

高纯过氧化氢生产中 有机物杂质的净化技术进展

栾国颜^{1,2}, 高维平², 姚平经¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 吉林化工学院化学工程系, 吉林 吉林 132022)

摘要:介绍了工业级过氧化氢中有机物杂质的来源, 综述了高纯过氧化氢生产中有机物杂质的净化技术研究进展, 包括精馏、吸附、离子交换树脂、溶剂萃取、结晶、膜分离技术以及这些技术的组合净化技术。精馏净化产品纯度不高, 但技术成熟, 可工业放大; 膜分离净化技术较安全, 但膜的寿命短; 吸附树脂工艺简单, 净化效率高, 但树脂易被氧化。指出以精馏为前净化技术, 再与膜分离、树脂吸附相结合是有机碳杂质去除技术的发展趋势。

关键词:高纯过氧化氢; 有机碳; 杂质; 净化

中图分类号: TQ123.6, TQ028.38

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0020-05

Progress in purification of total organic carbon compounds in highly pure hydrogen peroxide production

LUAN Guo-yan^{1,2}, GAO Wei-ping², YAO Ping-jing¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The sources of total organic carbon in industrial grade hydrogen peroxide are introduced. Progress of purifying total organic carbon compounds for producing highly pure hydrogen peroxide is reviewed, including distillation, adsorption, ion exchange resin, solvent extraction, crystallization, membrane separation, and combinations of those technologies. Distillation is reliable and scaling up easily, but purity of distilled hydrogen peroxide is not high enough. Operation is safe for membrane separation, but the life of membrane is short. Process is simple and product purity is high for adsorption of resin process, but the adsorptional resin is oxidized easily. Integrated method of membrane separation or resin adsorption process for purifying distilled hydrogen peroxide is the tendency of purification technology for industrial grade hydrogen peroxide.

Key words: high purity hydrogen peroxide; organic carbon compounds; impurities; purification

高纯过氧化氢是工业过氧化氢的深加工产品, 电子行业是高纯过氧化氢的主要应用领域, 主要作为半导体晶体片的清洗剂、腐蚀剂和光刻胶的去除剂。据有关部门预测^[1-3], “十五”之后, 我国高纯试剂的需求将达到 4.0 万 ~ 5.0 万 t/a 的规模, 市场前景十分广阔。我国高纯试剂的研制起步于 20 世纪 70 年代中期, 虽然取得了一定的突破, 但整体水平与世界先进水平尚有较大差距^[4]。

高纯过氧化氢的生产一般是以蒽醌法生产的工业级过氧化氢为原料, 其中除了含有一定量的无机物杂质和机械杂质之外, 还含有 10 ~ 500 mg/L 的有机物杂质, 这些有机物杂质包括蒽醌化合物以及酯、醇、酚、酮类化合物等, 它们来源于生产中的添加剂

以及物料加工、输送、存储等过程。

为了去除工业级过氧化氢产品中的这些有机物杂质, 自 20 世纪 50 年代以来, 人们相继开发了许多净化方法, 概括起来有以下几种: 精馏、吸附、离子交换、萃取、结晶、膜分离以及几种方法的组合等。

1 精馏法

精馏法常被用来浓缩过氧化氢, 因为有机物的沸点通常较高, 得以富集在未气化液中被去除, 从而使过氧化氢得到净化。但是, 因为气液分离不完全及雾状液体的携带, 易挥发有机物会伴随过氧化氢蒸气进入精馏系统, 所以过氧化氢的纯度一般不能达到很高。一般来讲, 精馏法常可作为其他净化技

收稿日期: 2004-12-16; 修回日期: 2005-03-04

基金项目: 吉林省科委招标项目(19990110)

作者简介: 栾国颜(1964-), 男, 博士生, 副教授, 从事化学工程研究, 通讯联系人, 0432-3083097, deslgy@163.com; 姚平经(1939-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 从事化工过程系统工程研究。

术的前期净化方法。

德国 Peroxid-Chemie 公司^[5]提出了采用精馏法作为后续精制的预处理方法。将蒽醌法所制得的过氧化氢溶液先后在铝塔、硼硅酸盐玻璃塔中多次蒸馏,塔顶馏出质量分数为 35% 的过氧化氢,有机碳大约为 12 mg/L,以此作为下一步处理的原料。

