

# 聚酰胺生产新技术

## ——苯不完全加氢制环己烯的开发研究

叶代啟 庞先桑 黄仲涛

(华南理工大学化学工程系, 广州, 510641)

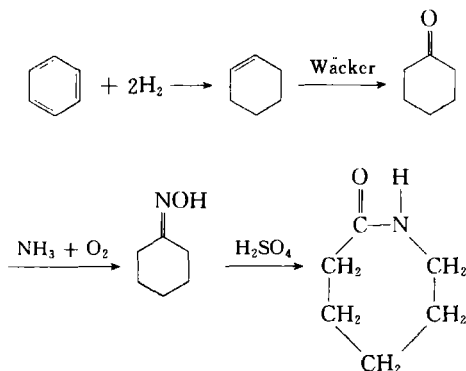
**摘要** 本文介绍并评述了由苯不完全加氢制环己烯这一聚酰胺生产的全新技术路线。通过与现存的工艺进行对比分析, 阐述了它在工业生产上的巨大应用前景。对其关键步骤苯不完全加氢生成环己烯, 从反应工艺、催化剂制备、反应机理及环己烯的分离与应用等几个方面, 综述了其历史、现状和未来发展趋势。

**关键词** 苯, 不完全加氢, 钨催化剂, 环己烯, 聚酰胺

### 1 前言

随着合成纤维和橡胶工业的发展, 对尼龙-66 和尼龙-6 的需求量日益增加。目前, 工业上前者是通过己二酸和己二胺, 后者则是通过己内酰胺的工艺路线进行生产, 两者采用的生产工艺路线虽有不同, 但苯加氢生成环己烷及环己烷氧化生成环己醇及环己酮混合物却是完全相同的。尼龙-66 的生产是将混合物进一步由硝酸氧化制己二酸以及己二酸氧化加氢制己二胺。尼龙-6 的生产则是将混合物在一定的条件下, 使其中含有的环己醇脱氢转化为环己酮, 环己酮再与羟胺硫酸盐或羟胺磷酸盐(HPO)作用, 生成环己酮肟, 最后在浓硫酸作用下, 经贝克曼重排反应转变为己内酰胺。可以看出, 这种生产工艺存在着流程长、步骤多、收率低及能耗大的缺点, 特别是环己烷氧化过程, 只能在很低的转化率下操作, 这是由该过程的反应特性所决定的, 过高的转化率对产品的收率和质量都不利, 其单程收率仅有 5% 左右, 大大影响了整个生产过程效率的提高。80 年代以来, 国外对己二胺及己内酰胺的生产提出了新的工艺, 即采用苯不完全加氢使其不生成环己烷, 而在苯环上保留一个双键生成环己烯的方法, 环己烯水合即可得到环己醇, 这样就避开了环己烷氧

化的步骤, 使尼龙-66 和尼龙-6 的生产效率得到提高。在获得环己烯的基础上, 对于己内酰胺的生产也提出一条全新的工艺路线, 过程为先由苯部分加氢生成环己烯, 环己烯经过 Wacker 法氧化可以直接制成环己酮<sup>[1]</sup>, 而环己酮经氨氧化即可得到环己酮肟, 后者在浓硫酸存在下再经重排即可得到己内酰胺, 反应如下:



**叶代啟** 讲师。1965 年 2 月出生。1984 年毕业于华南理工大学并同时考取该校研究生, 从师于博士导师黄仲涛教授。1990 年毕业并获得博士学位。其中 1988~1990 年作为访问学者在日本名古屋大学从事科研工作。现在国内外学术刊物上发表论文 10 多篇。目前主要从事有机化工、工业催化剂的研究开发工作。

这样,使己内酰胺的生产不仅效率得到提高,而且生产步骤也得到了简化,对于减少单耗、降低能耗、控制环境污染有明显的经济和社会效益。

由上看到,该过程得以实现关键步骤是苯部分加氢制环己烯开发成功。还应指出,环己烯除了做为生产己二胺及己内酰胺的中间产物外,它还是合成许多有机化工及精细化工产品原料。因此,研究苯部分加氢是有意义的。

