

国外动态

甲醇制烯烃工艺与烯烃裂解工艺一体化示范装置

位于比利时布鲁塞尔的道达尔石化(Total Petrochemicals)公司与美国 UOP 公司计划在比利时 Feluy 的道达尔公司工厂建一座包含 UOP/氢的甲醇制烯烃(MTO)工艺与道达尔石化/UOP 的烯烃裂解工艺(OCP)一体化装置在内的示范性装置,这是首次将 2 种工艺结合在一起从甲醇制轻烯烃(主要是丙烯)。此前,甲醇制烯烃工艺只是在挪威 Porsgrunn 工厂的 0.75 t/d(甲醇进料量)装置进行过中间试验。道达尔石化/UOP 的烯烃裂解工艺也只在 1998 年试验过,经与道达尔石化公司[前阿托菲纳(Atofina)]进一步开发后于 2003 年获专利许可。

该甲醇制烯烃工艺的特点是使用装有专利的沸石催化剂(硅、铝和磷的分子筛)的流化床,催化剂是 UOP 公司为生产高收率乙烯和丙烯开发的。甲醇制烯烃反应器于 350 ~ 550℃ 和 100 kPa 压力下气相操作。新鲜的甲醇原料主要转化成乙烯和丙烯,其中带有少量共生的 C₄₋₆ 烯烃。该一体化的工艺中,将来自甲醇制烯烃的 C₄₋₆ 烯烃送到烯烃裂解装置中(装有专利的沸石催化剂的固定床中,500 ~ 600℃ 和 1 × 10⁵ ~ 3 × 10⁵ Pa 压力)将它裂解成带有少量乙烯的丙烯,碳选择性提高到 85% ~ 90%,丙烯与乙烯之比高于 2。

当 2 个操作单元(生产能力未公布)于 2007 年运行时,其产物将供应一大型中试聚合装置。试验得到的数据将用以优化联合工艺,道达尔石化公司计划将此工艺用于工业生产装置中。UOP 公司估计一座生产 100 万 t/a 乙烯和丙烯的甲醇制烯烃与烯烃裂解工艺一体化装置的投资大约要 6 亿美元,如用外购天然气生产的甲醇(甲醇成本 120 美元/t)作原料,则轻烯烃的生产成本低于 400 美元/t,年投资回报率约为 28%。

Chemical Engineering, 2006, 113(1): 13

非精馏法精制乙醇

日本超声酿酒(Ultrasound Brewery)

公司开发出一种不用普通的蒸发或精馏方法将水从稀的醇溶液中分离出来,使醇的质量分数达到 99.5% 的工艺。该公司已在中试装置中将此工艺进行了试验,能从质量分数 10% ~ 15% 的溶液中生产质量分数为 99.5% 的乙醇,生产能力为 600 ~ 700 L/d。此方法是将超声(US)作用与沸石吸附结合在一起,据称比用精馏法节省能源 1/8,精制乙醇的总成本约为精馏法的 1/3,此专利技术在日本已用于米酒的制造,也可用于酿造其他酒类。

在新工艺中,将发酵(30℃ 下)所得的稀乙醇溶液(10% ~ 15%)送入底部装有 300 个陶瓷压电超声振子(每个振子的操作频率 2.3 MHz、能量 20 W)的容器中。超声辐射使液体上层生成乙醇富集的“雾”层,用空气流将此“雾”层吹入热交换器后就成质量分数为 50% 的乙醇,然后再送入填充有专利的沸石的塔内吸收水,生成质量分数 99.5% 的乙醇。用 2 个塔交替吸附与再生,以保证操作连续进行。

Chemical Engineering, 2006, 113(1): 15

可使锂离子电池能量密度倍增的新阳极

用锂金属作为锂离子二次电池的阳极能使电池的能量密度比用碳作阳极的普通电池增加 1 倍。然而,锂基阳极在电池充、放电时有生成树枝状晶体的问题。这种树枝状晶体针形凸出物能导致电池短路和随即发生的着火、爆炸。日本住友电器工业(Sumitomo Electric Industries)公司开发出一种新的锂薄膜阳极,膜上涂有阻止生成树枝状晶体的防护涂层。