在比利时 Interox 公司^[6]的专利中介绍了采用蒸发和精馏技术净化和浓缩过氧化氢的工艺,为了克服过氧化氢的分解和爆炸,在其开发的技术中首先使过氧化氢溶液蒸发(含有机碳杂质的质量浓度为 150 ~ 700 mg/L),蒸发产生质量分数为 70% ~ 80% 的过氧化氢蒸气,经分离器分离后,再喷入减压精馏塔的底部,与精馏塔回流的液体接触冲洗,使得气相中的杂质溶入回流液体中,从塔底排出,在精馏段的底部侧线采出纯化浓缩产品,产品中有机碳含量一般可以降到 30 mg/L 以下,同时无机物杂质也有一定的降低,从而净化了产品。

日本宇部兴产株式会社(Ube Industries, Ltd.)^[7]以上述精馏技术为基础,省去了蒸发器,提出新的精馏技术,且产品纯度大幅度提高。对于有机碳杂质质量浓度为 10 ~ 300 mg/L 的待净化过氧化氢溶液,用超纯水稀释后,直接进入由氟树脂材料构成内件的减压精馏塔底部,在此被加热气化,同时以超纯水作为塔的回流液体,超纯水的加入量应符合一定要求。从塔中部连续采出高纯过氧化氢,其中有机碳质量浓度可降到 6 mg/L,由于采用超纯水作为回流液,这样就可以降低对设备的材质要求,从而降低了设备投资。

Johnsson 等^[8]介绍了一个可以生产高纯过氧化氢,同时可以灵活控制过氧化氢浓度的工艺。在该技术中,使过氧化氢在蒸发器中气化,产生蒸气相和浓缩液相,杂质集中在液相中,蒸气相被部分冷凝获得净化的液相过氧化氢溶液,可以通过分凝的程度来控制过氧化氢的浓度。而没有被冷凝的气相在后续的全凝器中被冷凝下来成为低浓度的过氧化氢溶液,但文献没有给出产品净化前后的具体指标。

2 吸附法

吸附法是利用吸附剂的吸附和筛分特性。在吸附过程中发生溶质由溶剂向固体吸附剂表面的质量传递,推动力是溶质的疏水特性或溶质对固体表面的亲和力,有机化合物一般兼有疏水基团与亲水基团,疏水基团易靠近固体表面而被吸附。对于过氧化氢中有机物杂质的吸附净化,常用的吸附剂有活

性炭、沸石及吸附树脂等。

2.1 活性炭吸附

早在 1968 年,比利时索尔维(Solvay)公司^[9]就报道了采用活性炭净化过氧化氢中有机碳化合物的技术。所用的活性炭预处理技术,克服了以往的过氧化氢分解等弊端,该技术主要是用四氯化碳、过氧化氢溶液等为溶剂对所用活性炭浸洗,使得活性炭的活性降低。实施例表明:经降低活性的活性炭处理的过氧化氢的分解程度明显降低,但有机碳的去除效果变差。从上述过程可以看出该技术虽然对降低过氧化氢的分解有所改进,但由于加入了新的有机碳(四氯化碳),增加了净化的难度,尽管专利中采用了惰性气体鼓泡技术吹扫,但还不能从根本上解决问题。

美国杜邦公司(E. I. Du Pont de Nemours and Company)^[10]提出了一项活性炭与精馏结合净化过氧化氢的新技术,认为以往采用试剂预处理活性炭技术会对净化后的产品造成一定的污染,在其发明中提出了采用碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或乙二胺四乙酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ 作为改性试剂,对活性炭进行改性处理,通过处理降低活性炭中的无机杂质含量。先将活性炭悬浮于纯水中,再加入上述改性试剂,控制活性炭质量分数为 0.5% ~ 3.0%,在室温下混合搅拌 30 min 上述悬浮液,过滤后在 115℃ 的干燥器中干燥 10 h,用此活性炭按 1% 加入量与过氧化氢溶液混合搅拌 5 min,再经 0.2 μm 过滤膜过滤,滤液即为净化产品。尽管申请人介绍此项技术不仅可以降低有机碳杂质也可以降低无机杂质的含量,但遗憾的是实施例中没有有机碳含量的具体指标,同时,与未经试剂处理的活性炭净化结果对比,过氧化氢的分解程度有所增加。

日本三菱瓦斯化学株式会社(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.)^[11]也报道了采用活性炭去除 H_2O_2 中有机碳的技术。活性炭使用前先用高纯 H_2O_2 于 20 ~ 48℃ 进行预处理,预处理 H_2O_2 会少量分解。预处理后用 80℃ 超纯水洗涤,然后进行过滤。实施例中净化前 32.1% 的 H_2O_2 含有机碳 69 $\mu\text{g}/\text{mL}$,净化后 31.7% 的 H_2O_2 含有机碳 11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.2 沸石吸附