常规的苯加氢工艺是得到环己烷而非环己烯,因为从苯到环己烯反应的自由能变化( $\Delta G^{\circ}_{298}$ )只有 $-23 \text{ kJ/mol}$ ,大大小于从苯到环己烷反应的自由能改变( $\Delta G^{\circ}_{298} = -98 \text{ kJ/mol}$ ),所以反应的总趋势是生成环己烷。近年来,寻找合适催化剂和反应条件以获得环己烯的工作一直很受重视,业已获得突破性进展,开始在工业装置上实施应用。下面从反应工艺、催化剂制备、反应机理及环己烯的分离与应用等方面进行综述。

## 2 历史的回顾

早在1934年 Truffault<sup>[2]</sup>就建议环己烯是苯在Ni催化剂上加氢的中间产物,选择合适的催化剂和反应条件就可使苯不完全加氢生成环己烯,但限于当时的条件和对催化过程的认识,这还只是一个设想罢了。一直到了1957年,Anderson<sup>[3]</sup>才检测到苯加氢产物中有环己烯的存在,其所用的催化剂为Ni膜,反应是在较低的温度(318 K)和压力(苯分压917 Pa、氢分压2752 Pa)下进行的,生成环己烯的选择性为19%,其生成量很少。1963年Hartog等报道<sup>[4]</sup>,在钨黑催化剂上液相苯不完全加氢可获得0.18%的环己烯收率。1965年Stamicarbon<sup>[5]</sup>在其专利中声称,在液相苯加氢中加入5%~50%的脂肪醇可使环己烯的收率增加到2.2%。1968年Hartog再次报道<sup>[6]</sup>,使用钨催化剂并加入C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>醇作为反应改性剂,可由苯或甲苯部分加氢制取环己烯或甲基环己烯。诚然,这一反应的研究工作到了60年代末期,其转化率仍不高,但相对传统的苯加氢工艺中,只有痕量环己烯

产物的情况有了很大的进步。此后,苯不完全加氢制环己烯备受各国重视,成为各大公司、科研机构、大学等催化研究的热门课题,并不断有专利和公开文献发表。1972年Drinkard<sup>[7]</sup>(属杜邦公司)在其专利中声称,用钨作催化剂并选用具有一定极性的溶剂,可使环己烯的收率达32%。近年的专利报道,反应的转化率为50%~80%,环己烯的收率则达35%~40%,已显示出良好的工业应用前景。据“石油化学新报”报道<sup>[8]</sup>,日本Asahi Chemical Ind.(旭化成)定于1990年建成一套尼龙-66的生产装置,工艺路线采用苯→环己烯→环己醇→己二酸→己二胺来生产。该公司已在水岛制造所建成6万t/年装置,并于1990年8月开始商业运转。现国内从事这方面的开发研究工作甚少,只有少数单位和岳阳巴陵石化总公司研究院及华南理工大学化学工程系在中国石化总公司聚酰胺开发中心资助下开展了一些工作。

## 3 反应工艺

从目前已有的报道和文献来看,苯不完全加氢制环己烯主要有3种方法,即液相法、气相法和络合反应法。

液相法是指苯以液相参与反应,反应体系是水相、有机液相、催化剂固相、氢气气相4相共存,需受强力高速搅拌以使这4相充分接触,才可使反应顺利进行。同时,氢气要有较高的压力,一般控制在5.0~8.0 MPa,而反应温度则为364~485 K,液相法其环己烯收率可达较高水平,前述日本工业化的报道就是采用液相法。液相法由于采用高速搅拌,如连续操作反应器是一个全返混型(CSTR),转化率必定较低,从目前报道来看,间歇反应苯的转化率为50%~60%,环己烯的选择性为80%左右,剩余的20%实质上只是环己烷。工业生产上为提高反应效率应采用两级串联的CSTR。

气相法是指苯以气相形式参与反应,亦即一般的气固多相催化反应,由于苯非常容易加氢成环己烷,所以此法要求反应停留时间极短,

空速极大,使环己烯一旦生成立即从催化剂表面脱附,这样虽使生成环己烯的选择性较高,但由于接触时间短,苯的转化率不高,固而生成环己烯的得率也不高。但气相法连续操作适用于大工业生产方式,目前气相法的研究仍有大量文献报道。

