

面向环境与能源的新催化材料与催化过程

第九届全国青年 催化学术会议论文集

2003.9 上海

第九届全国青年催化学术会议组委会 编



中国石化出版社

面向环境与能源的 新催化材料与催化过程

第九届全国青年催化学术会议论文集

第九届全国青年催化学术会议组委会 编
2003.9 上海

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

第九届全国青年催化学术会议论文集/第九届
全国青年催化学术会议组委会编:
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-432-8

I. 第… II. 第… III. 催化-学术会议-文集
IV. 0643.3-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 072397 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

*

889×1194 毫米 16 开本 19 印张 540 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月第 1 次印刷

定价:180.00 元

序 言

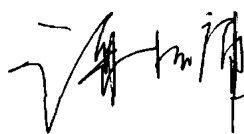
第九届全国青年催化学术会议定于2003年9月15日至19日在上海召开。这是我国催化界聚首申城交流近两年来催化科学与技术研究与应用的进展,展示广大青年学者风貌的一次盛会,大会组委会热情欢迎各位代表参加此届会议。

受中国化学学会催化专业委员会委托,第九届全国青年催化学术会议由中国石化上海石油化工研究院、基本有机原料催化剂国家工程研究中心承办,复旦大学、华东理工大学、华东师范大学协办。为了筹办此届会议,大会组委会在国内广泛征集稿件,得到广大青年催化工作者的热烈响应,至2003年5月底共收到全国各地寄来稿件138篇,邀请大会报告6篇。大会组委会邀请大会顾问委员会和学术委员会的部分专家对来稿进行了认真、仔细的审阅,对其中58篇来稿提出了具体的修改意见,并遴选出15篇Keynote报告。组委会秘书组将专家的意见及时反馈有关作者,进行认真的修改,大大提高了论文的质量。

本届会议的主题:面向环境与能源的新催化材料与催化过程;会议的宗旨是努力体现催化前沿、石化特色,在深入学术交流的同时促进产学研结合和科研成果的信息交流。会议的主要内容涉及催化领域的以下方向:A. 催化与环境、能源;B. 烃加工和C₁化学化工;C. 石油化工与精细化学品合成;D. 新材料制备、表征与催化功能化;E. 催化新材料与新催化反应、新催化过程;F. 催化反应动力学与机理;G. 工业催化及催化剂设计与模拟;H. 其他催化化学化工过程。

本届会议的召开得到了中国石化股份有限公司科技开发部、国家自然科学基金委员会化学科学部、上海化学工业区发展有限公司、中科院大连化学物理研究所等有关机构和单位在学术上、精神上和物质上的大力支持。会议筹备期间,正值全国抗击“非典”的关键时刻,给稿件的评审、会场的勘定、会务的落实等工作带来了不少困难和增添了许多不确定因素,但在有关受邀专家的积极配合与支持下,审稿工作按时圆满完成,会务的筹备工作也克服困难,进展顺利。在此向他们一一表示衷心的感谢!同时向与会的领导、专家、特邀嘉宾、各位代表、论文作者以及所有参与或支持本届会议的单位 and 人员表示衷心的感谢!

第九届全国青年催化学术会议组委会主席



2003年9月

第九届全国青年催化学术会议

承办单位：中国石化上海石油化工研究院
基本有机原料催化剂国家工程研究中心

协办单位：复旦大学
华东理工大学
华东师范大学

支持单位：中国石化股份有限公司科技开发部
国家自然科学基金委员会化学科学部
上海化学工业区发展有限公司
中科院大连化学物理研究所

顾 问 委 员 会

曹湘洪	中国石油化工股份有限公司
关兴亚	中国石化上海石油化工研究院
陈庆龄	中国石化上海石油化工研究院
高 滋	复旦大学
林励吾	中科院大连化物所
辛 勤	中科院大连化物所
蔡天锡	大连理工大学
李大东	石油化工科学研究院
闵恩泽	石油化工科学研究院
何鸣元	石油化工科学研究院
杨元一	北京化工研究院
谢有畅	北京大学
朱起明	清华大学
郑小明	浙江大学
伏羲路	中国科技大学
徐如人	吉林大学
吴通好	吉林大学
罗锡辉	抚顺石油化工研究院
陈 懿	南京大学
吴清辉	香港浸会大学
万惠霖	厦门大学
李树本	中科院兰州化物所
于作龙	中科院成都有机所
钟 炳	中科院山西煤化所