该电极的制作工艺是:在铜箔上用真空气相沉积法沉积上金属锂膜(厚度 5 ~ 20 μm),然后在锂膜上覆盖一种专利的无机硫化物(Li₂S 与 P₂S₅ 的混合物),用激光消融成 0.5 μm 的厚度,此防护层的电导率为 10⁻⁴ S/cm。用于电池时,此阳极与电解液(如 LiPF₆ 在碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯混合溶剂中的溶液)相接触。与普通电池一样,该电池阴极为 LiCoO₂。

该公司现在正开发能大量生产涂覆铜箔的特殊工艺,并计划不久将该新型阳极推向市场。

Chemical Engineering, 2006, 113(1): 13

重力增强的油水分离器

澳大利亚新南威尔士大学(UNSW)工程研究组用简单的槽罐与虹吸装置(称作重力增强的油水分离器,EGOWS)将油从废水中除掉,EGOWS 是对美国石油研究院(API)的重力分离器的改进。重力分离器只是将污水中的油含量降至现行规定的要求,污水中含油质量分数为 0.001% 的极限是环境保护当局规定的。而新开发的重力增强油水分离器能将油质量分数脱除到 0.001% 以下,而且不需要电能,故特别适用于无人管理的场合。

新的设计强化了普通的重力分离器,所以此分离器在流入一股带油的水之前,部分是空的。当有足够量油水进入、灌满虹吸管时,水就自动借助虹吸从分离器流出。研究人员称,一些分离器经常是当每次有一股油水流入时才有水流出,停留时间只有约 30 min,这就有油滴到达出口的危险。该重力增强油水分离器则是根据所需停留时间制造的,每次出水间隔长达 10 天。

该重力增强油水分离器已逐渐被电力公司用于处理带雨的雨水和从变压器溢出的油,已有 3 套装置已成功地用在悉尼的 Kurnell 炼油厂处理溢出的带雨雨水。 Chemical Engineering, 2006, 113(1): 16

用于制作陶瓷复合材料的类似珍珠母层的模板

陶瓷往往很结实但很脆,而天然的陶瓷材料珍珠母层则既结实又坚韧,是由碳酸钙片晶和少量蛋白质“胶泥”结合在一起构成的。美国劳伦斯伯克利国家实验室(Lawrence Berkeley National Laboratory)的学者们用冰冻的水作模板制作出这种结构的仿制品。

当海水冰冻时能成为薄片的冰,此时水中的杂质被挤出,挤出的杂质存在于冰片层之间。该研究组用浓的悬浮有陶瓷颗粒的水研究此现象,当水冰冻时,就会将陶瓷颗粒推到冰片层之间。生成的陶瓷层厚度取决于冰冻的速度,为 1 ~ 200 μm。

将冰用冰冻-干燥法除去,留下与冰片形状一样带有孔洞的陶瓷骨架,将骨架烧结成稳定的结构。最后,骨架中的孔洞用另一种化合物如环氧树脂或铝合

金填充得到像珍珠母层的、紧密的复合材料。用此方法制得的材料与传统的陶瓷相比具有“显著提高的机械性能”，此技术也能用于制备其他材料，如该研究组用以制造一种骨骼替代物，其强度比现用的植入材料高4倍。

C&EN, 2006, 84(5): 8

合成醛的金-钯催化剂

英国卡迪夫大学(Cardiff University)化学教授 Grhham J. Hutchings 领导的小组开发出一种负载于二氧化钛上的，由金-钯(Au-Pd)合金纳米晶体所组成的催化剂，该双金属催化剂明显地加快了在低温、无溶剂条件下用氧将醇(主要是伯醇)氧化成醛的反应速度，且选择性很高。