络合反应法<sup>[9]</sup>是以金属络合物为催化剂,将苯高选择性地还原成环己烯,但因其过程复杂,步聚繁多,在工业上难以实现。络合法的高选择性(几乎 100%)是其最主要的特点和优势,络合法的某些基本原理和概念,对于提高液相法和气相法的环己烯收率,具有很好的借鉴意义。

上述 3 种方法中,目前以液相法开发较成功,其最大特点是能在较高的转化率下仍可获得较高的选择性。而气相法由于转化率和选择性之间存在着矛盾,转化率增加选择性下降,反之转化率下降选择性才能增加,目前气相法虽离工业化尚远,但气相法的研究仍十分活跃,它不仅适用于大工业生产,而且又不需加压,因此能耗低,催化剂的使用过程也较简单。而液相法除要采用两级串联的 CSTR 外,产品的后续分离过程也较麻烦,操作复杂、费时费力、能耗也高。从目前情况来看,这两种方法都各有优缺点。至于络合反应法,前已述及由于步聚多、过程复杂,目前尚不具备大规模工业化生产的竞争力。从最近文献报道来看,环己烯的收率,液相法为 35%~40%;气相法为 10%左右;而络合反应法则在 90%以上。关于催化剂体系,液相法主要采用附载型的钌催化剂或超细微的金属钌;气相法主要采用附载铑催化剂;而络合反应法则采用铂、钨、铱等。下面主要讨论液相法和气相法。

液相法除催化剂自身的特性外,其反应的工艺条件对转化率及收率影响很大,如水的加入量、反应的温度和压力、搅拌速率、添加剂的种类和含量、催化剂的用量等。液相法中水的加入不可缺少,因为水可覆盖催化剂表面的某些基团和活性位,使已转化为环己烯的分子尽快

从催化剂表面脱附下来,保护其不再继续加氢而生成环己烷,但水的加入量有一最适范围,因其加入过多并无太大作用,反而影响生产效率。例如,日本国立化学技术研究所的丹羽等人发现<sup>[10]</sup>,在不添加水的情况下环己烯的收率只有 3.6%,而当加入 5 ml 水(相对于 100 ml 苯)时,可使环己烯的收率提高 1 倍,加入 25 ml 的水后,环己烯的收率提高 6 倍达 25%,再继续增加水的添加量则对收率提高影响不大。表 1 示出了水溶剂添加的效果。作者认为,水具有强烈的吸附在催化剂表面的能力,而反应物及产物分

表 1 水溶剂的添加效果

水 ml	苯 ml	苯转化率 mol%	环己烯收率 mol%
0	160	27.7	3.6
5	160	70.4	5.0
25	160	71.4	24.9
50	160	76.0	26.5
80	160	76.5	29.1
100	160	81.4	29.4
120	160	77.6	29.2
120	120	84.5	28.1
160	120	75.8	29.0
160	100	80.8	27.2

反应条件:催化剂 2%(wt)Ru-0.2%(wt)Cu/SiO<sub>2</sub>

0.2 g; 180 °C; H<sub>2</sub> 7.0 MPa.

子要在催化剂表面上吸附,就需要与水分子竞争,这样就促使表面上生成的环己烯尽快脱附,防止其继续吸附在催化剂表面活性位上。在水-苯-催化剂-氢 4 相体系中,由于使用的是亲水性催化剂,并且有机苯相是在水相之上,因而不管是搅拌前还搅拌中,催化剂表面上总是有一层水膜覆盖着,这样反应物分子苯和氢必须通过水层才能到达催化剂表面。反应后,由于环己烯在水中的溶解度比苯在水中的溶解度小,因而被苯竞争吸附排出催化剂表面,从而提高反应的选择性<sup>[11]</sup>,如图 1 所示。