学 术 委 员 会

主 任：李 灿 中科院大连化物所
谢在库 中国石化上海石油化工研究院

委 员：卢冠忠 华东理工大学
贺鹤勇 复旦大学
赵东元 复旦大学
唐 颐 复旦大学
单永奎 华东师范大学
杨为民 中国石化上海石油化工研究院
许中强 中国石化上海石油化工研究院
包信和 中科院大连化物所
杨维慎 中科院大连化物所
张 涛 中科院大连化物所
刘中民 中科院大连化物所
徐恒泳 中科院大连化物所
宗保宁 石油化工科学研究院
何奕工 石油化工科学研究院
朱永法 清华大学
徐柏庆 清华大学
段 雪 北京化工大学
王公应 中科院成都有机所
孙予罕 中科院山西煤化所
照日格图 内蒙古师范大学
关乃佳 南开大学
李永丹 天津大学
刘昌俊 天津大学
肖丰收 吉林大学
范以宁 南京大学
周仁贤 浙江大学
胡常伟 四川大学
储 伟 四川大学
袁友珠 厦门大学
翁维正 厦门大学

组 织 委 员 会

主 任：谢在库 中国石化上海石油化工研究院
卢冠忠 华东理工大学
贺鹤勇 复旦大学

委 员：许中强 中国石化上海石油化工研究院
顾建良 中国石化上海石油化工研究院
吴文伟 中国石化上海石油化工研究院
徐伯庆 清华大学
唐 颐 复旦大学
郭杨龙 华东理工大学
单永奎 华东师范大学
杨维慎 中科院大连化物所
申文杰 中科院大连化物所
周仁贤 浙江大学
照日格图 内蒙古师范大学

秘书长：许中强 中国石化上海石油化工研究院
吴文伟 中国石化上海石油化工研究院
顾建良 中国石化上海石油化工研究院

中国石化上海石油化工研究院位于上海浦东新区，占地面积 150 亩。始建于 1960 年 6 月，是中国石化的直属研究院，也是国家基本有机原料工程研究中心的依托单位。主要研究方向是石油化工烯烃和芳烃的综合利用，主要从事石油化工催化剂的研制、开发和应用及其成套工艺技术开发，精细化工项目、高分子合成与加工的研究、开发和应用，化学工程的研究与开发，计算机过程控制软件的开发和应用。

截至 2002 年底，上海石化研究院在职职工为 628 人，其中中国工程院院士 1 人，享受政府特殊津贴的有 15 人，教授级高工及高工 92 人，博士 22 人，硕士 50 余人。上海石化研究院下设 11 个研究部(室)，1 个催化剂评价中心，2 个生产厂，1 个中试车间及相应的职能管理部门，附设 5 个专业技术支持机构。拥有一支基础研究、催化剂研制、工艺工程开发、重大工程项目工艺包设计的技术队伍，同时拥有一支技术推广、售后服务的经营队伍。

2002 年，上海石化研究院承担中国石化集团公司暨股份公司“十条龙”攻关等各类科研项目 88 项，工业应用推广项目 13 项。截至 2002 年底，全院申请专利 470 件，国内外授权专利 171 件；获省部级以上科技进步奖、发明奖等 135 项。其中 2002 年完成中国专利申请 90 件，获国内授权专利 44 件；完成国外专利申请 2 件，涉及近 10 个国家及地区。“甲苯与重质芳烃歧化与烷基转移成套技术”分别荣获 2002 年度国家技术发明二等奖、中国石化集团公司发明一等奖，“4 万吨/年丙烯腈成套国产化技术开发”荣获国家科技进步二等奖、集团公司 2002 年度科技进步一等奖；“提高丙烯腈精制回收率技术工业试验”等 8 个项目通过中石化集团公司组织的技术鉴定。2002 年被国家知识产权局授予中国专利先进集体荣誉称号。

目 录

大会报告

中国石化催化技术进展·····	洪定一(1)
多相-均相杂合 PPh_3 -Rh/SiO ₂ 催化剂上烯烃氢甲酰化的研究 ····· 林励吾 丁云杰 朱何俊 严 丽(3)	
正碳离子与烃催化裂化·····	何鸣元(5)
新型无机纳米材料的合成制备·····	施剑林(6)
过渡金属氮氧化物、碳氧化物、硫氧化物催化剂上可见光催化分解水制氢 ····· 雷志斌 由万胜 刘美英 周国华 李 灿(8)	
多孔催化材料的发展现状与趋势·····	谢在库 陈庆龄(10)