在精细化学品合成中用氧代替有毒的氧供体(如铬酸盐、高锰酸盐)将醇氧化成醛是很重要的，但迄今为这个绿色工艺研究的、用以氧化伯醇的催化剂活性不佳。该研究组开发的催化剂活性比先前最好的催化剂高25倍。例如，以Au-Pd/TiO₂作为催化剂于80℃下用氧氧化苄醇时的活性很高，苯甲醛的选择性大于96%；催化剂的转换频率也很高，达27万次/h。

用扫描透射电镜结合X射线光电子能谱的研究表明，Au-Pd纳米晶体是由富金的核和富钯的壳构成的。研究人员认为金对钯起电子助催化作用，而活性催化剂的表面显然富集在钯上。当用空气代替O₂作为氧化剂时，转换频率是相同的。研究表明，在工业中也可以用空气将伯醇氧化成醛。

C&EN, 2006, 84(4): 7

高温下固态碳具有超塑性

虽然单壁碳纳米管(SWNT)已被发现了20年，但是它的非凡性能仍然使科学家们感到惊奇。根据最新的报告，碳纳米管于高温下变得非常柔软，能拉伸到其原长的3倍，其断裂前的直径变窄到只有原先的1/15。

单壁碳纳米管由于C-C键的结构网比较坚固，所以室温下是相当结实的固体。理论上在常温下能拉伸约20%，但实验中只能将此细管拉伸6%。

美国波士顿学院(Boston College)物理教授Huang等惊奇地发现，当将单壁

碳纳米管施加电流时能将它拉伸至原长的3倍。例如有一种碳纳米管能从24 nm拉长到91 nm，其直径从12 nm缩小到0.8 nm。

研究人员认为，新发现的碳纳米管的超塑性是由于单壁碳纳米管通了电，温度达到约2 000℃的高温所造成的。由于在极高的温度下单壁碳纳米管变得柔软，因此Huang认为，单壁碳纳米管可用于高温下使用的陶瓷和纳米复合材料的增强材料。

Huang说，此发现将促使他们更加深入地研究高温下单壁碳纳米管的性能，因为高温下单壁碳纳米管的性能完全是尚未开发的领域。

C&EN, 2006, 84(4): 10

新型高耐热性硅酮树脂的开发

日本旭电化工业(旭電化工業)公司开发并销售了以特殊的聚硅氧烷(Si-O-Si)为主成分的新型硅酮树脂。由于其透湿性低，耐热性和光透明性优良，故预期可用于低介电常数(Low-K)材料、层间绝缘膜材料、钝化膜、耐热绝缘涂料等的电子部件以及光学部件中。

该产品包括热固化型(Fx-T系列)和光固化型(Fx-V系列)2种类型。热固化型树脂通过旋涂或喷涂并加热，可形成膜厚0.1~10 μm、平坦性良好的硬膜(表面硬度2H)，耐热温度高达500℃以上，质量减少5%，可见光透过率在99%以上。固化膜可密接于硅片等各种基片和金属表面，即使加热到300℃也不会产生裂纹或者剥落，蒸汽透过性为20 g/(m²·d)，是一般硅酮树脂膜的1/5。固化后和加工过程中所挥发的气体量非常低，仅在0.1%以下(300℃加热1 h)。由于介电常数仅为2.8，所以也可作为半导体领域所使用的涂敷型低介电常数绝缘材料使用。除此之外，该新型树脂也可用于软性显示器(flexible display)等的薄膜绝缘涂敷材料。

光固化型树脂通过在常温下照射紫外线，固化形成平坦的涂膜。可对膜进行加工，也可采用光刻蚀技术进行图形加工。薄膜具有柔软性，功能性强度优良，光透明性高，耐热性优良，即使在250℃下对其进行焊锡耐热试验，其特性也不发生变化。该新型树脂由于可制备成折射率不同的材料，所以能应用于光