德国德固赛公司(Degussa Aktiengesellschaft)^[12]认为采用活性炭吸附有机物净化过氧化氢有以下几个缺点:需要冷却至 10℃,能量消耗大,活性炭再生过程复杂等。为此开发了沸石吸附技术,其特点是沸石不会促进过氧化氢溶液的分解反应,有利于净

化的安全性,同时沸石再生简单。所用沸石要求为低铝 H-Y 型或 H 型沸石。待净化的过氧化氢溶液可以采用间歇或连续的方式通过一个环流反应器,与被处理成粉状或柱状的沸石混合,经过几次循环处理。在 10 ~ 30℃ 下净化处理,没有过氧化氢分解。利用该技术可以使过氧化氢中的有机碳质量分数降低到原来的 10% ~ 20%,同时,沸石再生方便。但从实施例数据来看,该技术净化的产品中有机碳含量没有达到电子工业所要求的水平。

2.3 吸附树脂净化

日本三菱瓦斯化学株式会社^[13]提出了采用含卤素的大孔树脂净化过氧化氢中有机碳杂质的技术。该树脂的相对密度为 1.1 ~ 1.3,孔体积为 0.3 ~ 1.0 mL/g,比表面积为 200 ~ 600 m²/g,颗粒直径为 0.1 ~ 0.5 mm,可处理过氧化氢质量分数为 10% ~ 70%、有机碳质量浓度达 500 mg/L 的过氧化氢。经树脂净化后有机碳质量浓度从 40 mg/L 降为 5 mg/L。此技术的优点是:不出现传统树脂 Amberlite XAD-2(相对密度为 1.0)净化时出现的短路、树脂浮起等现象,净化效果好。在该公司以后的净化技术中也多次采用上述技术与其他净化技术的组合净化方法^[14-15]。

德国 Peroxid-Chemie 公司^[5]提出在经过蒸馏净化的基础上,向过氧化氢溶液中加入螯合剂,然后使该混合物流经吸附树脂柱、过滤。实验中加入螯合剂乙烯二胺四乙磷酸的质量浓度为 10 mg/L,获得的溶液中有机碳的质量浓度从 12 mg/L 降为 7 mg/L。该技术的最大优点是不存在离子交换树脂净化中可能发生过氧化氢爆炸的危险性。

德国 Arco Chemical Technology 公司^[16]介绍了采用吸附树脂去除由甲基苯基甲醇氧化制备的过氧化氢中有机物杂质的技术,该技术的特点是被净化的原料与蒽醌生产技术不同,有机物杂质含量高且种类多。实施例中介绍的吸附树脂为 Amberlite RTM XAD-16,待净化的过氧化氢中含有甲基苯基甲醇、苯乙酮、乙苯、有机过氧化物(甲基过氧化氢、过氧化氢乙苯)、甲酸、乙酸以及比安息酸分子质量更大的酸类等多种有机碳杂质,经树脂床净化后,吸附树脂对甲酸、乙酸和甲基过氧化氢没有净化作用,而其他的有机碳杂质去除效果较好。此外,树脂用甲醇再生后,吸附能力不降低。

日本三菱瓦斯化学株式会社^[17]提出了用亲水性多孔树脂去除 H₂O₂ 中有机碳的技术,以克服树脂在溶液中漂浮的问题。该专利中提出,所用树脂应

含有羟基、氯烷基或羟烷基,并介绍了引入这些基团的方法。专利中优先选用的是德国拜耳(Bayer)公司生产的 Wofatit EP63 树脂,此树脂含有大孔和无数微孔,具有极强的吸附能力,树脂可再生。实例中用此树脂净化 H₂O₂,可使有机碳由 40 mg/L 降至 12 mg/L。

法国液化空气集团美国公司(Air Liquide America Corporation)^[18]提出了提高吸附树脂净化效果的预处理方法。在以往的技术中,采用与水互溶的有机溶剂预处理吸附树脂,但结果不理想,这是因为溶剂、吸附树脂本身可能含有一定量的杂质,该专利技术中,处理吸附树脂采用的是低有机碳浓度的过氧化氢溶液。该技术包括先用超纯水处理吸附树脂,再用低有机碳浓度的过氧化氢溶液处理吸附树脂,然后用此树脂来净化过氧化氢溶液。该技术的最大特点是设备简化、停工期短,增大了单位树脂的净化效率。