分组报告

A. 催化与环境、能源

新型固体酸催化剂与绿色催化合成·····	储 伟 崔名全 慈志敏(12)
苯氧乙醇的清洁合成·····	杜治平 姚 洁 王 越 王公应(14)
矿山含氰废水催化氧化处理技术及机理研究·····	郝志伟 邱廷省 罗仙平(16)
含铈铈氧化物固溶体的三效催化剂研究·····	胡玉才 冯长根 王丽琼 王亚军(17)
Cu^{I} 催化剂在液相法合成碳酸二甲酯中的研究 ····· 李 忠 周 丽 杨 利 阴丽华 谢克昌(19)	
Pd/TiO_2 - Al_2O_3 体系的甲烷催化燃烧性能 ····· 林 伟 朱月香 陈 松 吴念祖 谢有畅(21)	
甲基异丙苯异构化催化剂及工艺条件的研究·····	凌 云 杜泽学(23)
甲醇水蒸气重整制氢催化剂的研究·····	陶跃武 马建新(25)
FC-22 贵金属加氢裂化催化剂研究 ·····	王 旭 申 柯(27)
汽油降烯烃催化剂 GOR-Q 的评价试验·····	许金山 周忠国 许晓斌 达建文(29)
芳香族卤化物催化氢化脱卤催化剂性能的研究·····	杨建国 单永奎 何鸣元(31)
等离子体技术制备甲烷催化燃烧 Pd 催化剂的研究 ·····	于开录 何 珩 刘昌俊(33)
生产清洁汽油的催化剂·····	吴新保 周 亮 张继光(35)
铁对煤热解气化过程中氮化物释放的影响·····	赵娅鸿 常丽萍 谢克昌(37)
二苯甲烷二异氰酸酯清洁催化剂及工艺合成——I 中间体 4, 4'- 二苯甲烷二氨基甲酸甲酯的制备及结构鉴定·····	李士斌 姚 洁 王公应(39)
ZrO_2 载体晶型对 PdO/ZrO_2 体系催化燃烧性能的影响 ····· 杨乐夫 金 叠 胡昱翔 史春开 何湘鄂 蔡俊修(41)	
过渡金属铜系催化剂与模型反应研究·····	徐士伟 储 伟 张 云 戴晓雁(43)
活性组分壳型分布 Ru/TiO_2 催化剂上的焦化废水催化湿式氧化反应研究 ····· 杨 民 孙承林 李 灿(45)	

B. 烃加工和 C₁ 化学化工

微乳法制备的 Rh-Mn 双金属催化剂对 CO 加氢性能的研究 ·····	周树田 包信和(47)
稀土氧化物对 CH_4 - CO_2 重整 Ni/MgO 催化剂结构和性能的影响 ····· 陈吉祥 邱业君 张继炎 苏万华(49)	
CeO_2 -W-Mn/SiO ₂ 催化剂的 OCM 反应性能及表征 ····· 丑凌军 蔡迎春 张兵 牛建中 赵 军 杨 建 李树本(51)	

合成气直接制二甲醚催化剂的研究——甲醇脱水组分的改性	范 权 毛东森 房鼎业 陈庆龄	(53)
逆水煤气变换耦合乙烷脱氢制取乙烯催化反应——助剂对 Cr/SiO ₂ 催化剂活性的影响	葛 欣 沈俭一	(55)
MCM-41 负载 FePO ₄ 催化剂上的甲烷选择氧化反应	汪晓星 王 野 汤清虎 郭 倩 张庆红 万惠霖	(57)
铅掺杂的纳米氧化镍在乙烷氧化脱氢中的低温催化性能	吴 瑛 陈 铜 操小栋 翁维正 万惠霖	(59)
La ₂ O ₃ -W-Mn/SiO ₂ 催化剂的 OCM 反应性能	杨 建 赵 军 丑凌军 蔡迎春 张 兵 牛建中 李树本	(61)
介孔分子筛负载磷钼杂多酸催化甲烷选择氧化	杨 薇 王 野 郭 倩 汤清虎 张庆红 万惠霖	(63)
SnO ₂ -W-Mn/SiO ₂ 催化剂的 OCM 反应性能及表征	赵 军 杨 建 丑凌军 张 兵 蔡迎春 牛建中 李树本	(65)
WO ₃ /SiO ₂ 催化剂的表征及烯烃歧化性能研究	王仰东 徐 炜 陈庆龄 黄德音	(67)
环己烷氧化裂解制低碳烯烃的研究	刘雪斌 李文钊 徐恒泳 陈燕馨 葛庆杰 侯守福 王玉忠	(69)
氧化锆负载钴基 F-T 合成催化剂反应性能的研究	赵红霞 * 陈建刚 孙予罕	(71)
VMo-Oxide/SiO ₂ 催化剂上甲烷部分氧化制甲醛	廖少军 包信和	(73)
铜基催化剂上丙烯分子氧直接环氧化反应研究——结构对催化性能的影响	王守国 冯兆池 魏昭彬 李 灿	(75)