导波路材料、膜光导波路中，此外，预计还可用在绝缘透明涂敷剂和光学用粘合剂中等。化学工業時報(日), 2006(2586): 2

NH系列阻燃级别的芳香族 尼龙树脂的开发

日本デュポン公司通过使用新型高耐热性有机磷阻燃剂，开发了芳香族尼龙树脂“デュポン・ザイテルHTN”的无卤阻燃级别“NH系列”，代替以往的溴化聚苯乙烯阻燃剂，实现了阻燃剂的无卤化。此外，该公司通过结合其特有的配方技术，提高了阻燃剂的阻燃性和流动性能。

30%玻璃纤维增强的芳香族尼龙树脂是表面安装技术(SMT)中的连接器、开关所使用的标准材料，这种增强的芳香族尼龙树脂还具备均衡沉积气体和烧瘤、焊接强度、流动性能、韧性、电气特性、密度等方面的良好性能。在电气、电子部件产业界，由于面向2006年有害物质使用法规的无铅化和无卤化进展的加速，预计无卤阻燃剂在SMT用连接器和开关用途中的需求量将扩大，所以自2005年12月起，该公司以日本和全世界为对象，开始销售这种NH系列芳香族尼龙树脂。

另外，芳香族尼龙树脂在世界市场上的需求正以2位数的增长率增长，是需求增长率最高的工程塑料之一，其中，聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂是众人所知的尼龙的一种。PPA即使在高温、高湿条件下，暴露于化学药品中仍可保持优良的强度、硬度、耐久性和尺寸稳定性，具有作为金属及热固化树脂的代替材料及开拓新领域的可能性。

化学工業時報(日), 2006(2586): 3

耐热、快速固化、透明的粘合片材

日本东丽(東レ)公司开发了一种高功能的粘合片材“TSA”系列，并于2006年1月起开始销售。这种片材是面向半导体和电子部件用途开发的，其纯度高，长期耐热性、快速固化性和无色透明性均优良。

该公司至今仍在研究TSA系列高性能粘合片材。传统产品主要用于由粘接输出功率高、速度快所导致的大量放热的半导体容器的金属放热板和电路基板，但是如果在150℃左右的高温下使用约500 h时，则传统的粘合剂会劣化

产生裂纹,因而需解决的问题是在大量放热的电源设备、车载用途的电子部件中提高产品长期使用的耐热性。东丽公司在开发粘合片材新产品时采用了如下技术:以长期耐热性优良的特殊热增塑性树脂和以环氧树脂为主体的热固化性树脂进行聚合的技术,实现了超过 175℃、500 h 的长期耐热性。

传统的产品在粘接后,必须在 150℃ 下热处理 30~60 min。该公司在快速固化型产品生产,为了缩短粘合片材的固化时间,导入了新型固化系统;同时为了保留传统的环氧树脂粘合剂的性能,还进行了组成成分的优化。经上述处理后无需再进行热处理,便可使 180℃ 下的 1 min 热压接加工成为可能。以往的环氧树脂粘合剂在高温下时间一长就变黄,但是新开发的高透明粘合剂是活用了环氧粘合剂的技术,通过组合高透明性热增塑性树脂和高相容性热固化树脂而得到的,透明度特性优良。于 125℃ 下放置 500 h 后,全光线透过率仍有 90%。超高纯度型产品中,其氯化物提取离子质量分数约为传统产品的 1/10,为 0.001% 左右,因而能大幅改善绝缘可信性,标准产品的厚度为 20~100 μm。 化学工業時報(日),2006(2586):4

世界最高效率的蓝色有机电致发光元件

日本三菱化学(三菱化学)公司及其 100% 子公司三菱化学技术研究中心(MCRC)最近采用一种蓝色有机电致发光(EL)用涂敷型发光材料,开发了一种世界上效率最高的元件。