Oeter 等^[19]认为精馏技术、离子交换树脂技术及膜分离技术在净化过氧化氢的过程中都存在一定问题:精馏技术很难去除易挥发性有机碳,离子交换树脂净化则存在树脂被过氧化氢氧化可能发生爆炸的隐患,而膜分离技术中膜的寿命短、净化产品纯度不符合当今纯度要求等问题。该发明采用阴离子交换树脂、非离子交换大孔吸附树脂和大孔中性树脂相结合的技术,对过氧化氢溶液进一步净化使得净化液中有机碳含量降到很低的水平。实施例表明:有机碳可从 38 mg/L 降到 2.4 mg/L,甚至达到 0.4 mg/L。此外,还给出了具体的树脂型号及操作条件。

3 离子交换树脂净化法

过氧化氢中有机碳杂质可以分为可溶性和不可溶性杂质。对于可溶性杂质,多为一些有机酸类化合物,可以利用阴离子交换树脂或加入一些辅助试剂来净化,不仅降低溶液中碳化物的含量,同时也降低了其他离子杂质的含量。

日本东海电化工业株式会社(Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha)^[20]采用吸附了螯合剂的阴离子交换树脂净化过氧化氢,优点是可在常温下安全、简便地去除有机杂质和无机杂质。日本三菱瓦斯化学株式会社^[21]采用多孔离子交换树脂,不仅可以去除有机碳,而且也可去除部分金属离子杂质如 Fe、Al、Sn 等离子。实施例中提供了实验用的树脂和工艺条件,并对树脂再生进行了实验。该专利的最大特点

是:树脂再生过程简单,树脂重复利用多次。

4 溶剂萃取法

溶剂萃取法所用的溶剂可以是液体,如芳烃、醇类,也可以是气体。液体萃取是过氧化氢生产厂通常都具有的净化步骤,一般用于过氧化氢粗品的预提纯。 CO_2 气体萃取则是利用超临界状态下, CO_2 气体对过氧化氢溶液中有机杂质的溶解度增大而将其除去。

芬兰 Kemira Chemicals 公司^[22] 根据超临界流体萃取原理,利用超临界状态下的二氧化碳去除过氧化氢中有机杂质。其方法是:使含有机杂质的过氧化氢和处于超临界状态下的二氧化碳在高压容器中接触,二氧化碳即可将过氧化氢中有机杂质去除。实施例表明各种有机杂质的去除率可达 95%。

比利时 Solvay 公司^[23] 介绍一项采用已预处理过的有机溶剂净化过氧化氢溶液,以便除去有机碳的技术。有机溶液是一种由非极性溶剂、极性有机溶剂组成的混合物,净化时,1 m³ 过氧化氢溶液使用该混合物的用量为 3 100 L,操作温度为 20 ~ 40℃。有机溶剂的预处理最好采用蒸汽气提,这样有利于有机溶剂的净化。过氧化氢经有机溶剂净化处理后,有机碳质量浓度降到 36 mg/L,再经蒸馏处理,可以使有机碳质量浓度降到 12 mg/L。

5 结晶技术

结晶法可用于过氧化氢的预提纯和浓缩。因为过氧化氢溶液降温、结晶时,杂质不能形成晶体,收集晶体并洗涤、融化,即获得高浓度、高纯度的过氧化氢溶液,并可以通过加入超纯水来获得需要的浓度。

法国液化空气集团^[24-26] 先后报道了多篇利用重结晶技术作为后续净化工艺的前处理技术。最近,德国德固赛公司^[27] 提出了一项浓缩和净化过氧化氢的结晶技术,与以往的结晶技术(DE 1041479 和 DE 10054742)相比,该工艺避免了放大所带来的生产不安全因素,可放大生产,且可以连续生产。该技术包括以下几个步骤:80%以上的过氧化氢原料液,在超低温结晶发生器内形成结晶物质量分数为 20% ~ 50% 的悬浮液,悬浮液进入机械洗涤塔,过滤后形成的结晶体被熔融的高浓度过氧化氢溶液逆流冲洗,冲洗后的结晶体被加热融化后一部分作为熔融态冲洗液循环返回洗涤塔底部,另一部分则作为产品进入产品储罐。该工艺不仅获得了高浓度过氧化氢产品,同时有机碳杂质的质量浓度也从 40 mg/L