C. 石油化工与精细化学品合成

2-乙基己烯醛选择加氢制 2-乙基己醛的工艺研究	安丰发 丁文光 周建平 石 宁	(77)
甲醇氧化羰化制 DMC 新型多相化铜基催化剂的研究	曹 为 祝明霞 汤丁亮 袁友珠	(79)
3-甲基吡啶空气氧化制烟酸催化剂的研究	冯 静 张明森 柯 丽 马京生 贺黎明	(81)
常压下以分子氧催化氧化苯制苯酚的研究	顾颖颖 王莉萍 单永奎 何鸣元	(83)
Ru-B/SiO ₂ 非晶态合金催化剂应用于葡萄糖加氢制备山梨醇	郭海兵 王明辉 李和兴	(85)
多孔猝冷合金 Ni-Mo-Al 应用于葡萄糖加氢	胡华荣 乔明华 裴 燕 范康年	(87)
La 对气相胺化 Pd/Al ₂ O ₃ 催化剂性能的影响	姜瑞霞 谢在库 张成芳 陈庆龄	(89)
Co-ZSM-5 分子筛催化合成吡啶碱的研究	蒋 勃 毛东森 夏建超 杨为民 卢冠忠	(91)
Dowson 结构钼钒磷杂多酸在环己烷氧化反应中的应用	井淑波 朱万春 吴淑杰 王振旅 姜玉子 王国甲	(93)
一种方便高效的催化合成芳胺的新方法	刘晓智 陆世维	(95)
丙烯水合制异丙醇技术	马 皓 翟庆铜	(97)
一种新型仲丁醇脱氢制甲乙酮催化剂的研制	乔 凯 苏 杰 吕志辉	(99)
MCM-22 上 1-丁烯的骨架异构化	商永臣 张文祥 李 彤 吴通好	(101)
乙腈加氢制乙胺催化剂载体的研究	沈 琴 李 为 吕晓渊	(103)
合成二苯胺沸石催化剂的失活与再生	宋丽芝 吕志辉 艾抚宾 王顺农	(105)
有机添加剂对苯选择加氢反应性能的影响	王建强 范康年 乔明华	(107)
超声波用于 Co-B/SiO ₂ 非晶态合金催化加氢的研究	王 勤 陈兴凡 李和兴	(109)
高空速下顺酐常压气相加氢制 γ -丁内酯	王雨勃 郭杨龙 郭 耘 王筠松 卢冠忠	(111)
ZnCl ₂ /粘土-SA ₀₁ 催化剂上二苯甲烷的合成	乌 云 赵 慧 陈其和 嘎日迪 宝 迪 照日格图	(113)

CO ₂ 气氛下 Al ₂ O ₃ 和 SiO ₂ 负载 Cr ₂ O ₃ 催化剂的乙苯脱氢	叶兴南	华伟明	乐英红	高 滋	(115)		
Ce 修饰 Ni - B 非晶态合金催化糠醛选择性加氢制糠醇	张斯勇	张 静	骆红山	李和兴	(117)		
乙酸锌催化剂上尿素法合成碳酸丙烯酯反应研究.....	张 艳	赵新强	王延吉		(119)		
FAH - 6 醛气相加氢催化剂的开发研究		赵乐平	庞 宏		(121)		
不同抗衡离子的磷酸盐的异丁烷催化氧化性能	朱万春	孙方龙	常加贵	李学福	王振旅	王国甲	(123)
愈创木酚合成中含钨催化体系的催化行为.....	朱小梅	李雪梅	刘钢	蒋大振	张文祥		(125)
Ni - B 非晶态合金用于苯酚加氢的催化活性和抗硫性能研究		庄 莉	吴跃东	李和兴			(127)
脂肪醇聚醚的催化合成研究.....	郭红宇	陈 慧	张 珂	刘亚兴	王 颖		(129)
粘土基复合材料酸催化合成对叔丁基邻苯二酚	童东绅	周春晖	李庆伟	葛忠华	郭红强	李小年	(131)
高活性聚异丁烯的合成.....	西晓丽	齐泮仑	顾爱萍	李洪涛			(133)