一定压力下,随温度升高苯在水中的溶解度增加,并远比环己烯及环己烷的溶解度增加

高得多(见图2),同时高温又使水中的氢气溶解度下降,从而有利于环己烯的生成<sup>[11]</sup>。Steen 和

Scholten 等的研究结果也与此相一致<sup>[12]</sup>,说明这种解释是有说服力的。

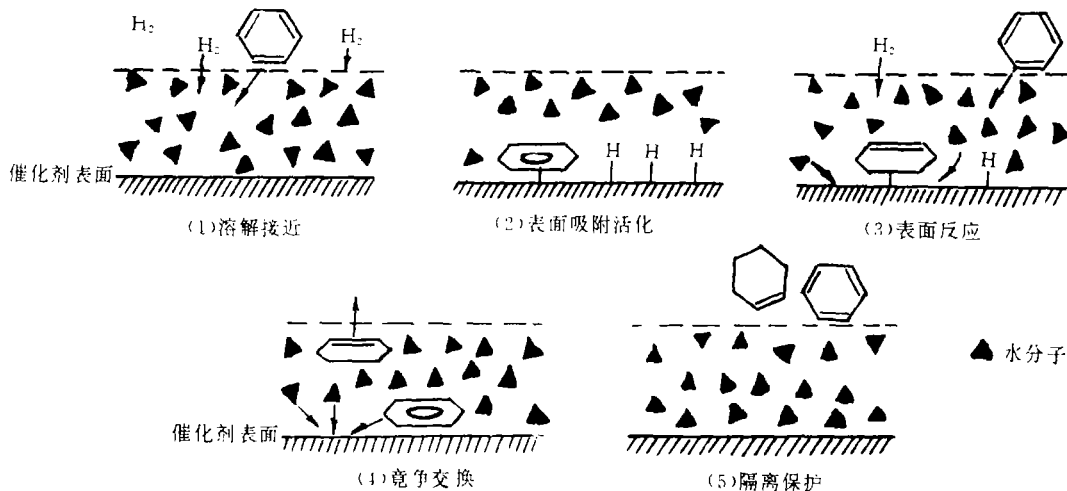


图1 水的作用示意图

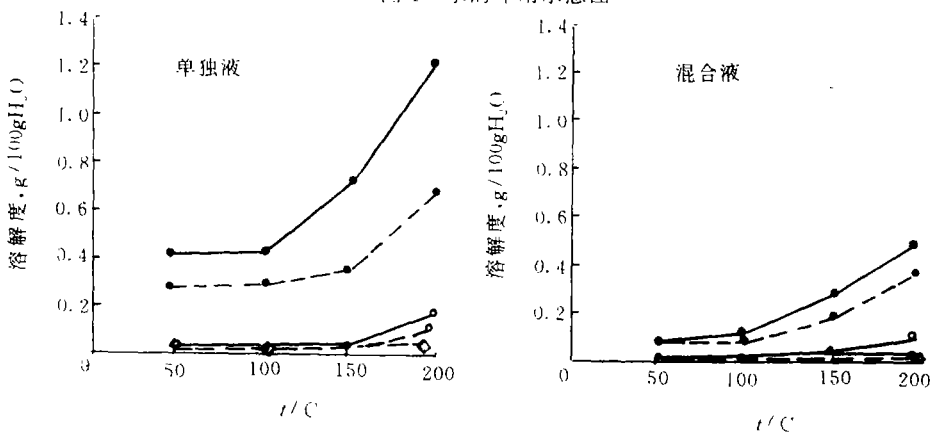


图2 苯、环己烯和环己烷在水中的溶解度

虚线—蒸气压下;实线—7.0 MPa 下  
●—苯;○—环己烯;◇—环己烷

反应压力亦即氢气的压力对反应速率和生成环己烯的选择性也有影响。反应压力的增加有助于反应速率的提高,也有助于环己烯收率的提高。图3示出了氢气压力对苯加氢初始速率的影响。Odenbrand 和 Lundin 等发现<sup>[13]</sup>,在447 K 下当压力从0.9 MPa 增至3.5 MPa 时,环己烯的收率从6.0%增至19.0%。可以认为,由于环己烯的进一步加氢相对于苯加氢来说,对氢压的依赖性要小一些。换言之,即环己烯进一步加氢生成环己烷的速率并未随着氢压