有机 EL 显示器是下一代显示器之一,由于一通电就会自行发光,所以不需要像液晶显示器那样的背景光,其视角宽,图像显示的时间也比液晶显示器的快,仅为液晶显示器响应时间的 1/1 000。此次开发的有机 EL 元件使用了蓝色涂敷型磷光主材料,通过采用空穴阻止材料和空穴注入材料优化元件设计,实现了辉度 100 cd/m²、电流效率 30 cd/A(外部量子效率 13%),是以往蓝色涂敷型有机 EL 显示器效率的 2 倍以上。MCRC 正在推进以磷光发光层(可根据涂敷工序形成)为中心的周边材料的开发,它是适用于制造薄型大画面显示器的有机 EL 材料。与现在主流的荧光材

料比,磷光材料理论发光效率高、耗电低。此外,涂敷工序与真空蒸镀工序相比,制造设备简便,材料利用率高,所以适合于有机 EL 显示板的大型化。三菱化学公司除要改进此次开发的蓝色有机 EL 用涂敷材料,延长其寿命外,还预期在 2007 年末将其实用化。

化学工業時報(日),2006(2587):6

利用二氧化碳的原油 3 次回收法

日本三菱重工(三菱重工業)公司和荷兰皇家壳牌集团(ロイヤル・ダッチ・シェルグループ)的探矿生产负责企业 Shell EP International 公司以原油多次开采(EOR)为目标,就在中东地区共同研发、推进 CO₂ 回收、分离的项目而结成战略合作伙伴关系。

该项目以 CO₂-EOR 的实施为目标,具体如下:灵活应用三菱重工公司的排烟脱碳技术,首先从电厂或工厂排放的燃烧废气中分离回收 CO₂,然后运输到附近的油田,注入到油层,从而实现原油的高效开采。原油开采的方法有:利用油层本身的压力进行开采的方法(1 次开采法),以及通过注入水或气体来维持油层压力的方法(2 次开采法),但即使利用 2 次开采法,通常也会有 60%~70% 的原油不能被开采。CO₂-EOR 方法是可以 2 次开采的基础上进一步开采原油的 3 次开采法,CO₂ 和原油在油层内超临界压力下形成自由混合的状态,从而提高了原油的开采率。

三菱重工公司的 CO₂ 回收技术是与日本关西电力(関西電力)公司共同开发的,用吸收液将废气中的 CO₂ 分离并回收,具有能源消耗量低、吸收液容易回收等优点。该技术除了已经在日本国内商业运转外,还被应用于马来西亚的尿素化肥厂的尿素增产项目中。此外,应用此技术的印度一家尿素化肥厂的 2 个项目即将投产。此外,CO₂-EOR 使用的 CO₂ 最终将滞留于地下油层之下,不仅可以增加石油的可开采量,而且对地球温室效应的防止也有非常大的作用。

化学工業時報(日),2006(2587):6

高强度和高导电率并存的铜合金

日本物质与材料研究机构(物質・材料研究機構)的超铁钢研究中心金相组的坂井义和主干研究员开发了一种铜合

金,通过添加低浓度的银离子,该铜合金的强度与铜-铍合金相当,为 1 200 MPa,但其导电率却是后者的 3.5 倍。该铜合金强度的增强是通过使用了热处理工序而实现的,因此有望解决强度和导电率成反比例的难题。该铜合金有望用作电线、电缆和自动机器驱动用电缆、超导电线的加强材料等制品的导体材料,从而实现机器的小型化、轻量化、薄型化。

该铜合金的合成方法如下:首先,加入以往的 1/10 即 2% 的银,然后加入其余组分熔制铜合金的锭。溶体化处理后,进行水淬火、表面研磨后进行冷加工。在该冷加工的中途,在真空气氛或惰性气体中,在 400~550℃ 下施以热处理。仅施加 1 次热处理,强度将伴随其后的冷加工度的上升而急剧上升。