D. 新材料制备、表征与催化功能化

Effects of Template Species on the Crystal Size and Acid Properties of SAPO - 34 Molecular Sieve	Liu Hong - xing	Xie Zai - ku	Zhang Cheng - fang	Chen Qing - ling	Lu Xian	Qian Kun	(135)	
超短碳纳米管的制备及表征.....					冯永成	于作龙	(137)	
硅锂钠石的合成及表征.....	郭红强	周春晖	童东绅	盛小飞	李春生	葛忠华	(139)	
一种新型中孔分子筛的制备及其表征.....	刘全杰	徐会青	杨 军	王 伟			(141)	
超声波应用于 Raney Ni 的制备及对催化性能的促进作用			孟 琦	张斯勇	万 颖	李和兴	(143)	
介孔磷酸钛的合成及酸性表征.....	潘春柳	王艳力	张文祥	蒋大振	吴通好		(145)	
微孔复合氧化物 AMM - Fe _x (III)Ti 催化剂的制备及表征	任 军	李晓红	李文英	谢克昌			(147)	
一种合成介孔催化材料的新方法——凝胶转化法.....	佟大明	屈 玲	窦 涛				(149)	
负载 Pd 催化剂上 NO 吸附的 TPD - MS 研究	屠 兢	伏羲路	林培琰				(151)	
高硫合成气制甲硫醇负载型钼基催化剂的 Raman 和 TPR 研究	王 琪	郑泉兴	林仁存	袁友珠	宋建华	方维平	杨意泉	(153)
有机 - 无机杂化中孔材料的合成及应用研究.....						杨启华	(155)	
高度分散的 SbO _x /SiO ₂ 催化剂及其催化甲烷选择氧化反应	张海东	张 静	应品良	梁长海	冯兆池	李 灿	(157)	
CuO/MCM - 41 活性组分的结构及其 TPR 特性	闫继娜	施剑林	华子乐	陈航榕	李 蕾		(159)	
纳米钛酸钡粉体的制备及表征.....			赵艳敏	王 越	王公应		(161)	
硅钛复合氧化物的制备及其热稳定性研究.....	赵永祥	许临萍	王永钊	刘滇生			(163)	
高岭土原位晶化产物的合成和表征.....			郑淑琴	索继栓			(165)	
用乙烯制备碳化钼模型催化剂.....	姜志全	赵 红	谭大力	翟润生	包信和		(167)	
用羰基钼制备金属钼模型催化剂.....	姜志全	赵 红	谭大力	翟润生	包信和		(169)	
V/TiO ₂ 上氯酚吸附反应的 FT - IR 光谱研究	关业军	刘 艳	姜 鹏	应品良	孙秀萍	李 灿	(171)	
Bulk and Supported V-Nb-O Mixed Metal Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane	Zhen Zhao	Israel E.	Wachs				(173)	

E. 催化新材料与新催化反应、新催化过程

烯烃催化裂解增产丙烯催化剂研究——分子筛晶粒大小的影响	滕加伟	赵国良	谢在库	陈庆龄			(175)
--------------------------------------	-----	-----	-----	-----	--	--	-------

烯烃催化裂解增产丙烯催化剂研究——小晶粒 ZSM-5 分子筛的合成	滕加伟	赵国良	谢在库	陈庆龄	(177)
磷改性 ZSM-5 分子筛对烯烃裂解性能的影响	赵国良	滕加伟	金文清	宋庆英	谢在库 陈庆龄(179)
离子液体对合成碳酸二甲酯的促进作用.....	蔡清海	单永奎	何鸣元	(181)	
室温离子液体催化合成 1, 1, 3-三甲基-3-苯基茛满	蔡清海	单永奎	何鸣元	(183)	
负载型纳米镍铈催化剂选择性加氢性能的研究.....	合金	王占宇	庞宏	(185)	
丙烯气相一步氧化制环氧丙烷用 Ag-MoO ₃ /ZrO ₂ 催化剂的研究——ZrO ₂ 物化性能对 催化剂性能的影响.....	金国杰	卢冠忠	郭杨龙	郭耘	王筠松 孔维颖 刘晓晖(187)
丙烯气相一步氧化制环氧丙烷的 Ag-MoO ₃ /分子筛催化剂	孔维颖	郭杨龙	金国杰	卢冠忠	(189)
介孔氧化铝分子筛的合成与催化性能的研究	乐英红	赵西平	张颖	华伟明	高滋(191)
ZnCl ₂ /Si-MCM-41 催化剂的制备及其催化性能研究	李春生	周春晖	葛忠华	郭红强	盛小飞 董东绅(193)
α-甲基苯乙烯二聚物的催化合成研究	李静	蔡清海	单永奎	何鸣元	(195)
应用于甲醇合成的纳米尺度催化剂.....	刘欣梅	阎子峰	(197)		
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ 的光敏化及其光催化性能	刘志强	单永奎	何鸣元	(199)	
反应条件对离子液体催化二苯醚、十二烯烷基化反应的影响	朴玲钰	付晓	陶国宏	寇元	(201)
NaY 分子筛中纳米金属钴的组装及催化性能.....	汤清虎	王野	张庆红	万惠霖	(203)
制备可调大孔的沸石泡沫.....	王德举	朱桂波	唐颐	夏建超	张亚红 山巍(205)
诱导化学沉积法制备 NiB 非晶态合金催化剂.....	王来军	张明慧	李伟	陶克毅	(207)
采用溶剂萃取方法去除 AlPO ₄ -5 沸石膜中的模板剂	许中强	陈庆龄	(209)		
微乳液法制备 Pd ²⁺ /SiO ₂ 及其催化苯酚氧化羰基化反应的研究	薛伟	王延吉	赵新强	张敬畅	(211)
纳米碳管负载 Pt 催化肉桂醛选择性加氢的研究	严新焕	应永飞	王幼文	徐振元	(213)
F. 催化反应动力学与机理					
簇模型 ZnO(10-10)面上吸附 CO ₂ 的理论研究	陈文凯	李俊箴	章永凡	丁开宁	李奕(215)
Pt(100)表面吸附 CN 分子的理论研究.....	胡建明	李奕	章永凡	李俊箴	陈文凯(217)
4, 6-二异丙基二苯并噻吩衍生物化学稳定性的理论研究.....	唐博	吕仁庆	项寿鹤	(219)	
NiO 催化甲酸分解机理模拟研究	王文峰	章永凡	李俊箴	丁开宁	(221)
过渡金属碳化物 ZrC 和 NbC(111)表面吸附 O ₂ 的理论研究	章永凡	李奕	王文峰	李俊箴	(223)
TiO ₂ (110)面负载 Ni 原子的电子结构研究	丁开宁	李俊箴	章永凡	陈文凯	王文峰(225)
Rh-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 催化剂上 CH ₄ -CO ₂ 积炭消炭性能的研究	王锐	徐恒泳	陈燕馨	江魁	李文钊(227)
DFT 理论及在催化剂表征中的应用.....	王少军	凌凤香	(229)		
密度泛函研究双杂原子取代的 MCM-22 分子筛	王妍	杨刚	周丹红	包信和	(231)
G. 工业催化及催化剂设计与模拟					
脆性材料催化剂的成型影响因素动态研究.....	姜浩锡	王日杰	张继炎	(233)	