的增加而显著增加,因而压力增加生成环己烯的收率也增加。另外,压力的增加可使苯在水中的溶解度增加,而环己烯、环己烷的溶解度则增加不大(见图2),从而影响到反应的选择性。但是,氢压增加的影响也有一定的限度,氢压增至一定范围后,再进一步增加压力,对环己烯收率的影响减少,同时增加氢压也受到设备的限制。

对于这样一个4相共存复杂反应体系,反应温度的影响是复杂的。一般来说,反应温度增加,苯加氢反应速率增加,即在较短时间内可以

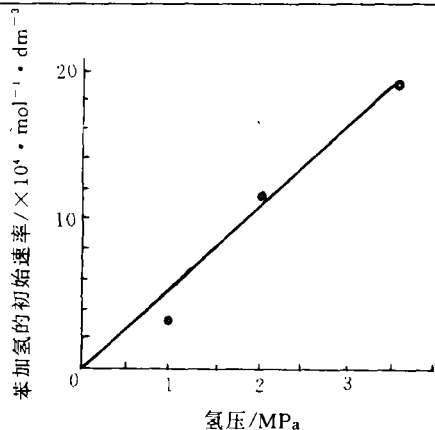


图 3 氢气压力对苯加氢初始速率的影响

获得较高的环己烯。例如, Odenbrand 和 Lundin 等实验证实<sup>[13]</sup>, 在 390 K 时环己烯收率只有 3% (mol), 而在 480 K 时收率可增至 16% (mol)。反应温度对选择性的影响, 对于这样一个既有连串反应又有平行反应的体系, 应有一个最佳的反应温度。但是, 前已述及由于升高温度使氢气在水中的溶解度下降, 而使苯在水中的溶解度上升。此外, 反应温度也对传质过程的速率发生影响。上述这些因素都不同程度地影响到反应的选择性, 由于影响的因素多, 关系又复杂, 最好通过实验确定一个适宜的反应温度。

搅拌速率对反应的影响十分显著, 由于体系内 4 相共存, 传质速率即反应物能否到达催化剂表面, 将是反应能否顺利进行的先决条件。搅拌能使催化剂颗粒分布均匀, 能使有机相以极细的滴珠分散, 从而增加接触面积。同时, 又能使反应生成的环己烯分子在催化剂表面上不至停留时间过长, 还能使氢气以小气泡形式分散等, 所以搅拌是一个很关键的参数。很多研究表明, 高的搅拌速率才能获得高的反应速率和高的环己烯收率。例如, Odenbrand 和 Lundin 等研究表明<sup>[13]</sup>。搅拌速率的提高使苯加氢的初始速率和环己烯的收率均增加(见图 4)。而且, 搅拌速率从 0 r/min 提高到 700 r/min, 反应速率和环己烯收率几乎直线上升, 当超过 700 r/min 后这种影响就减弱, 再提高转速则对反应的初速率和环己烯的收率均影响不大。

催化剂的用量对反应的影响很大。Tsuto

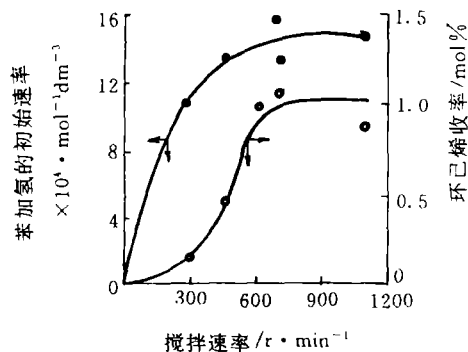


图 4 搅拌速率对反应的影响

等报道<sup>[14]</sup>, 生成环己烯的选择性随着催化剂用量的增加而增加。他认为, 这是由于高用量使单位重量催化剂的反应速率变小。而且, 催化剂的用量增加, 活性中心数目增加, 反应物与催化剂表面接触的机会增加, 从而使环己烯的收率增加。Lundin 等<sup>[13]</sup>的实验结果也证实, 催化剂用量从 0.1 g 提高到 1.0 g, 环己烯的收率从 6.7% 增至 19.1%。高的催化剂用量反应是由传质即扩散速率控制; 而低的催化剂用量反应则由化学反应速率控制。过高的催化剂用量对环己烯收率的提高是无益的, 因生成的环己烯分子不能及时从催化剂表面脱附出来, 而进一步加氢生成环己烷。

