

化工研究进展

陈声宗 曹声春 编
梅焕谋 胡艾希

化学工业出版社

第五届全国高校化工工艺学术会论文集

化工研究进展

陈声宗 曹声春 编
梅焕谋 胡艾希

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工研究进展:第五届全国高校化工工艺学术会论文集/ 陈声宗等编.

- 北京:化学工业出版社,1996.9

ISBN 7-5025-1786-3

I. 化… II. 陈… III. 化学工业-研究-进展-学术会议-文集

IV. TQ-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 15729 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 北京光明印刷厂

装 订: 北京光明印刷厂

版 次: 1996 年 9 月第 1 版

印 次: 1996 年 9 月第 1 版印刷

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 59 3/4

字 数: 1500 千字

印 数: 450

定 价: 90 元

前 言

根据 1994 年大连第四届全国高校有机化工学术会议的決定，湖南大学有幸承办第五届全国高校化工工艺学术会议。这次会议定于 1996 年 10 月 29 日至 11 月 2 日在长沙市—张家界市召开。会议将进行学术技术交流和探讨教学改革。本次大会除进行学术报告会外，还将全部录用论文以《化工研究进展》为书名由化学工业出版社出版。在此，我们谨对第五届全国高校化工工艺学术会议的召开和《化工研究进展》的出版表示祝贺，对来自全国高校和各研究单位、厂矿企业的代表、专家和教授们表示热情的欢迎！

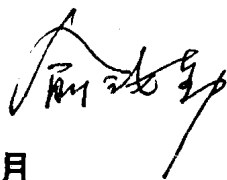
大会收到来自全国 67 所高校以及有关生产、研究单位的论文 410 篇，经组织专家评审，共收录 327 篇正式出版。论文内容包括化工新产品、新工艺、新技术和新材料开发，工业催化和化学反应工程，化工热力学和化学分离工程，以及化工教学改革研究等。论文内容丰富，涉及面广，具有较高的学术性和实用性，有鲜明的工业应用背景。本次大会的召开和《化工研究进展》一书的出版，将会促进高校学术交流，并推动化工教学改革和学科建设的发展。

本次大会的召开和《化工研究进展》的出版，承蒙各位作者的合作、各位专家对论文的认真评审和各方面同志的大力协助，特别是化学工业出版社给予的大力支持，在此一并致以衷心感谢！

祝贺大会圆满成功！

湖南大学校长
中国科学院院士

一九九六年八月



第五届全国高校化工工艺学术会议

组 织 委 员 会

主 任 曹声春

副 主 任 陈声宗

委 员 曹声春 陈声宗 梅焕谋

胡艾希 彭小平 吴席信

环境友好与工业催化

黄 仲 涛

(华南理工大学, 广州, 510641)

1 大化工生产过程中废弃物排放概况与环境友好工艺的要求

七十年代以前,新工艺、新产品的开发,主要推动力是市场与过程经济。以后观念有所改变,除市场与过程经济外,要同时考虑环境经济。关键是开发出少污染或无污染的新工艺。现在,环保概念区分为第一环保和第二环保,前者是指无污染的工艺,或者零级发射工艺,或者说环境友好工艺(Enviromentally Benign Process);后者是指已污染的工艺,或者说要净化的工艺,也可以说对大气、水源、土地有排放发射的工艺。九十年代以来,强调第一环保的呼声越来越高。

炼油、大化工、精细化工、制药生产过程中废弃物排放概况见表 1。

表 1 大化工等生产过程形成的废弃物

工业部门	$A \left[\frac{\text{废弃物(吨)}}{\text{产品(吨)}} \right]$	$B [\text{产品(吨)}]$	$A \cdot B$
炼 油	~ 0.1	$10^4 \sim 10^5$	$10^3 \sim 10^7$
大化工	$1 \sim 5$	$10^4 \sim 10^5$	$10^4 \sim 10^6$
精细化工	$5 \sim 50$	$10^2 \sim 10^4$	$10^2 \sim 10^5$
制 药	$25 \sim 100$	$10 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^5$

生产过程中所形成的副产废弃物,就吨位来说主要是无机盐。

自七十年代以来,对消除污染已做了很多的努力,取得了很大的进步。在 1987 至 1991 年之间,世界的生产水平只提高 10%,而对空气、水源、土地的发射控制,整个世界降低了约 41%。尽管如此,还达不到友好环境的要求。环境友好工艺的要求是:(1)反应物有极高的转化率;(2)要求接近 100%的选择性;(3)污染物的浓度必须降低到 10^{-6} 级水平。这样的指标对于工业催化等一些应用基础科学, 及化学反应工程和反应器设计等工程技术,提出了更高的要求。后面仅就此作些分析。

2 环境友好对工业催化的挑战

催化科学与技术 形成了一个新的分支,叫做环境催化(Environmental Catalysis)。它指这类化工过程:运用催化剂和催化技术,控制环境不能接受的化学物质的发射,包括运用催化剂使生产过程中排放废弃物的最小工艺和无污染物产生的有价值产品的新工艺。催化是一种有效的科学方法,对控制环境污染具有重要的作用。自七十年代以来,环境催化技术对

控制汽车尾气的净化,对控制 NO_x 、 SO_x 、 CFC_x 、 VOC_x 等的发射起了重要的作用,并将继续发挥其作用。环境友好催化剂则要求更高,要有 100% 的选择性,不使用水以外的溶剂,催化剂基本上不失活。这些要求催化科学目前暂时还达不到,但可以逐步逼近。通过降低副产品的生成、减少反应步骤等逐一提高选择性。下面是几个逐步走向环境友好的催化领域。