工業材料(日),2006,54(2):12

没有有机溶剂稳定分散的水溶性银纳米粒子

日本大阪市立工业研究所(大阪市立工業研究所)无机功能材料研究室的研究人员用水溶性有机保护层覆盖银纳米粒子,开发了一种能稳定分散于水和醇中的水溶性纳米粒子。由于该方法简便,仅需加热材料与水或醇,赋予银纳米粒子水溶性的材料也便宜,所以实用性强。所开发的水溶性银纳米粒子可用于油墨和导电钎焊焊剂材料。此外,由于不使用有机溶剂,所以预期其还可用于生物领域的测定等。

此次开发的技术是将各种水溶性羧酸、水溶性胺、银粒子和水或醇加热处理,其中银纳米粒子的粒径为 3~4 nm。该水溶性银纳米粒子具有银纳米粒子特有的光的吸收,银纳米粒子在粉末状态的金属中质量分数可达 80%。此外,水溶性有机保护层与银纳米粒子在约 180℃ 下开始熔合,如果超过 400℃,则有机保护层消失。在水溶性羧酸胆酸和乙醇胺的组合中,约有质量分数为 15% 的银溶于乙醇,随着时间的延长则发生沉淀,银纳米粒子溶解质量分数减少到 5% 左右。如果使用其他水溶性胺为保护层制作水溶性银纳米粒子,则当提高相对于水的溶解度时,约有质量分数为 10% 的银纳米粒子溶解,但是随时间的延长也发生沉淀,也会使银纳米粒子溶解质量分数减少到 5% 左右。但是不论

哪种情况,如果有5%左右的银纳米粒子溶解,就可长期保存。

工業材料(日),2006,54(2):12

不使用打印机可刻印高精度盘标图案的专用有机色素

日本富士胶卷(富士写真)公司开发并销售一种用于刻录数据的16X最高刻录速度的DVD-R,它采用一种划时代的新技术“label flash”,该新技术不必使用打印机就可在盘片表面以高解析度、高对比度刻印有透明感的盘标。

由于家用计算机上的驱动器大致实现了标准安装,所以刻录型DVD市场迎来了正式的普及期,在将各种内容刻录到DVD之际,将标题等写入到盘标一面,这样的市场需求正在提高。但实际上为了进行盘标一面的印刷,喷墨打印机是必要的。因此,该公司开发了一种新技术,它不使用打印机,就能以高解析度、高对比度实现有透明感、高品质感的图案刻印。

此次开发销售的“label flash”技术所对应的、用于刻录数据的16X最高刻录速度DVD-R在盘标一面采用了新开发的专用有机色素“オキシライフ”。在极短时间内用激光照射该色素,刻录数据,即使以16倍速刻录时,也能将热干涉所引起的刻录/读取错误抑制到极限,所以能实现高感度、高精度的刻录。

工業材料(日),2006,54(2):13

石油加氢催化剂

丹麦Haldor Tops公司推出2种以其专利的BRIM技术为基础的新型加氢催化剂:TK-575 BRIM及TK-605 BRIM催化剂。这2种催化剂都是镍-钼型的,都适合用在位于所谓催化剂底部平面的边上和Ⅱ型活性点(催化剂的边缘)直接脱硫。

TK-575 BRIM催化剂适用于超低硫柴油(ULSD)的高压(4.5 MPa或更高)加氢,这是专门为脱除具有位阻效应的二苯噻吩等有机硫化物开发的,可使这类位阻效应化合物的加氢脱硫反应更加容易。与前一代镍-钼催化剂相比,TK-575 BRIM催化剂的活性提高40%(相当于7℃)。

TK-605 BRIM催化剂适用于加氢裂解反应,适合脱除很难脱除的含氮化合物,如吡啶。为脱除这类化合物,用增加活性点数目和提高各个活性点活性的方法使TK-605 BRIM催化剂的活性比上一代催化剂的活性高25%(相当于5℃)。