在反应体系中加入添加物或称反应改性剂, 可以提高反应的选择性。目前试验的添加物有  $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  等, 不同的改性剂显然对反应的影响不同, 表 2 和表 3 示出了不同的添加物对苯的转

表 2 添加物对生成环己烯的影响

添加物	添加量 g	苯转化率 mol%	环己烯收率 mol%
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	.....	54.6	5.3
	0.5	76.6	21.1
	1.0	77.6	24.0
	5.0	72.7	27.2
	7.0	73.6	25.7
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.0	60.0	14.4
$\text{NaOH}$	2.0	54.0	13.2
$\text{KOH}$	2.0	55.2	12.5

反应条件: 苯 160 ml; 水 100 ml. 催化剂 2.0 g

(购自 Nippon Engelhard)

表3 添加物对生成环己烯的影响

添加物	添加量	苯转化率	环己烯收率
	g	mol%	mol%
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	.....	63.1	27.9
	1.0	68.1	27.6
	5.0	68.4	28.0
CoCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.0	53.6	15.7
	5.0	55.9	16.6
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	1.0	63.1	27.9
	5.0	72.2	28.1
NaOH(或 KOH)	0.5	无反应	.....

反应条件:苯 160 ml;水 100 ml。催化剂为化学混合法制备。化率和环己烯收率的影响。化学技术研究所研究小组认为<sup>[11]</sup>,在添加物中,CoSO<sub>4</sub>的效果较CuSO<sub>4</sub>和KOH、NaOH为优;在钴盐中CoSO<sub>4</sub>又比CoCl<sub>2</sub>和Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的效果要好。并发现,改性剂的加入量对收率的影响类似于水的添加量,在超过一定量后对反应影响不大。但是,Odenbrand等的研究结果却表明<sup>[13]</sup>,太多的添加剂用量会使选择性下降,从而减少了环己烯的收率,其结果如图5所示。

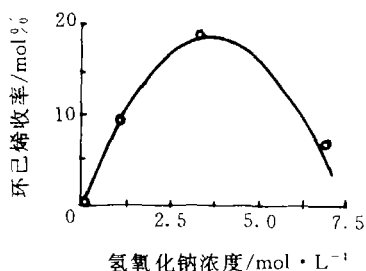


图5 添加剂(NaOH)的用量对环己烯收率的影响

在气相法苯部分加氢制环己烯反应中,空速是影响反应收率的关键因素,采用高的空速减少接触时间,使环己烯一旦生成便立即离开催化剂表面,以免进一步加氢生成环己烷。此外,反应的温度、压力、氢苯比等工艺参数也可影响反应的转化率和收率。很多的研究报道,气相法由于采用高空速,即在低的转化率下才可获得高的选择性,如果空速降低,转化率提高而选择性又不上升,如图6所示。因而气相法一般收率都较低,Galvagno等<sup>[15]</sup>的实验结果,在苯的转化率为1%的情况下可获得80%的选择性;而在转化率为5%时,选择性则只有30%。

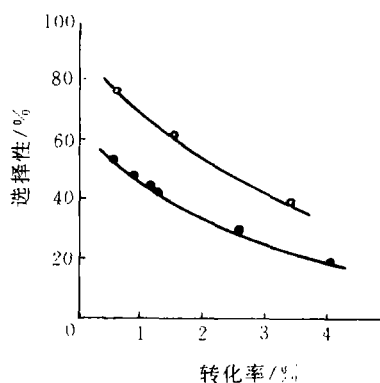


图6 气相法苯加氢生成环己烯转化率与选择性的关系

○—空气预处理;●—氢气预处理

#### 4 反应催化剂

液相法所用的催化剂主要是以钌为活性组分,早期是用钌黑,但由于钌是贵金属价格昂贵,故现都采用附载型的钌催化剂或超细微的金属钌。附载型的钌催化剂以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等氧化物作为载体,催化剂的制备一般可用浸渍法、沉淀法、离子交换法及化学混合法等。在附载型催化剂的制备过程中,还常加入第二或第三组份如:Fe、Co、Ni、Ti等做为助催化剂,以改进催化性能。

