再生工艺等进行了一系列创新,通过对气相重排方面中国专利的研究,可以深入了解己内酰胺气相重排技术的研究现状。解决现有工艺中出现的催化剂使用寿命短、选择性不高的问题、环己酮肟气化过程中结焦的问题以及后续的对产物的分离精制等涉及到化学工业的催化、反应、分离等一系列问题。研制转化率和选择性更高的适用于气相重排的催化剂,设计更加优化的气相重排的工业体系,提高产率和质量,降低物料消耗和成本,是企业 and 科研工作者追求的目标。

参考文献

- [1] 北村胜,嶋津泰基.用于生产 ϵ -己内酰胺的方法和设备:CN,1273971A[P].2000-11-22.
- [2] 北村胜,嶋津泰基,八子诚. ϵ -己内酰胺的生产方法:CN,1269360A[P].2000-10-11.
- [3] 永见英人,横田哲也.反应装置:CN,103237597A[P].2013-08-07.
- [4] 程时标,闵恩泽,吴巍,等.环己酮肟气相重排制己内酰胺的方法:CN,1621405A[P].2005-06-01.
- [5] 杨克勇,付锦晖,孙斌,等.一种由环己酮肟制备己内酰胺的方法及设备:CN,101434569A[P].2009-05-20.
- [6] 杨克勇,江雨生,赵娜,等.采用径向移动床反应器制备己内酰胺的方法:CN,102875469A[P].2013-01-16.
- [7] 嶋津泰基,桑原宽治,北村胜.一种蒸发环己酮肟的方法:CN,1379021A[P].2002-11-13.
- [8] 赵娜,杨克勇,江雨生,等.一种蒸发环己酮肟的方法:CN,10305526A[P].2013-04-24.
- [9] 江雨生,杨克勇,王皓,等.一种环己酮肟汽化方法:CN,102755860A[P].2012-10-31.

- [10] 钱震,刘文,宋辉,等.一种贝克曼气相重排制己内酰胺中环己酮肟的气化系统:CN,102603633A[P].2012-07-25.
- [11] 毛东森,陈庆龄,谢在库,等.用于生产己内酰胺催化剂的制备方法:CN,1413987A[P].2003-04-30.
- [12] 毛东森,陈庆龄,张玉贤.制备己内酰胺的方法:CN,1490314A[P].2004-04-21.
- [13] 毛东森,陈庆龄,张玉贤.用于环己酮肟制己内酰胺的固体酸催化剂:CN,1490082A[P].2004-04-21.
- [14] 毛东森,陈庆龄,卢冠忠.用于己内酰胺合成的固体酸催化剂:CN,1565720A[P].2005-01-19.
- [15] 星野正大,北村胜,杉田启介.制造沸石的方法和制造 ϵ -己内酰胺的方法:CN,1724366A[P].2006-01-25.
- [16] 笠井幸司,星野正大.沸石的制造方法及 ϵ -己内酰胺的制造方法:CN,102627286A[P].2012-08-08.
- [17] 大久保达也,铃木优贵,松下刚志,等.制备 ϵ -己内酰胺的方法和制备五硅环型沸石的方法:CN,101654436A[P].2010-02-24.
- [18] 杉田启介,星野正大,笠井幸司.用于制备沸石模制品的方法和用于制备 ϵ -己内酰胺的方法:CN,103130237A[P].2013-06-05.
- [19] 程时标,张树忠,谢丽,等.硅分子筛的合成方法:CN,102050464A[P].2011-05-11.
- [20] 袁海鹏,王绍伟,刘文,等.一种含硅分子筛的合成方法:CN,102515193A[P].2012-06-27.
- [21] 龙英才,汪靖,程晓维,等.一种H-ZSM-5沸石分子筛及其制备和应用:CN,102671692A[P].2012-09-19.
- [22] 程时标,吴巍,孙斌,等.硅分子筛及其合成方法:CN,1338427A[P].2002-03-06.
- [23] 程时标,吴巍,孙斌,等.一种硅分子筛及其制备:CN,1338428A[P].2002-03-06.
- [24] 程时标,闵恩泽,吴巍,等.一种含MFI结构分子筛催化剂的制备方法:CN,1600428A[P].2005-03-30.
- [25] 陶伟川,毛东森,陈庆龄.用于环己酮肟制己内酰胺催化剂的制备方法:CN,1883803A[P].2006-12-27.
- [26] 陶伟川,毛东森,陈庆龄.用于制备己内酰胺的固体酸催化剂的制备方法:CN,101121141A[P].2008-02-13.
- [27] 王亚权,杨克俭,郑仁,等.气相贝克曼重排法制己内酰胺的催化剂及制备方法:CN,101786010A[P].2010-07-28.
- [28] 刘文,张媛,袁海鹏,等.一种贝克曼气相重排S-1全硅分子筛催化剂后处理工艺:CN,102527424A[P].2012-07-04.
- [29] 袁学民,刘文,曹振岩,等.S-1全硅分子筛及制备方法以及在制备己内酰胺中的应用:CN,102120589A[P].2011-07-13.
- [30] 杉田启介,北村胜,星野正大. ϵ -己内酰胺的生产方法:CN,1680331A[P].2005-10-12.
- [31] 程时标,张树忠,孙斌,等.一种 ϵ -己内酰胺的制备方法:CN,101143843A[P].2008-03-19.
- [32] 程时标,张树忠,赵燕,等.一种环己酮肟气相贝克曼重排制备 ϵ -己内酰胺的方法:CN,101429149A[P].2009-05-13.
- [33] 刘文,王元平,王志文,等.一种催化剂原位再生工艺及气相贝克曼重排制备己内酰胺的工艺:CN,102806103A[P].2012-12-05. ■