柴油加氢深度脱硫新工艺技术的研究·····	韩保平	曾榕辉	方向晨(235)
乙醇脱水制乙烯的催化剂和反应工艺的初步探索·····	黄成宏	储伟	陈明扬 张云(237)
高 Ni/(Ni + Mo)比加氢裂化后处理催化剂的制备·····	刘雪玲	姚颂东	梁相程 王继锋(239)
Co - Mo/MgAl ₂ O ₄ 催化剂的程序升温硫化研究·····	谭永放	薛璐	李振华 高建国(241)
3976 高抗氮灵活型加氢裂化催化剂研制与应用·····	王凤来	关明华	喻正南 胡永康(243)
3936B 催化剂在镇海 180Mt/a 蜡油加氢处理装置上的工业应用 ·····	王继锋	梁相程	吴宜冬 倪晓亮 蒋文钧 戴宝华(245)
渣油悬浮床加氢分散型催化剂研究·····	王军	贾丽	董志学 李鹤鸣 贾永忠(247)
高活性 Ru/MgO 合成氨催化剂的制备及表征·····	吴山	陈继新	曾海生 关乃佳(249)
钉前驱体还原对钉基合成氨催化剂活性的影响·····	许宗祥	林敬东	欧延 廖代伟(251)
H ₂ S 分压对十二烯在 NiMo/Al ₂ O ₃ 催化剂上加氢反应的影响 ·····	姚颂东	梁相程	刘雪玲 兰玲 王少军 王继锋(253)
OCT - MFCC 汽油选择性加氢脱硫/降烯烃技术·····	赵乐平	周勇	段为宇 庞宏(255)
分子筛新材料在 FCC 的研究与应用·····			周琼(257)
以 TiO ₂ - SiO ₂ 复合氧化物为载体的加氢脱硫催化剂 ·····	周亚松	范小虎	张绍金 李颖 任冬梅(259)
催化裂化大油气管线阻焦剂的研究与开发·····	周忠国	许金山	许晓斌 达建文(261)
渣油加氢催化剂失活原因探测·····	孙素华	张喜文	关明华 王永林(263)
SHO - 01 型乙苯脱氢 - 氢氧化催化剂开发 ·····	卢立义	顾国耀	邬时海 杨为民 谢在库(265)
甲苯歧化催化剂及其工艺技术的研究与进展·····	孔德金	杨德琴	李华英 朱志荣(267)
SHP - 01 裂解汽油一段选择性加氢催化剂的研制·····	刘仲能	谢在库	侯闽渤(269)
乙苯脱氢催化剂存放过程中性能变化研究·····	缪长喜	谢在库	陈庆龄(271)
FH - 5A 高硫馏分油加氢精制催化剂工业应用·····	高玉兰	周勇	曹凤兰 杨成敏(273)
H. 其他催化化学化工过程			
DNW 型耐温离子交换树脂催化剂制备与应用 ·····	霍稳周	于镛鸣	郭长新 勾连科 赵登峰(275)
β - 酮亚胺镍配合物体系催化的丙烯齐聚反应研究·····			吴思忠 陆世维(277)
环戊二烯基及茚基镍配合物体系催化的丙烯二聚反应研究·····			吴思忠 陆世维(279)
大孔聚合物载体的合成及其固定化青霉素酰化酶 ·····	薛屏	卢冠忠	郭杨龙 王筠松 郭耘(281)
不同配体茂金属催化剂的合成及应用研究·····	赵微微	沈志刚	林尚安(283)
非晶态络合物法合成 InNbO ₄ 光催化剂·····		张川	朱永法(285)