Chemical Engineering, 2006,113(2):15

可提高纸张质量并减轻质量的添加剂

芬兰技术研究中心(VTT)开发出一一种用淀粉制备纸张添加剂的工艺,这种添加剂可用于制造能够完全回收的高质量纸张,可用在普通的造纸工艺中作为填料替代无机物(如陶土、滑石粉、碳酸盐)和石油基粘合剂。普通的纸由于现在所使用的填料、粘合剂与涂料而很难回收。该研究中心的科学家称,中间试验表明,使用该淀粉添加剂(即使部分替代普通的无机填料)能增强纸张的表面强度,使纸张容易印刷,还能提高纸张的色密度;纸的质量还可以减轻20%~30%,从而能降低运输费用。

VTT工艺的关键是能生产粒径分布很窄的、高度多孔的球形乙酸淀粉微粒(直径小于500 nm)。虽然其他淀粉也能用作原料,但因土豆淀粉比较白,所以用的原料是土豆淀粉。首先,将乙酸淀粉于40℃下溶解在乙醇与丙酮的水溶液中进行化学分解,然后将溶液与含有表面活性剂(防止凝聚)的热水(60℃)相混合生成乳状分散液。然后蒸发掉有机溶剂,加入硫酸钠溶液使乙酸化合物沉淀,将微粒进行离心分离和洗涤。

该研究中心正在开发用喷雾干燥法连续生产填料的工艺,其中试装置能够一次生产数十千克的产品,现正在考虑此工艺的商业化问题,预计以淀粉为原料的添加剂价格不比有机填料的价格高,但是比无机填料如陶土等的价格要高。 Chemical Engineering, 2006,113(2):18

对苯二醛直接合成路线

韩国LG化学公司开发成功一条直接氧化生产对苯二醛(TPAL)的工艺路线,对苯二醛是染料、医药、特种聚合物和其他精细化学品的主要中间体。由于反应只有一步而且不用氯,所以与通常

的方法相比此路线更为经济和绿色。目前对苯二醛的生产用的是两步法:先是将对二甲苯的甲基用氯气和紫外线进行光氯化,之后氯化产物催化水解成对苯二醛。此工艺会产生副产盐酸,且生产成本高,导致目前对苯二醛的市场比较小。

新工艺中,对二甲苯用空气在专有的催化剂(金属氧化物混合物)上于500~600℃、常压下进行选择氧化,反应是在壳-管结构的多管式固定床反应器中完成的。在实验室试验中,对二甲苯转化成对苯二醛的单程转化率为70%~78%,对苯二醛摩尔选择性为70%~80%。

由于工艺过程的简化,该公司估计用新工艺生产对苯二醛的成本可显著降低。用间二甲苯选择氧化也可生产类似的醛,因此,该公司预测对苯二醛及其他醛的市场将会增长。该公司拟转让此技术的专利,寻找合作伙伴开发对苯二醛的新用途。

Chemical Engineering, 2006,113(2):20

一步法合成苯酚的新工艺

日本Daicel化学工业公司与Kansai大学应用化学教授合作开发成功从苯与一氧化碳制取苯酚的一步法新工艺。该公司称,其他的用苯、氢及氧在钨-膜反应器中直接合成苯酚的反应收率很低(低于15%)。

一般,制取苯酚需要3步反应:先是苯与丙烯生成异丙苯;然后异丙苯氧化成过氧化异丙苯;最后,过氧化异丙苯分解成苯酚和副产丙酮。新工艺中,在有空气存在下(分压 $5 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ Pa)用一氧化碳(分压 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ Pa)将苯还原直接合成苯酚,反应是在乙酸水溶液中于约90℃下用杂多酸(如钼钒磷酸)作为催化剂进行的。实验室试验中,生成苯酚的单程转化率为25%~30%,选择性为90%。催化剂在更换前能重复使用5次以上。

该公司称,新工艺能显著降低苯酚的生产成本,且不生成任何副产物;此工艺稍加改进也能用有取代基的苯生产其他酚类化合物。该公司计划与生产大吨位苯酚的公司合作将此工艺工业化。

Chemical Engineering, 2006,113(2):18