

内酰胺过程中,据悉在反应时间很短的情况下,其转化率和选择性都达到99%。与现有工艺相比,不需要使用发烟硫酸作催化剂,环境友好<sup>[13]</sup>。

日本东北大学多久物质科学研究所和日本制铁化学公司,首次开发成功以超临界CO<sub>2</sub>(大约30和超过8MPa)作抽提分离溶剂的低温己内酰胺合成新工艺,该工艺采用一种新开发的离子液体催化剂,一种N-甲基咪唑盐,可使反应在接近室温(约50℃)下进行,不副产硫酸铵,也不采用有机溶剂,该工艺为一种绿色化学工艺。目前东北大学和日本制铁化学公司正在继续开发高反应性离子液体催化剂,并在优化反应和分离设备,提高该工艺的总体经济性,以推向工业化。

日本先进工业科学技术研究院(AIST)超临界流体研究中心,开发了从苯酚制取KA油(环己醇和环己酮混合物)的新工艺。KA油通常由环己烷液相空气氧化或由苯酚气相环加氢制备。因一次通过转化率高,基于N-羟基酞酰亚胺(MHPI)氧化催化剂的合成新路线,需要建设大型装置以降低生产费用。而气相法工艺因生成焦炭使催化剂寿命缩短。在AIST工艺中,苯酚与氢在超临界CO<sub>2</sub>(约55℃和大于8MPa)条件下采用碳化煤为载体的铑催化剂进行反应,一次转化率接近90%,环己酮选择性约34%,环己醇选择性约65%。因为过程操作在低温下(替代典型方法的130~189℃),故耗能少,催化剂寿命也较长,产品也易从CO<sub>2</sub>中分离出来。目前,该所正在进一步提高环己酮选择性和研究将工艺推向工业化的可行性。

## 5 回顾和展望

己内酰胺2004年全球消费量达400万t/a,预计2015年将达到500万t左右,我国约占全球消费总量的20%左右。己内酰胺的无硫铵或少硫铵、低成本、高效益以及无污染的绿色工艺研究业已获得许多成果。据悉,建设1座世界级己内酰胺工厂,大约

要投资5亿美元。因此,更新传统工艺、改造现有工艺装置、降低成本、消除环境污染、提高产品质量和生产效率、抓紧规模性工业化产业建设显得非常重要也迫在眉睫。

## 参考文献

- [1] 朱明乔. 己内酰胺生产绿色化[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(2): 38-41.
- [2] Schuchardt U, Cardoso D. Cyclohexane Oxidation Continues to be a Challenge[J]. Applied Catalysis A, General, 2001, 211:1-17.
- [3] 程立泉, 付送保, 刘郁东. 丁二烯/合成气路线制己内酰胺的技术进展[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(4): 37-39.
- [4] 闵恩泽, 谢文华. 2003年石油化工绿色化学的进展[J]. 石油化工, 2004, 33(7): 597-602.
- [5] 付送保, 朱泽华, 吴巍. 苯法生产己内酰胺新技术[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(2): 35-38.
- [6] 王洪波, 付送保, 吴巍. 环己酮肟化新工艺与HPO工艺技术及经济对比分析[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(3): 40-42.
- [7] 石化. 己内酰胺生产新工艺与传统工艺经济比较[J]. 化工技术经济, 1998, 16(2): 10-12.
- [8] 钱伯章. 己内酰胺技术进展[J]. 化工中间体导刊, 2005, (19/20): 13-18.
- [9] 彭琳. 己内酰胺新工艺工业化[J]. 国外石油化工快报, 2002, 109(6): 6.
- [10] 蒋云峰, 邓蜀平, 董桂燕. 己内酰胺生产技术与市场前景[J]. 合成纤维工业, 1999, 22(6): 36-38.
- [11] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族[J]. 化学进展, 2003, 15(6): 471-476.
- [12] 邹汉波, 董新法, 林维明. 离子液体及其在绿色有机合成中的应用[J]. 化学世界, 2005, 45(2): 107-110, 98.
- [13] 王镇堃. 迎接21世纪超临界流体新技术的产业革命[J]. 化工进展, 2001, (3): 21-22.

## 合成气制低碳混合醇备受关注

低碳合成醇(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>醇混合物)辛烷值高,与汽油有良好的掺混性能,可替代MTBE作为汽油添加剂和清洁燃料。近年来该领域的主要进展是:

1、气相合成中采用两元催化床反应器,在第一反应器以低温合成甲醇,第二反应器以高温合成异丁醇等混合醇,催化剂分别为Cs/Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

和Cs/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2、采用淤浆床反应器,有效撤除反应热,提高CO的转化率;

3、在反应物流中注入乙醇等低碳醇,以提高异丁醇等长碳链醇的收率。