催化剂的制备过程,如Johnson采用浸渍法制备<sup>[16]</sup>,是将三氯化钌水溶液加入碳酸钙泥中,于200℃空气中烘干、研磨粉碎,再在200℃氢气中还原即得成品。如要加入助催化剂,可加在三氯化钌溶液中或碳酸钙泥中。沉淀法是将钌离子用碱性溶液如NaOH、KOH等沉淀到载体上,或与载体共沉淀,再经烘干、还原即得。离子交换法是将载体浸泡在含钌的络合溶液中,使络合的钌离子交换到载体表面上即得。化学混合法则是将RuCl<sub>3</sub>用乙二醇溶解,再与金属烷基氧化物混合,在60℃下保持几小时,并不断加水使烷基氧化物水解,溶液逐渐变粘变稠,最后结块,块状物经还原干燥即可得粉末状的催化剂,如要加入助催化剂,同样可在溶液中加入<sup>[17]</sup>。

钨的含量一般为 2.0% 左右,而助催化剂含量一般则为 0.2%。催化剂的颗粒大小常为 20 μm,某些甚至小到 1.0 nm。催化剂的制备方法和条件(如溶液浓度、活性组分含量、助催化剂、处理的方法及条件等),均对催化剂的最终性能有影响。如用化学混合法制备的催化剂,其活性可达较高水平,在反应体系中甚至允许不加入各种反应改性剂,仍有较高的环己烯收率。上述各种催化剂制备过程中,都存在着设备腐蚀的问题,唯有采用化学混合法制备可以避免,这是采用化学混合法制备催化剂的一个优点。

气相法使用的催化剂其活性组分为 Rh、Pt、Ir 等,把它们附载在尼龙载体或其它载体上,可以获得较好的反应选择性。例如,附载在尼龙载体上的制备方法,是将尼龙粉浸在 RhCl<sub>3</sub> 水溶液中,再经烘干、还原而得。也可用上述液相法所提到的催化剂制备方法制备,但气相法对催化剂颗粒的要求远没有液相法那样严格。

液相法催化剂的活性评价一般是在间歇的高压釜中进行;而气相法则可在常压下用管式流动反应器操作。催化剂的表征方面,需要测定催化剂的颗粒定、比表面积、活性组分的含量、活性比表面积、活性组分的分布、表面结构、表面组成等。但目前对这些结构和组成信息的了解还很少,这些因素对催化剂的活性、选择性的影响更是知之甚少,还不能将结构和组成的信息和催化剂的活性、选择性进行关联,用来指导催化剂的制备和筛选。

### 5 反应机理

由于苯加氢制环己烯工作实用性强,在已公开的文献中有关基础理论方面比较全面的研究工作还未见有发表,动力学的研究更未见有报道,对反应机理也只是提出了一些初步的设想,有待深入研究。Van Der Steen 等<sup>[18]</sup>研究了气相法中水、乙二醇、己内酰胺、环己醇等改性剂在钨表面上的吸附,发现己内酰胺强烈地吸附在钨表面上,从而显著地影响苯加氢生成环

己烯的选择性,并提出下面(图7)的基元反应

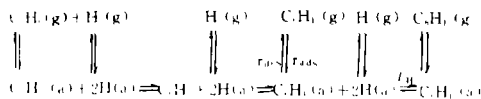


图 7 苯加氢反应的基元反应步骤

步骤。他建议,环己烯 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 是苯加氢的一个中间产物,而环己二烯 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> 则不可能是中间产物,因双烯在催化剂表面吸附太强,来不及脱附就进一步加氢了,实验中还从未有人检测到这一产物。也有人提出了下面这一反应途径<sup>[19]</sup>,即苯可通过连串反应和平行反应生成环己烷(图 8)。这主要是基于实验观察到反应的复杂性而提出的,在这里由苯到环己烷可不经过任何中间产物,也可以先生成环己烯再进一步加氢生成环己烷。

