

技术市场

苯酚空气氧化制备苯二酚技术

该工艺以苯酚为原料、空气和过氧化氢等为氧化剂制备苯二酚。具体技术方案是:在 pH 1~13 的水、丙酮、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、苯、甲苯等溶剂中,以单金属卟啉或双金属卟啉或其与无机或有机高分子构成的固载物作为催化剂,催化剂质量分数为 $(2 \sim 500) \times 10^{-6}$,在温度为 100~200℃,压力为 0.1~2.0 MPa 的条件下反应 1~5 h。该项技术反应条件温和,催化剂用量小、催化效率高、反应选择性好,且对设备无腐蚀作用,可提高原料转化率以及产品回收率。

也可选用金属卟啉作为主催化剂,以 Cu, Zn, Fe, Co, Mn, Cr, Ni 等过渡金属盐或它们的氧化物作为共催化剂,这些共催化剂能明显地改善金属卟啉对苯酚氧化制备苯二酚的催化性能。

项目进展阶段:已申请专利(CN200510032071.0)并进行小试生产

合作方式:合作开发

二甲苯空气氧化制备对苯二甲酸技术

该技术的目的在于提供一种产率高、选择性高、催化剂用量小、成本低、催化效率高,反应速度快,反应温度和反应压力较低,产物易分离的一种由对二甲苯制备对苯二甲酸的方法。产物纯度高、容易分离。

通入 0.1~2.0 MPa 含 CO₂ 体积分数 0~15% 的空气,温度为 50~250℃,复合催化剂催化剂质量分数为 $(1 \sim 100) \times 10^{-6}$ 条件下,对二甲苯的转化率为 50%~90%。

金属卟啉能在生物浓度下像生物酶一样高效、高选择性地氧化对二甲苯为对苯二甲酸。所述的复合催化剂是由金属卟啉或它们的固载物作为主催化剂,以 Cu, Zn, Fe, Co, Mn, Cr, Ni 等过渡金属盐或它们的氧化物作为共催化剂,这些共催化剂能明显改善金属卟啉对二甲苯氧化制备对苯二甲酸的催化性能。与上述金属卟啉构成固载金属卟啉催化剂的载体有:硅胶、分子筛、氧化铝、海泡石、聚氯乙烯等。

项目进展阶段:已申请专利(CN200510032394.X;CN03124410.6)并进行小试生产

合作方式:技术转让或合作开发

环己烷空气氧化联产环己酮和己二酸技术

该技术以金属卟啉为催化剂,实现了在无溶剂、无引发剂条件下的催化空气氧化环己烷一步合成己二酸。在锰卟啉(TPPMnCl)质量为 10 mg(以 350 mL 环己烷计)、温度 150℃ 和压力 1.4 MPa 条件下反应 2 h,环己烷的转化率为 23.03%,环己酮、环己醇和环己基过氧化氢总选择性为 92.67%,己二酸选择性为 27.62%,催化剂转化数为 49 074。

与目前国际上最先进的环己烷两步氧化制备己二酸的工业技术相比,该工艺不仅提高了转化率,同时主产物环己酮、环己醇、环己基过氧化氢和己二酸的总选择性高,同时还能联产 10% 左右的 KA 油(环己醇和环己酮的混合物)。因而利用该工艺可有望一步氧化环己烷联产 KA 油和己二酸。这是一项环境友好的氧化工艺。由于工业上都是连续装置,生成的环己酮、环己醇和环己基过氧化氢即可回收制取环己酮,又可合并到环己烷大循环物料中进入氧化体系进行第二次氧化,因而有望在工业装置上提高己二酸的选择性。

项目进展阶段:已申请专利(CN03118249.6;CN00113225.3)并进行小试生产

合作方式:技术转让或与合作开发

环己烷空气氧化制备环己酮技术

该技术使用价廉易得的简单金属卟啉为催化剂、空气为氧源,在反应温度为 145℃、反应压力为 0.8 MPa 条件下反应 60 min,在无溶剂、无还原剂条件下高效和高选择性地催化空气氧化环己烷成为环己醇和环己酮,环己烷的转化率可达 10% 以上,环己酮、环己醇和环己基过氧化氢的总选择性为 90% 左右,催化剂转化数为 42 164。

与目前国际上最先进的环己烷无催化氧化制备环己酮工业技术相比,该工艺可以使环己烷反应转化率提高一倍,产物环己酮的选择性增加近 10%,减小了反应停留时间,大幅降低物耗和能耗,生产过程中条件温和,减少了污染环境的工序,大幅降低环己酮生产成本,因而有很强的应用前景。

项目进展阶段:已申请发明专利(CN00113225.3;CN02139719.0)并有大型工业装置应用实例

合作方式:技术转让或与合作开发

甲苯空气氧化联产苯甲醛和苯甲酸技术

该技术在无任何溶剂条件下,实现了简单金属卟啉对空气氧化甲苯联产苯甲醛和苯甲酸的催化作用。由于苯甲醛易于深度氧化生成苯甲酸,通过工艺条件的调节,可以根据需要控制苯甲醛和苯甲酸的选择性。在简单金属卟啉和钴盐催化下,反应温度为 165℃、反应压力为 0.8 MPa 时,甲苯氧化的单程转化率可以达到 18%,其中苯甲酸选择性为 60%。

与目前通常的工业生产工艺相比,该工艺不需使用腐蚀性强的溶剂和溴化物引发剂,催化剂转化数高,反应的可操作性较强。

项目进展阶段:已申请发明专利(CN01114593.5)并进行小试生产

合作方式:合作开发

甲苯空气氧化制备苯甲醛技术

该发明提供了一种催化剂用量小、催化效率高、反应温度和反应压强较低,氧化深度易于控制,产物纯度高,容易分离、可高效、高选择性催化空气氧化甲苯制备苯甲醛的方法。

通入 0.2~1.0 MPa 空气,控制反应温度为 25~180℃,反应压力为 0.1~1.0 MPa 条件下,选用与生物酶结构类似的单金属卟啉和双金属卟啉或上述金属卟啉与无机和有机高分子构成的固载金属卟啉为催化剂,催化剂质量分数为 $(1 \sim 40) \times 10^{-6}$,催化空气氧化甲苯成苯甲醛和苯甲酸。

与目前通常的工业生产工艺相比,该工艺不需使用腐蚀性强的原料和溶剂,催化剂转化数高,因而可以提高反应产率,大大降低反应过程中的结渣现象,反应的可操作性较强。由于工业碳氢化合物空气氧化反应都是在连续性氧化装置上进行,因此适当控制反应的停留时间,把苯甲醛和苯甲酸等反应中间产物及时移走,有望在工业氧化装置上进一步提高苯甲醛、苯甲酸和苯基过氧化氢的总选择性。

项目进展阶段:已申请发明专利(CN03118066.3)并进行小试生产

合作方式:合作开发

以上项目由湖南大学化学化工学院提供

联系人:郭灿城,电话:0731-8821488,传真:0731-8821488,

E-mail: ccguo@hnu.cn