2.1 环境友好与择形催化 (Shape-selective Catalysis) 分子筛是一种理想的适合于创造环境友好过程的催化剂,因为:(1)它能择形催化,提供极高的反应选择性;(2)它有很高的活性中心密度,能促成较高的反应速率;(3)它可以再生,虽使废弃也无环境污染,因为它自身就是天然的原料,合成的也与天然的完全一样。下面举例说明采用分子筛催化剂以降低环境污染。

乙苯的合成 年产量为 39 万吨/年,对比两种不同的工艺原理,可以看出采用 H-ZSM-5 分子筛催化剂对降低环境污染的效果(见表 1)。

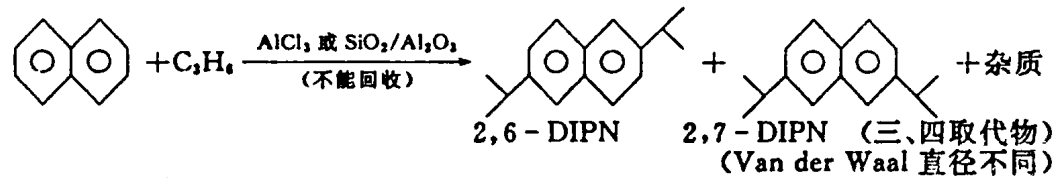
表 1

工艺流程	催化剂	固体废弃物	液体废弃物
Shell 流程	UOP $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	500 吨/年	800 吨/年
Mobil-Badger 流程	H-ZSM-5	35 吨/年	264 吨/年

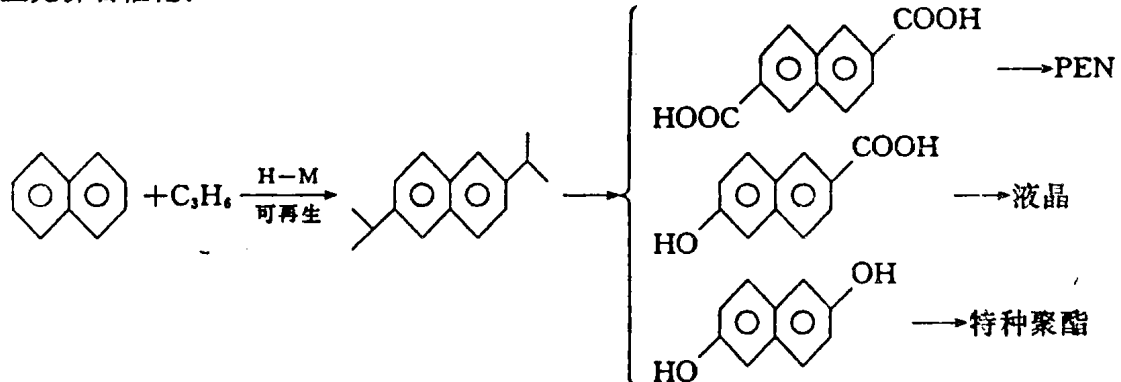
除排放物降低外,Mobil-Badger 的分子筛催化剂流程还允许有效的能重回收($\Delta H = -108 \text{ kJ/mol}$)。

液晶单体—二异丙萘 (DIPN) 的合成 这是一种很典型的择形催化合成。以萘作原料,经丙烯催化烷基化得到 DIPN。若用传统的非分子筛催化剂,烷基化产物有两种不同的二取代异构体,即 2,6-DIPN 和 2,7-DIPN,前者是目的产物;还有三取代和四取代的副产物。若用丝光沸石(H-M)催化剂烷基化,则产物主要是 2,6-DIPN,副产物少,废弃物少,较符合环境友好工艺。两种烷基化反应于下。

传统的催化:



丝光沸石催化:



从 2,6-DIPN 出发合成高聚物,可以是液晶,也可以是录像和高记录材料等,它们具有阻燃性,高温机械强度高,成膜加工性能好等优点,较 PET 好,受到科技界的青睐。

基于环境友好和择形催化的需要,用于合成 DIPN 的催化剂设计推荐于表 2。

表2

催化剂	孔径 / nm	2,6 体/2,7 体(比)	2,6 体 / %
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	6	1.0	38
L-型分子筛	0.71	0.8	22
β-型分子筛	0.73	1.0	37
丝光沸石(H-M)	0.70	2.9	70
ZSM-5 型	0.55	活性低,无产物	基本无

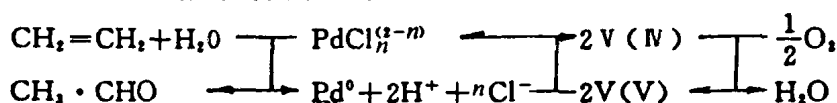
只有 H-M 催化剂符合择形选择性需要,产物分离易,副产物和废弃物少,符合环境友好要求,与实际的反应结构相一致。

2.2 环境友好与清洁的催化氧化 传统的催化氧化工艺都是环境不友好的,副产物的体积(质量)对目的产物体积(质量)比一般都很大,且为有害的污染物。副产物主要来自氧化剂的废弃转化和反应选择性低两个方面。传统的计量式的氧化剂(如 K₂Cr₂O₇、KMnO₄、MnO₂等)在有机合成反应中应用了 100 多年,它副产出有害的无机盐,从环境友好的要求是不可取的。烷基过氧化物 ROOH 作氧化剂反应也有 40 年以上的历史,它副产出醇类化合物(如下游产品不用也将成为有机废弃物)造成环境不友好。最好的环境友好氧化剂是 O₂ 和 H₂O₂,它们反应后变成水、无污染,但是也有其它的问题。