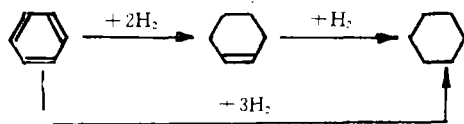


图 8 苯加氢的反应途径

总之,对反应机理和动力学研究方面还需做大量的工作,它将有助于人们对这一反应的特性深入理解,并丰富和发展有机多相催化理论。

### 6 环己烯的分离和应用

存,它们的沸点相差极小,用通常的分离方法难以将它们分开。因此,需采用极性溶剂通过萃取精馏的方法,由于要使用极性溶剂就必须考虑其化学稳定性、对设备的腐蚀性、本身的沸点及对目的抽提物的溶解度等。实验表明,选用二甲基乙酰胺、乙二腈等效果较好。

现已开发出可使苯加氢生成环己烯的选择性高达 80% 的催化剂,应用此催化剂可大量廉价地生产环己烯,环己烯除用作聚酰胺的生产外,还可用在其它领域,如医药、农药中间体、饲料添加剂、聚酯原料及其它精细化工方面。可以预料,它将获得越来越广泛的应用。图 9 示出了日本正在开发利用环己烯的主要领域。



## 机构单位

## 介绍



## 复旦大学高分子科学系(所)成立

在原复旦大学高分子教研室基础上发展起来的“高分子科学系”与“高分子科学研究所”已于日前成立。名誉所长于同隐教授,系主任杨玉良教授,所长江明教授,副主任府寿宽教授、黄骏廉教授。

高分子教研室建于1958年,是上海市最早从事高分子教学与研究的机构,也是全国第一批建立高分子专业的单位之一。

新成立的高分子科学系(所)教学体系完整。除承担本科生教学以外,还是国内首批硕士、博士学位授予点,有配套的学位课和多门选修课。同时,也是国内首批“博士后”流动研究站。

高分子科学系(所)在科研上坚持“基础”与“应用”并重的方针。既承担攀登计划、大基金、重点基金、面上基金、青年基金等等基础研究项目,又承担国家各部委、上海市科委、各企业的众多应用攻关课题。平均每位高级职称的教师承担项目(课题)在两项以上。

(府寿宽)

(上接第133页)

- |   |  |
|---|--|
| 6 Ito Hiroshi, Peckerar, Martin, Pol Victor, et al. SPIE proceedings, Vol. 1463, 1465, 1466, 1991, Sanjose, USA | 9 Miller R V. Chem. Rev, 1989, 6: 1400   |
| 7 Tabata Y, ed. Polymers for Microelectronics, Proceedings of PME'89, Kodansha Ltd, Tokyo, 1990                 | 10 Ito Hiroshi, England W P, Veda Mitsuru. J. of Photopolymer, Sci. & Technol 1990, 3: 219 |
| 8 Willson C G, Bowden M J. ChemTech, 1989, 6: 102   | 11 Hong Xiao Yin Pei Pong Xiang. Proceedings of RadTech Asia'91, Osaka, Japan, 316         |

## Progress and Development Trend of Photolithography and Photoresist

Hong Xiaoyin

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Summary** This Paper reviews the recent progress and development trend of photolithography and photoresist for ULSI, including Chemical amplified Resists, Development-free vapor photolithography, Phase shift method and so on.

**Key words** Photolithography, Photoresist, Photopolymer.

\* 本文的编写得到国家自然科学基金委员会胡汉杰同志和中国化学会方智同志的帮助,谨致谢忱。

(上接第177页)

route, i. e., the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene, the reaction technology, the preparatixene have also been discussed and analysed concerning with its history, present status and future prospect.

**Key words** Benzene, Partial hydrogenation, Ru catalyst, Cyclohexene, Polyamide

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>