L 降到了 4 mg/L。

6 膜分离技术

近年来,随着膜的质量、品种的提高,反渗透、超滤、微滤等膜分离技术在过氧化氢净化过程中得到了更多的应用。膜分离技术利用膜的微细孔径所产生的吸附和毛细管流动、筛分等作用,使过氧化氢溶液得到提纯。

美国杜邦公司^[28] 利用已采用 DU PONT Permapsep RTMB-10 聚胺膜、Millipore Model PSRO 聚砜膜、Film TEC NF-40 聚对二氮己环烷膜的反渗透装置,在常温、0.7 ~ 10 MPa 下对过氧化氢进行反渗透净化,结果有机碳的质量浓度从 95.84 mg/L 降到 17.4 mg/L,其他无机杂质均有明显的降低。文中给出了连续反渗透 2 天和 14 天的产品情况对比,结果表明膜的净化效果有所下降。

日本三菱瓦斯化学株式会社^[29] 报道:向采用蒸馏技术获得的含 Fe、Cr 为 1 μg/L,有机碳为 21 mg/L 的过氧化氢溶液中加入微量的辅助试剂,如 0.3 μmol/L H_3PO_4 及 0.2 μmol/L $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$,然后加压到 0.49 MPa,使溶液通过反渗透膜净化,有机碳降到 7 mg/L,实验中采用了多级反渗透(20次)与一级反渗透的对比实验,结果对有机碳的净化效果没有变化。

日本住友化学株式会社(Sumitomo Chemical Company, Ltd.)^[30] 利用反渗透和阴、阳离子交换树脂技术不但去除有机碳,而且也去除了无机杂质。有机碳从 45 mg/L 降为 7 mg/L。

Bianchi 等^[31] 报道了生产高纯过氧化氢的生产工艺,该工艺的最大优点是被处理的过氧化氢质量分数可以高达 60% ~ 70%,而且该净化单元可以与过氧化氢生产装置组合在一起进行大规模生产。在该净化单元中,除了采用反渗透以外,还采用了超滤、纳滤和离子交换技术。与反渗透技术进行了对比实验研究,同时对膜的运行时间与杂质浓度的变化、超滤膜的存在与否进行了研究,总体来说,采用多级过滤有利于产品的净化,但产量有所降低。

除了以上介绍的方法之外,采用空气或惰性气体鼓泡(JP 特开平 09-100106A)、臭氧技术等净化过氧化氢中有机碳化物的技术也有报道。

7 结语

随着高纯过氧化氢需求量的快速增长,对于过氧化氢中杂质含量指标的要求也越来越高,使有机碳化合物质量浓度从几百 mg/L 降低到 μg/L 级别,不

仅仅是某一单项技术所能达到的。从发展趋势来看,精馏技术、膜分离技术和树脂吸附技术正在成为研究的热点,这得益于精馏技术的成熟性和可工业放大性,膜技术的安全性以及树脂吸附可获得高的纯度等特点。但这些净化技术还存在着许多不足之处,亟需解决。

研究的热点是开发出强抗氧化性的树脂,以及广泛开展树脂净化技术与其他净化技术集成的研究,特别是与蒸馏技术、膜分离技术的结合净化研究。随着材料科学的快速发展,为过氧化氢的净化提供强抗氧化性、长寿命的新型吸附树脂和分离膜成为可能,利用吸附树脂与精馏技术、膜分离技术的集成来净化过氧化氢将是今后的研发方向。