中国石化催化技术进展

洪定一

(中国石化股份公司科技开发部 北京 100029)

中国石化是上、中、下游一体化的综合性能源化工公司，是中国最大的炼油和石油化工企业。中国石化非常重视催化剂及相关技术的开发，使用自产催化剂的比例已接近 80%，开发成功了一系列重要的催化技术。

1 在炼油催化技术方面

中国炼油二次加工装置以 FCC 为主，其加工能力超过 1 亿吨/年，结合清洁汽柴油生产和提高柴汽比，开发了降烯烃催化剂(GOR)和多产柴油催化剂。

在加氢精制与加氢裂化方面，开发了提高劣质催化柴油十六烷值的 MCI 技术和 RICH 技术；FCC 汽油选择性加氢脱硫异构降烯烃的 RIDOS 技术；高硫或高氮的 VGO 为原料的中压加氢裂化技术(RMC)。针对国产原油日益变重变劣和大量加工进口含硫原油的情况，开发了 S-RHT 减压渣油加氢处理技术，建成了 200 万吨/年渣油加氢处理装置，申请国内外专利 111 件。

催化重整是提高中国清洁汽油质量和增产化工原料的重要手段之一。开发的半再生式重整和连续重整催化剂都超过了进口催化剂的水平，在国内工业装置上普遍应用。半再生工艺和催化剂已实现技术出口。

2 在化工催化技术方面

石油烃蒸气裂解制乙烯的碳二、碳三馏分要选择性加氢，新开发的催化剂在空速、活性、选择性和寿命等方面都超过了进口催化剂，碳三加氢催化剂使用空速比国外催化剂高 2~4 倍，这些催化剂不仅国内使用，还出口多个国家。

开发的乙烯氧化制环氧乙烷催化剂在国内绝大部分装置上使用，选择性达到 82%。新一代的 YS-8500 催化剂的选择性达到 84%，2003 年将在工业装置上投用。

在乙烯和苯烃化制乙苯技术方面，开发了气相烃化催化剂，在引进装置上满负荷(乙烯质量空速 $3.25 \sim 3.33 \text{ h}^{-1}$)运转，乙烯转化率为 99.7%~100%，乙苯总选择性为 99.5%~99.8%，催化剂使用寿命超过 3 年。还开发了液相烃化催化剂和工艺，并用于乙苯装置扩能改造。实际运行结果表明，乙烯转化率为 100%，乙苯收率大于 99.5%，乙烯单耗 0.265，苯单耗 0.740，乙苯产品中二甲苯含量小于 $50 \mu\text{g/g}$ 。生产能力从 6.7 万吨/年提高到 8.9 万吨/年，催化剂寿命超过两年。正在开发新一代催化剂，用于 21.5 万吨/年乙苯装置建设。

开发了高空速乙苯脱氢制苯乙烯催化剂并在多套工业装置上应用。还开发了具有自主知识产权的苯乙烯工艺技术，已用于 10 万吨/年苯乙烯负压绝热脱氢装置建设。

研制的丙烯腈催化剂在多个工厂应用，丙烯腈单收超过 80%。还开发了丙烯腈成套技术，用于现有装置的扩能改造。

甲苯歧化与烷基转移反应使用特殊制备的高硅丝光沸石作催化剂，降低了生产成本并提高了催化性能；并且开发了 40 万吨/年装置的成套技术工艺包，用于装置建设并已投产，各项性能指标达到了国际先进水平。在此基础上，又完成了 87 万吨/年成套技术工艺包，并已成套技术出口。

研制了对苯二甲酸加氢精制用钨炭催化剂，用于国内两套 22.5 万吨/年 PTA 生产装置，综合性能达到同类进口催化剂的水平。

新型钛硅分子筛 HTS 和非晶态合金 SRNA 研制成功，并用于己内酰胺生产过程，使得环己酮肟化工艺和己内酰胺精制工艺取得了重要突破。以 HTS 为催化剂，由环己酮与氨、过氧化氢一步反应生成环己酮肟，环己酮单程转化率和环己酮肟选择性都大于 99.5%，过氧化氢利用率大于 90%，与现有环己酮肟生产技术相比，可减少投资 50%，降低生产成本 30%，不产生硫酸铵，是一个清洁生产过程。

非晶态合金 SRNA 催化剂已成功用于己内酰胺加氢精制过程，其活性和加氢后产品质量都优于骨架镍催化剂。由于 SRNA 具有磁性，又开发成功工业磁稳定床反应器及非晶态合金磁稳定床己内酰胺加氢精制新技术。