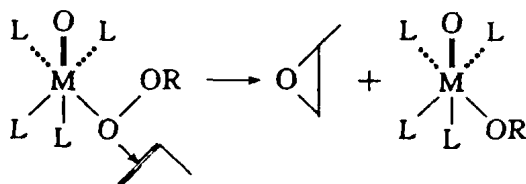
分子氧的结构式为: $\text{O} \text{---} \text{O}$, 作为氧化剂困难有三,(1)它的基态是三态,与绝大多数有机分子反应属自旋禁阻的过程,反应的热力学是有利的,但动力学上活化能很高,易通到深度氧化;(2)选择性氧化主产物为醇、醛、酮、酸、酯、和环氧化物,它们都比母体烃分子更易氧化;(3)分子氧无化学的和立构的选择性。

第二类的选择性氧化是络合催化氧化。例如,乙烯经 Wacher 反应氧化成乙醛即是。早期该反应在水相中用水溶的 PdCl₂/CuCl₂ 作催化剂,Pd²⁺ 作为乙烯的氧化催化剂,Cu²⁺ 供 PCl 生成活性体,O₂ 供还原的 Cu⁺再生成 Cu²⁺。实际上是 O₂ 间接氧化乙烯。整个过程是环境不友好的,因为反应生成除目的产物外还有 Cl⁻ 的有机废弃物,造成环境污染,且腐蚀很严重。1992 年,美国加州的 Catalytica 公司成功地开发了 PdCl₂- 磷钼钒(Na₂H(3+x-y)PMo_{12-x}V_xO₄₀)杂多化合物催化剂,用 V³⁺/V⁴⁺ 代替 Cu²⁺/Cu⁺ 作为 Pd 的氧化剂,使稳定 Pd²⁺ 催化活性所需的 Cl⁻ 浓度降低 400 倍,Pd 含量降低 100 倍,生产所用的硬件很少,甚至不需作任何变动,工艺过程变成环境友好的。虽然磷钼钒杂多化合物比 CuCl₂ 贵,但钼用量减少为原来的 1/100,且原有的强腐蚀性大大地缓解,经济成本也是可取的。

Catalytica 的催化循环可图示于下:

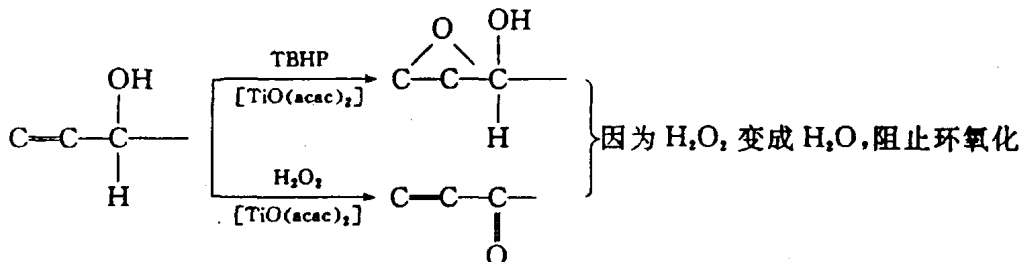
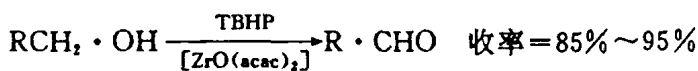
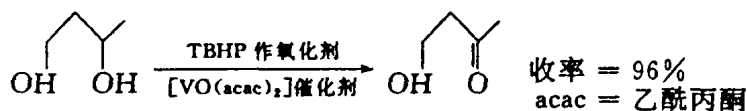


第三类催化氧化反应涉及氧桥金属(OXometal)或者过氧桥金属(Peroxometal)作催化活性中心的反应。最典型的例证是丙烯用叔丁基过氧化氢(TBHP)的环氧化,用金属络合物作催化剂,如 M₂(CO)₈ 等。反应中氧从烷基过氧基配体(过氧桥金属键)传递给丙烯。反应式于下:



反应过程中联产大吨位有用的第二产物。此处用 TBHP 作氧化剂就联产 MTBE。整个过程是环境友好的。另外,这类氧化反应常具有化学的、立构的有时甚至有手映的选择性,属清洁的催化氧化,是重点开发的前沿,受到化学化工界的广泛关注。目前世界上采用此工艺生产环氧丙烷产量超过百万吨。美国 Arco 公司采用的均相络合催化剂,英荷 shell 公司采用多相络合催化剂。

用醇作起始原料,采用此类金属络合物 - RO₂H 或者金属络合物 - H₂O₂ 作选择性氧化催化剂的反应,还有以下的一些:

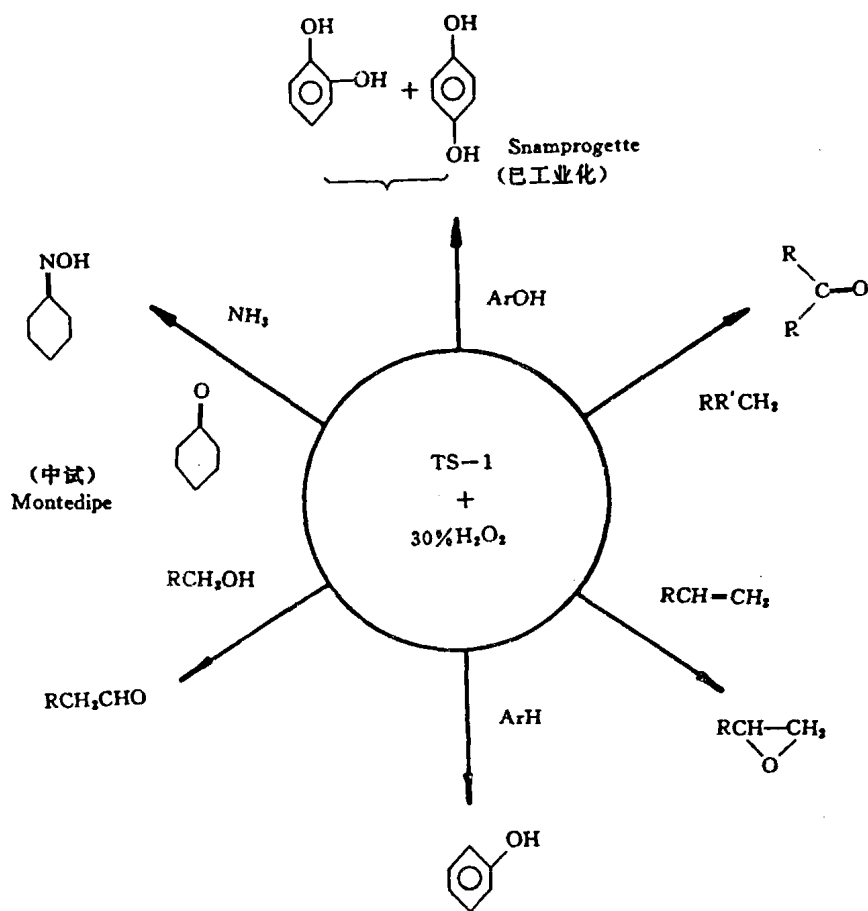


对比 TBHP 与 H₂O₂, 从环境友好的角度要求似乎后者更好。因为 H₂O₂ 的副产物为水, 它的分子中含有活性氧的重量百分数更高, 它既能溶于水也能溶于极性有机溶剂。但是, 这类涉及氧桥金属和过氧桥金属络合物作催化剂会遇到一个共同的问题, 若体系中使用极性溶剂, 如 ROH 或 H₂O 时, 则溶剂分子对催化活性中心(如 Mo 等)的配位能力, 强过 TBHP 或 H₂O₂, 常导致催化剂失活。

一种更具有突破性的催化氧化剂体系是以 H₂O₂ + TS-1 (Titanium Silicalite-1) 的结合。因为 TS-1 为增水的分子筛, 所以该体系不怕水的影响, 它又具有择形选择性, 多相, 易于分离回收, 也可再生, 比均相体系更优越。下图是一系列有机分子为 TS-1 + H₂O₂ 活性氧化的示例。

采用该催化体系产生氢醌、尼龙-6、尼龙-66, 将环境污染严重的工艺改变成为环境友好的, 所以文献上称这种催化体系为“Mr. Clean”。而且反应的转化率和目的产物的收率也都提上去了, 获得非常满意的结果。更有意义的是将化学工业变成为“green processes”。

2.3 环境友好与水相催化 (Catalysis in water) 液相催化反应, 通常都以烃类等有机物为溶剂, 它们自身的发射就会带来环境污染, 若以 H₂O 代之, 就变成环境友好了。但用水作溶剂带来另一些问题。H₂O 分子不是惰性的, 能对反应起活化作用, 能产生溶剂化效应, 能对众多的络合活性中心良好地配位, 有竞争作用。所以用 H₂O 代替有机溶剂介质减少环境的污染要作许多的努力。



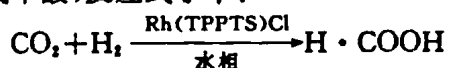
第一个成功的先例是烯烃氢醛化反应,用 H₂O 作溶剂。Ruhrchemic/Rhone-Poulenc 公司从八十年代中期开始小试研究,到 1993 年取得成功,建成二套 300 000 t/a 丁醇 - 辛醇装置。成功的关键技术是用了 TPPTS(Tri - phenyl - phosphine - Tri - Sulfonate)新配位体,取代了络合催化剂[HRh(CO)(P(Ph)₃)₃]中原来的[P(Ph)₃]₃配位体,使变成为[HRh(CO)(TPPTS)₃]。P(Ph)₃是不溶于水而溶于有机溶剂的,TPPTS 是溶于水的且溶解度很大,为 1100 克/升。故[HRh(CO)(TPPTS)₃]极易溶于水而不溶于有机溶剂,使氢醛化反应在水相中均匀进行,产物醛为有机相极易与水相分离。催化剂分离回收易,也无损失。传统的氢醛化反应工艺限于低分子易挥发的烯烃,重烯烃不成,因为产物与有机溶剂的分离靠精馏,重烯烃难挥发,生成的相应醛也是如此,不便分离。这一突破对水相催化有关的促进作用,使该工艺极有利于环境友好。

除上述的反应外,很多传统在有机溶剂中进行的反应,如 Diel - Alder 反应、羰化反应、烷基化反应、聚合反应等都有可能用水相介质进行,甚至烯烃的不对称加氢反应也有可能,有待进一步的研究开发。

水相催化另一个重大突破是九十年代初由 M. E. Davis 开发的负载型的水相(SAP)催化剂。这种 SAP(Supported Aqueous-Phase)催化剂,由水溶性的有机金属络合物和溶剂水组成,它们在表面积大的亲水载体上形成一层薄膜,而载体的孔径是可调的,其结构面貌可分层次图示于下:

不溶于水相的有机反应物,在水膜-有机界面处进行反应,如氢醛化反应、加氢反应等。这种催化体系的突出特点是反应的选择性极高,催化剂与反应体系极易分离,对贵金属活性组分的回收率高(这点特别重要),无残留物,无污染,对于药物合成、香料合成和专用化学品的合成十分重要。

与水相催化有关的还有 1993 年实验研究报导的反应,CO₂ 在 Rh(TPPTS)₃Cl 催化下在水相中加氢生成甲酸,反应式于下:



这种结果是非常有意义的,因为它涉及两个环境友好的需要,其一是不用有机溶剂,而用水相;其二是反应原料为 CO₂,生成甲酸,消除“温室效应”的气体。

3 环境友好对催化反应动力学的挑战

3.1 传统的简化反应动力学模型的崩溃 环境友好要求有超高级别的转化率,于是就出现了 10⁻⁶ 级的反应过程(ppm - reactions)。在反应器中超高级别的转化率,使得传统的 Langmuir - Himshelwood 动力学模型遭到破坏。当某一组分的浓度变到 10⁻⁶ 级时,反应的速率控制步骤(rds)、最丰反应中间物(MARI)、表面活性中心等都可能反应区中随转化率的变化而变化。从反应动力学的观点分析,当某一组分的浓度趋于零(10⁻⁶ 级)时,这就意味着平衡态逼近的观点就值得怀疑了。尽管过渡状态理论仍然有效,但是接近于平衡的操作很难使之考虑单向基元反应步骤。

以合成氨反应中要求以甲烷化除去 CO 到 5 × 10⁻⁶ 为例说明之。这里的要求是避免催化剂中毒,而不是环境友好需要。在合成 NH₃ 工业生产条件下,一般认为:甲烷化反应的速率控制步骤为吸附的 C(a)、H(a)之间的表面反应。这时,C(a)的覆盖度是足够大的,故 H(a)的有效性就变成 rds,对应的速率方程中氢的反应级数为 0.2,而一氧化碳的反应级数从零(对应氢中含 CO 为 0.2%)变到 -0.5 级(对应氢中含 CO 浓度高,在 10%左右)。当 CO 浓度极低时,CO 的吸附成为 rds,反应速度对它变为 1 级了。这在 Grtl 等人用单晶 Pt 催化 CO 氧化时,反应速率在极低 CO 下为 1 级得到肯定。总之,对于 10⁻⁶ 级反应过程,传统动力学规模将失效。

3.2 微动力学 (Micro - Kinetics) —— 动力学与表面科学的结合 上小节中遇到的困难,传统的克服办法不是用随时变换 rds,而仍采用稳态逼近法。这样处理会导致极为复杂的动力学方程,且众多动力学参数在催化反应中难于测定。幸好近数十年来表面科学得到迅速发展,它提供了极为有效的科学工具,可以在反应条件下原位(in site)测示催化活性中心结构或表面中间物种结构面貌,如 EXAFS、FTIRS,以及 Mössbauer 谱仪等,据此可测示或估算各有关的动力学参数,以建立更具预告性的动力学模型。这里既不采用 rds 概念,也不假定稳态逼近,这就是在八十年代末九十年代初由 J. A. Dumesic 等人建立的微动力学模型。它主要是将相关的动力学研究(TPD,示踪分析等)与表面科学测示数据(透过系数、表面键能等)结合起来进行分析。有关模型的细微分析,请参考文献(黄仲涛. 化学反应工程与工艺. 1995, 11, 3: 285~291)。

环境友好的要求除对上述的领域提出挑战外,对传递工程、 化学反应工程也都提出了挑战的要求,限于篇幅,此文不再赘述了。

目 次

特邀报告

环境友好与工业催化 黄仲涛(1)

化工新产品新工艺开发研究

管式反应技术合成乙二醇醚乙酸酯 蔡振云 谢荣锦 吴兆立(1)

对乙酰氨基苯磺酰氯合成新工艺研究 丁同富 陈钟秀 卢建刚(4)

煤油无碱脱臭工艺研究 杨能渭 张红珍 何君君(7)

空气氧化法制备三甲基苯酚 杨 健 洪朝皇 吕江波(10)

邻二氯苄的合成 洪朝煌 杨 健 冯 明(13)

染料中间体甲氧基氨基乙酰苯胺的合成 蔡振云 陈新志 李 勇(16)

丙烯催化齐聚及齐聚物应用研究 潘声云(19)

SAPO-11 合成、表征及应用研究 鲍钟瑛 陈连璋 王金渠(22)

在沸石催化剂上合成异丙苯 刘 靖 李光岩 王祥生(25)

在 ZSM-5 催化剂上乙苯歧化制高纯对二乙苯的研究 李书纹 王静玉 王祥生(28)

苯酚甲醇在沸石上烷基化反应 王溟波 王祥生(31)

苯乙烯在 TS-1 沸石上定向氧化合成芳醛 于桂燕 郭新闻 王祥生(34)

煤生物催化转化现状及展望 柳丽芬 崔之栋 韩 威 阳卫军(36)

改性 HP 分子筛催化合成乙酸酯的研究 袁忠勇 王敬中 王 钢 陈铁红 李赫喧(39)

对甲酚液相非均相催化制备对羟基苯甲醛 邵雅静 崔志娉 高正虹 李竞庆(42)

2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇的合成 张泽朋 王多禄 陈立功(43)

双环戊二烯连续催化加氢的研究 杨 军 李德庆 米镇涛(46)

氯丙醇减压皂化生产环氧丙烷技术的研究 刘家琪 孙广智 王秀珍 陈宝良(49)

固定化菌柱-酶膜耦联反应器光学拆分 DL-氨基酸 宋正孝 王 净 宋文筠 李晓敏(52)

碳酸二甲酯的合成 赵仁哲 马新宾 许根慧 陈洪飏(55)

双丙酮醇、异丙叉丙酮合成的工艺研究 许根慧 孙洪伟(58)

电场增强催化天然气转化新工艺 许根慧 孙洪伟 杜丽苹 何 菲 马新宾(61)

甲基戊炔醇的合成与分离提纯研究 李世模 朱 杰 刘栋昌(64)