参考文献

- [1] 李建中.[J].电子化工材料信息,1996,(2):3-5.
- [2] 吴坚.低品级初具规模高品级需求旺盛:超净高纯试剂发展提速[N].中国化工报,2002-09-17.
- [3] 王红.信息产业的基础:电子材料加速先行[N].中国化工报,2004-07-28.
- [4] 穆启道,曹立新.国产超净高纯试剂如何拓展市场[N].中国电子报,2002-12-06.
- [5] Peroxid-Chemie GmbH.Method for purifying hydrogen peroxide for microelectronics uses[P].US 5232680,1993-08-03.
- [6] Interlox International (Societe Anonyme).Process for obtaining purified aqueous hydrogen peroxide solutions[P].US 5296104,1994-03-22.
- [7] Ube Industries,Ltd.Process for preparing high purity hydrogen peroxide aqueous solution[P].US 5670028,1997-09-23.
- [8] Johansson P, Mattila T, Saari K.Process for preparing a substantially pure aqueous solution of hydrogen peroxide[P].US 5705040,1998-01-06.
- [9] Solvay & Cie.Process for the purification of aqueous solution of hydrogen peroxide[P].US 3399968,1968-09-03.
- [10] E.I. Du Pont de Nemours and Company.Purification of hydrogen peroxide[P].US 4985228,1991-01-15.
- [11] 三菱瓦斯化学株式会社.精馏过氧化化水素水溶液的制造方法[P].JP 特开平 11-35305,1999-02-09.
- [12] Degussa Aktiengesellschaft.Process for reducing the carbon content of aqueous hydrogen peroxide solutions[P].US 5342602,1994-08-30.
- [13] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Method of removing organic impurities from aqueous solution of hydrogen peroxide[P].US 4792403,1988-12-20.
- [14] Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. Method for enrichment and purification of aqueous hydrogen peroxide solution[P].US 5456898,1995-10-10.
- [15] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Method for purifying impure aqueous hydrogen peroxide solution[P].US 4999179,1991-03-12.
- [16] Arco Chemical Technology, L.P. Purification of hydrogen peroxide[P].US 5268160,1993-12-07.
- [17] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Method of producing purified aqueous solution of hydrogen peroxide[P].US 5851505,1998-12-22.
- [18] Air Liquide America Corporation. Integrated method of preconditioning a resin for hydrogen peroxide purification and purifying hydrogen peroxide[P].US 6537516B2,2003-03-25.
- [19] Oeter D, Dusemund C, Neumann E, et al. Method for the purification of hydrogen peroxide solutions[P].US 2003/0165420A1,2003-09-04.
- [20] Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha. Process for preparing high purity hydrogen peroxide[P].US 5055286,1991-10-08.
- [21] 三菱瓦斯化学株式会社.过氧化水素水の精溜方法[P].JP 特开 2000-203812,2000-07-25.
- [22] Kemirachemicals Oy. Method for purifying hydrogen peroxide[P].US 5605670,1997-02-25.
- [23] Solvay S. A. Process for manufacturing an aqueous hydrogen peroxide solution[P].US 6224845B1,2001-05-01.
- [24] L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude. Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ionic exchange in beds having defined H/D ratios[P].US 5932187,1999-08-03.
- [25] L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude. Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ion exchange in the presence of acetate ions[P].US 6001324,1999-12-14.
- [26] L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude. Process for the preparation of an ultrapure solution of hydrogen peroxide by ion exchange with recycling[P].US 6187189B1,2001-02-13.
- [27] Degussa AG. Crystallization process for producing highly concentrated hydrogen peroxide[P].US 6780206B2,2004-08-24.
- [28] E.I. du Pont de Nemours and Company. Manufacture of high purity hydrogen peroxide by using reverse osmosis osmosis[P].US 4879043,1989-11-07.
- [29] 三菱瓦斯化学株式会社.高纯度过氧化化水素水溶液的制造方法[P].JP 特开平 11-139811,1999-05-25.
- [30] Sumitomo Chemical Company, Ltd. Apparatus and method for removing impurities from aqueous hydrogen peroxide[P].US 5906738,1999-05-25.
- [31] Bianchi U P, Leone U, Lucci M. Process for the industrial production of high purity hydrogen peroxide[P].US 6333018B2,2001-12-25. ■

《现代化工》荣获第三届国家期刊奖

2005年2月28日国家新闻出版总署在京召开了第三届国家期刊奖颁奖大会,公布了获奖期刊名单,其中国家期刊奖60种,提名奖100种,百种重点期刊197种。国家期刊奖,是一项在业内具有广泛影响、备受社会各界瞩目的政府奖,在鼓励先进、引导期刊出版工作朝着健康方向发展方面,发挥着重要作用。《现代化工》继获首届国家期刊奖后,在此次评比中再次获最高奖——国家期刊奖。在获得国家期刊奖的60种期刊中,科技类的有30种,名单如下:

①地球科学——中国地质大学学报;②中华医学杂志;③机械工程学报;④地质学报;⑤中华内科杂志;⑥自动化学报;⑦物理学报;⑧金属学报;⑨科学通报;⑩高等学校化学学报;⑪中国危重病急救医学;⑫高分子学报;⑬中国物理快报(B英文版);⑭园艺学报;⑮中国机械工程;⑯电力系统自动化;⑰中国电力;⑱电子技术应用;⑲低压电器;⑳现代化工;㉑中国药房;㉒中国药学报;㉓长江蔬菜;㉔铸造;㉕中国塑料;㉖暖通空调;㉗工程塑料应用;㉘健康娃娃;㉙电脑爱好者;㉚农村百事通。(本刊编辑部讯)