聚烯烃用 Z-N 催化剂方面，研制了淤浆法高密度聚乙烯催化剂(BCH)、气相法全密度聚乙烯催化剂(BCG、SCG)、淤浆进料气相聚乙烯催化剂(BCS)，在国内应用并出口东南亚。研制的聚丙烯催化剂(N、DQ)包括 5 个系列，其催化活性为 50kgPP/gcat，聚丙烯等规度为 99.9%，聚合物的熔体流动速率在 0.2~40g/10min 可调。该技术已获中、美等 10 多个国家专利授权，并以 1500 万美元向美国技术出口。茂金属聚乙烯催化剂中试研究及工业试验取得令人鼓舞的结果。

催化技术在中国石化技术进步方面的作用举足轻重，未来发展，在拓宽原料路线、改善环境、提高技术竞争力等方面加强催化技术研究具有十分重要的意义。

多相 - 均相杂合 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 催化剂 上烯烃氢甲酰化的研究[#]

林励吾 丁云杰 朱何俊 严 丽

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

均相催化氢甲酰化具有高活性、高选择性和反应条件温和等特点。然而，催化剂从产品中分离是困扰均相氢甲酰化工业应用的一大难题。几十年来，人们围绕这一问题进行了大量的研究，提出了均相催化多相化的方法。主要分为两类：一是将均相催化剂化学键合到载体上(通常是硅胶)制备固载化均相催化剂^[1]，反应后过滤即可分离催化剂和产品。另一种是用两相催化的方法^[2]，即将催化剂溶于与反应物和产品不相溶的另外一种溶剂(通常是水)，反应后倾析就可以分离出催化剂相。然而，前者制备过程复杂，而且活性金属中心易流失。后者的适用范围受到底物水溶性的限制。

含有有机和无机组分的有机 - 无机杂化催化体系一直是催化领域比较活跃的研究方向^[3]。如用手性的酒石酸改性雷尼镍催化剂催化加氢 β -酮酯和 α -链酮；吡啶调变的金属 Pt 催化剂催化加氢 α -酮酯^[4]，两种反应的产物的 ee 值高于 90% 以上。这些手性物质的加入主要改变了催化剂的空间结构，提高了催化剂的 ee 值等反应性能。

根据有机 - 无机杂化的概念，我们直接用有机膦(以 PPh_3 为例)的电子效应修饰无机 Rh/SiO_2 多相金属催化剂研制一种多相 - 均相杂合的新的有机 - 无机杂化催化剂。这种催化剂具有均相催化剂的活性选择性又具有多相催化的优点。

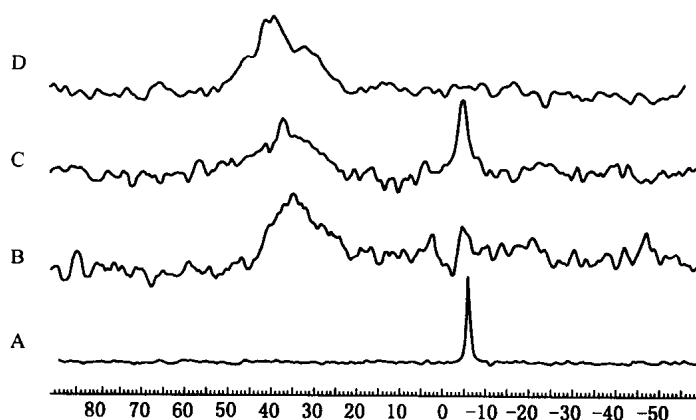


Fig. 1 ^{31}P MAS NMR spectra of PPh_3 modified Rh/SiO_2 catalysts

A: $\text{PPh}_3/\text{SiO}_2$; B: $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$; C: $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ treated by $\text{CO} + \text{H}_2$; D: $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$

图 1 是含 PPh_3 不同样品的 ^{31}P MAS NMR 图。 $\text{PPh}_3/\text{SiO}_2$ 中 PPh_3 的化学位移是 -6.2 。当 PPh_3 担载在 Rh/SiO_2 表面时在 34.1 处出现一大宽峰(谱 B)。 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 样品在 CO/H_2 中处理后(谱 C)发现，在 34.1 处的宽峰变小，并位移至 36.5 处。 $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$ (谱 D)中的 PPh_3 在 37.2 处有一宽峰，该峰归属于 PPh_3 和 Rh^+ 离子之间的配位键^[5]。谱 C 中 34.1 和谱 D 中 36.5 处宽峰不仅和 $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$ 上配位 PPh_3 的宽峰相似，而且化学位移也相近。由此证明 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 样品在用 CO/H_2 处理前后 PPh_3 、 Rh 之间的化学键都是配位键。

[#] 国家自然科学基金资助项目(20073046)。