磷石膏废渣生产硫酸钾的新流程研究 刘代俊 钟本和 张允湘(66)

高纯度二氧化氯生产工艺及催化剂的作用 何贤江 李川娜 谭光薰 苏裕光(69)

固体酸催化合成羧酸酯的连续化生产方法 杨贻祥 郑伯英(72)

✓ 相转移催化合成含氟芳香族化合物研究 朱志华 徐佩若 张 敏(74)

低压催化加氢制高级溶剂油 邓诗峰 苏 勇 李秀军 何美琴(77)

固体酸催化精馏法分解过氧化氢异丙苯过程研究

..... 曹志凯 高浩其 李 薇 陈 夷 洪满水(80)

根霉萃取发酵 L-乳酸的研究 卢英华 戴深峻 李清彪 姚 恕 郑莲英(83)

N-β 氨基乙基-环烷基咪唑啉的合成 郑晓宇 刘凤立 李白霞(86)

正戊烷在固体超强酸催化剂上的异构化反应

..... 卓润生 王海文 关太端 刘佳平 马淑杰 周世新 蔺五正(90)

异丁烷与丁烯在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂上的烷基化反应

..... 卓润生 王槐平 王海文 王 彪 张在龙 郭 鹏 周世新 (93)

核壳结构聚合物共混改性剂的合成新方法——超声波种子乳液聚合

..... 孔 瑛 杨金荣 徐 信 (96)

MY 作物增产剂的试验研究 南国枝 范维玉 刘兴玉 (99)

FX 系列催化剂上合成乙苯的工艺研究 杨立英 武玉芝 陈 曙 张吉瑞 (102)

α -紫罗兰酮合成新工艺研究 王碧玉 刘公和 陈学重 (105)

低毒脲醛树脂生产工艺的研究 杜光山 林爱娇 (107)

苹果酯合成新工艺研究 刘公和 王碧玉 吴燕翔 陈学重 (110)

膜蒸馏与固定化细胞发酵耦合过程生产乙醇 马润宇 姚 鹏 (113)

5,5-二甲海因及其衍生物的制备研究 崔 群 范怡君 魏 竣 欧阳平凯 (116)

苯酚双氧水氧化法制邻、对苯二酚的研究 崔咪芬 乔 旭 (119)

以鸡毛为原料采用加压水解法研制蛋白饲料 章正瑾 王述让 章道纲 (122)

甘蔗催熟增糖剂增甘磷合成方法探讨 谢丽娟 李艳琳 (125)

连续催化反应精馏制备醋酸正丁酯中试研究

..... 龙云飞 董张法 韦藤幼 李艳林 廖安平 (127)

利用钛白副产绿矾与软锰矿湿法浸取硫酸锰溶液 粟海锋 郭慧贞 (130)

溶剂法制氢化与歧化松香研究中的新发现 张运明 唐亚贤 陈小鹏 兰铁纯 (132)

黄铜矿与软锰矿同时浸出联产工业硫酸铜和工业硫酸锰

..... 黄祖强 滕英才 黎铨海 谢小红 (135)

增塑剂邻苯二甲酸二异戊酯(DIAP)的合成新工艺 周彩荣 李惠萍 (138)

催化光氯化合成邻氯苯甲酸的研究 刘诗飞 章亚东 黄恩才 (141)

2,6-二氯苯酚的合成研究 章亚东 王自健 杨新玲 高晓雷 黄恩才 (144)

相转移催化合成对硝基苯甲醚的研究 章亚东 王自健 黄恩才 刘诗飞 (147)

不溶硫低温常压聚合新工艺的研究 施 凯 陈秉铨 刘成岑 (150)

石膏氨化法硫酸钾生产新工艺研究 陈宏刚 王向荣 (153)

固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 的研制及在合成 DOS 新工艺的应用 梁日忠 刘有智 (156)

白炭黑生产新工艺 卢芳仪 严 进 郑典模 詹晓力 刘晓红 (159)

一个新的放射性药物研究——溴代去甲基斑螋素的合成、标记和动物体内分布

..... 李太华 (162)

食品香味添加剂 2-甲基-3-甲硫基咪唑及 2-甲基-4-甲硫基咪唑合成的研究

..... 孙宝国 郑福平 (164)

磷酸铵与氯化钾复分解法生产磷酸钾铵新工艺研究 梁仁杰 姚树森 (166)

不溶性硫磺的制备新工艺 叶进春 (169)

转化法生产 K_2SO_4 新工艺研究 侯长军 霍丹群 (172)

微波辐射湿法合成碱式氯化铝 王文丰 (175)

强酸性树脂催化合成草酸二异戊酯 郝 红 熊国华 (178)

咪唑啉型缓蚀剂 IA 的研制 颜红侠 李郁忠 (180)

环氧丁烷的研制 夏春山 张荣明 李柏林 夏 森 郭淑玲 王文广 (183)

小分子烷烃提升管晶格氧氧化·····	赵如松	匡洞庭	王宗祥(186)
HP 沸不催化剂上丙烯直接水合制二异丙基醚的研究 ·····	单希林	武显春 董 群 胡云峰	刘路加(188)
一缩二乙二醇催化脱水制取 1,4-二氧六环的研究 ·····			沈国良(191)
应用新型窄分布固体催化剂合成醇醚 ·····	田春云	曲成东 韩志刚 李淑兰 翟立国	谷茂乔(194)
由混合甲酚制取抗氧剂 264 和 300 ·····	闫光烈	韩 伟	张卫华(197)
取代甲苯氨氧化制备芳腈研究·····	郑 穹 黄 驰	许崇文 陈高清	韩其勇(200)
羟甲基淀粉的研究 I 羧甲基淀粉的合成·····	张富强	赵建萍 戴 明	刘秀兰(203)
新型防水材料——粉煤灰防水隔热粉的研制 ·····	薛宝玉	张德祥 康尔凤 胡晓院 侯益民	金斗满(206)
淀粉吸水树脂的研制·····	王 斌	袁合成	唐济美(207)
St-PE 生物降解塑料的研制 ·····	吴绍猛	袁合成	唐济美(210)
对异丙苯胺的合成·····	王良芥	罗和安	段正康(213)
6-氯苯并噻唑酮合成研究 ·····		罗贞礼	侯仲轲(216)
N-(对氯苄基)另丁基胺的合成研究 ·····	罗贞礼	谭本祝	朱梦兰(219)
新型聚丙烯用助催化剂的合成研究·····		彭召林	徐 鸣(222)
新型紫外光固化涂料用光敏引发剂的合成研究·····	彭召林	赵海军	匡惠民(225)
硬脂酸甲酯磺酸盐的研制·····			田天异(228)
对硝基甲苯经 Dakin 反应合成对氨基苯酚研究·胡波年	向建南	徐广宁	何晓梅(230)
原甲酸三乙酯相转移催化合成·····			陈安力(232)
合成双季戊四醇反应条件的研究·····	腾冬成	张少华	贺楚华(234)
聚硅氧烷表面活性剂的研究·····	徐 宏	陈思浩 朱小芬	马德埙(237)
聚二甲基硅氧烷合成新工艺的研究·····	陈思浩	徐 宏 卢 良	林文列(240)
合成氨造气煤粉成型新粘结剂的研究·····			朱 艳(243)
特定型处理废水聚合物的合成与应用·····	黄国林	张 燮 赵清明	梁 平(245)
催化反应合成邻甲酚与 2,6-二甲酚·沈立晟 吕德义	严新焕	胡 伟	李钦祖(248)
新型螯合剂(ZS-6)的研制与性能 ·····	封云芳	章荣华	刘 华(251)
山梨醇的电合成研究·····		沈莲清	沈报恩(253)
改性分子筛催化剂合成混合单元苯羧酸二甘醇酯·苏 勇	邓诗峰	童天中	何美琴(255)
苯液相一步催化氧化合成苯酚·····	李 琳	杜兴军	曹声春(258)
气相苯选择加氢制环己烯·····	曹声春	黄孟光 郭栋才	汪卫斌(260)
马洛替酯的用途及其合成方法·····		刘双培	梅焕谋(262)
含钼系水溶性润滑添加剂·····	李和平	李少鹏 李 忠	梅焕谋(265)
巯基苯并噻唑羧酸衍生物的合成及润滑和防锈性·李和平	赵海涛	李 忠	梅焕谋(267)
催化合成二苯胺新工艺研究·····	高 超	陈声宗 陈 欣	黄建桥(269)
二(二甲苯基)甲烷的合成与应用·····	陈 蕊	陈声宗 陈 欣	杨 钦(272)
用于墙面装饰热熔胶的研制·····	郭栋才	徐伟箭 翁 健	钟谷香(275)
5,5-二甲基乙内酰脲的合成 ·····	胡艾希	李 鑫	柴曼昕 赵海涛(277)
2-氨基-2-(6-甲氧基-2-萘基)丙酸的合成·····	胡艾希	赵海涛	周艳平(279)
高效广谱防腐剂羟甲基甘氨酸钠的研制·····	胡艾希	陈安力	陈向阳(282)

乙醛硝酸催化氧化合成乙二醛·····	韦少义	唐 薰	吴席信(285)
PDTA-PDDA 共聚尼龙的合成·····	徐伟箭	冯志坚	翁 建 曹芳勇 李楚新(288)
新型增塑剂氯烃醚酯的研究·····	简万斯	李重林	梁本熹 胡声闻(291)
催化与反应工程			
水杨酸苄酯合成的动力学研究·····		杨 健	洪朝 煌(296)
原位水热合成 ZSM-5 沸石膜的研究·····	王金渠	朱永忠	李春华(299)
气固相 Beckmann 重排反应在 B_2O_3/ZrO_2 催化剂上的研究——制备方法对载体的形 态与样品比表面的影响·····	程时标	徐柏庆	蔡天锡 王祥生 苗延芬 辛 勤(302)
异丙基甲苯在 H β 沸石上的异构化反应研究·····	郭世臣	刘 靖	王祥生(305)
二乙苯脱氢催化剂的性能考察与反应动力学简化模型的建立 ·····	周裕之	娄红梅	陈久岭 刘 璐(308)
TS-2 型沸石分子筛的表征·····	郭新闻	李明丰	王祥生(311)
廉价有机胺体系中 Ti-ZSM-5 沸石分子筛的合成研究 ·····	张雄福	王桂茹	刘海鸥 王祥生(314)
ZSM-5 沸石锆改性的研究(I)液固相改性·····		喻顺祥	王桂茹(317)
ZSM-5 沸石锆改性的研究(II)固固相法改性·····		喻顺祥	王桂茹(319)
乙苯-乙醇合成对二乙苯动力学研究·····	王桂茹	王安杰	王祥生(321)
改性分子筛催化剂的研究及应用·····	刘述全	王凯旋	陈铁红 王敬中 李赫喧(323)
环氧乙烷与甲胺合成 <i>N</i> -甲基二乙醇胺反应动力学研究 ·····	邱立勤	张铁立	马国平 陈洪钊(326)
正丁烷氧化制顺酐宏观动力学研究·····	马国平	赵海柱	田方田(329)
催化剂在二氧化氯生产中的应用·····	何贤江	李川娜	谭光薰 苏裕光(332)
氯化钾转化制备硫酸氢钾工艺及反应动力学研究·····		韩泳平	吕 高(335)
丙酮缩合制二丙酮醇的新型催化剂研究·····	谢继宏	王远明	邓 修(338)
真实反应条件下固体催化剂有效热导率的计算·····	高 崇	潘银珍	朱炳辰(341)
异形固体催化剂曲折因子的研究·····	高 崇	朱 英	李森生 潘银珍 朱炳辰(344)
银催化剂上乙烯氧化制环氧乙烷本征反应动力学研究·····	高 崇	潘银珍	朱炳辰(347)
常压下催化剂颗粒有效热导率的测定·····	高 崇	潘银珍	朱炳辰(350)
甲缩醛氧化制高浓度甲醛的催化剂制备条件研究·····	徐佩若	朱志华	陈 萍(353)
脉冲色谱技术研究乙醇气相羰基化反应机理·····		彭 峰	黄仲涛(356)
部分重稀土元素对 Pt/KL 分子筛重整催化剂改性研究 ·····	方向明	李凤仪	周 强(359)
铬、钼改性 Cu/SiO ₂ 硝基苯加氢催化剂的研究 ·····	方向明	夏克坚	秦 中 李桂欣 李凤仪(362)
丙酮气相一步合成甲基异丁基酮催化体系的研究 ·····	李雪辉	龚 健	杨立新 王乐夫(364)
由二氧化碳合成碳酸二甲酯的工艺研究 I. 二氧化碳与环氧丙烷加成反应的催化剂 ·····	江 琦	黎钦源	李向升 黄仲涛(367)
萘氧化制苯酐催化剂活性微区模型的研究·····	林 强	段世铎	张 鑒(370)
固定化啤酒酵母双底物酒精发酵及模型计算·····		邓 旭	岑沛霖(373)

五种减压渣油热反应的动力学行为·····	徐梅清	孙在春	杨继涛	丁德磐 (376)
工业提升管在线取样及反应历程研究·····	徐春明	吕亮功	林进雄	(379)
热重法研究减压渣油的焦化反应·····	孙在春	丁德磐	苏君雅	(382)
新型异戊烷氧化脱氢制取烯烃催化剂的研究·····	苏君雅	殷惠珍	杨继涛	(385)
芳烃烷基转移反应中水对沸石催化剂性能的影响·····	陈标华	杨立英	武玉芝	(386)
沸石上二异丙苯与苯烷基转移反应动力学·····	陈标华	张吉瑞	蒋文定	林世雄 (389)
FX-01 催化剂上苯与丙烯烷基化反应研究 I 反应本征动力学 ·····	张吉瑞	杜迎春	聂永生	(392)
FX-01 催化剂上苯与丙烯烷基化反应研究 I 反应器模拟 ·····	张吉瑞	杜迎春	聂永生	(395)
新型非耕地除草剂噻磺隆的合成研究 I. 糖精钠与氯甲酸甲酯的 缩合反应动力学 ·····	杜迎春	郭春梅	陈曙	张吉瑞 (398)
新型非耕地除草剂噻磺隆的合成研究 I. N-(2-甲氧甲酰基苯磺酰)氨基甲酸酯与 2-氨基 4,6-二甲基嘧啶胺的反应动力学···	杜迎春	郭春梅	陈曙	张吉瑞 (401)
失活 FX-01 催化剂氧化再生研究 I. 绝热床反应器再生过程模拟 ·····	韩明汉	李素珍	张吉瑞	陈曙 宋为民 (404)
失活 FX-01 催化剂氧化再生研究 I. 烧炭动力学 ·····	韩明汉	李素珍	陈曙	张吉瑞 宋为民 (407)
在沸石上二异丙苯与苯烷基转移过程的反应器模拟 ·····	蒋文定	张吉瑞	陈标华	林世雄 (410)
醋酸甲酯催化精馏水解研究 (I) 醋酸甲酯水解反应动力学研究 ·····	赵素英	赵之山	王良恩	杜育红 (413)
醋酸甲酯催化精馏水解研究 (II) 醋酸甲酯催化精馏水解塔的模拟计算 (微元非平衡级模型)·····	王良恩	赵之山	张国昌	赵素英 刘家琪 (416)
醋酸甲酯催化精馏水解研究 (N) 醋酸甲酯催化精馏水解塔的模拟计算 (神经网络法)·····	赵之山	王良恩	赵素英	旷戈 刘家琪 (419)
范气相催化氧化制 1,8-萘酐——双层床催化剂的研制 ·····	黄子政	邱百娟	杨林松	(422)
室温下一氧化碳消除催化剂的研究·····	郭文平	张丽丹	马景丽	刘文英 (424)
甲醇合成工业反应器失活过程的模型化研究·····	赖海明	崔晨	施萍	(427)
丙酸和甲醇体系反应动力学及相平衡的研究·····	屈一新	吴涛	汪文川	(430)
萘氧化过程的特性分析·····	周游	毕立群	邹东雷	(433)
制备超细碳酸钙用反应器的开发研究·····			姚守信	(436)
非酸催化合成癸二酸二辛酯反应动力学·····	李惠萍		周彩荣	(439)
废催化裂化催化剂脱金属的机理和动力学 I. 升华的速度方程式在脱钒过程 中的应用 ·····	孙培勤	赵建宏	刘大壮	(442)
废催化裂化催化剂脱金属的机理和动力学 I. 脱镍机理的热力学估算 ·····	赵建宏	孙培勤	刘大壮	(445)
烷基糖苷合成及动力学研究 ·····	黄恩才	章亚东	刘诗飞	吕树祥 (447)
连续槽试搅拌反应器最佳中试规模的确定 ·····	梁日忠		刘丽英	(450)