

# 制备溶液 pH对 CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前体物相及其 CO 水汽变换反应活性的影响

房德仁<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>2</sup>, 杨越<sup>2</sup>, 张慧敏<sup>1</sup>, 林金士<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

**[摘要]** 用 X射线衍射、微分热重分析、程序升温还原、N<sub>2</sub> 吸附、N<sub>2</sub>O 滴定及常压微反活性评价技术考察了制备溶液 pH对 CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前体物相、催化剂物性参数及 CO 水汽变换反应活性的影响。实验结果表明, 催化剂前体中主要存在 3种物相: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>、(Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O。随着 pH的升高, Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 的含量先增加后减少, 而 (Cu, Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 的含量则随着 pH的升高单调上升。焙烧后的试样中形成的 CuO - ZnO 固溶体越多, CO 水汽变换反应活性越高。实验结果表明, CO 水汽变换反应是一个结构敏感型反应。

**[关键词]** 氧化铜; 氧化锌; 氧化铝; 催化剂; 前体; 一氧化碳; 水汽变换反应; 结构敏感

**[文章编号]** 1000 - 8144 (2005) 11 - 1032 - 05

**[中图分类号]** TQ 426. 82

**[文献标识码]** A

CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂自 20 世纪 60 年代以来被广泛应用于 CO 低温水汽变换反应。CO 水汽变换反应, 主要用于烃类蒸汽转化制氢及调节合成气中的 CO 含量等工业过程。近年来随着燃料电池的研制开发, 富氢条件下 CO 的脱除问题引起广泛关注<sup>[1,2]</sup>。由于 CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性高, 目前人们对其在水汽变换脱除 CO 方面的研究再度重视, 并在这方面开展了许多卓有成效的工作<sup>[3,4]</sup>。CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于合成甲醇时, 催化剂的前体物相与其性能密切相关<sup>[5~7]</sup>, 但对于 CO 水汽变换反应在这方面的研究却不多<sup>[8]</sup>。另外, 文献<sup>[9,10]</sup>中有关 CO 水汽变换反应是否为结构敏感型反应也存在两种截然不同的观点, 为此, 在这些方面开展工作十分必要。

本工作考察了 CuO - ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备方法与其前体物相及性能间的关系, 同时对 CO 水汽变换反应是否为结构敏感反应进行了初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂采用 Cu - Zn - Al 三元共沉淀方法制备。首先用去离子水配制出一定浓度的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (皆为分析纯试剂) 混合水溶液及 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液, 然后在沉淀温度为 80 的条件下, 将两种物料同时滴加到带搅拌的反应器中, 滴加完毕继续搅拌老化 1 h, 然后抽滤、水洗。滤饼在 110 干燥 10 h, 制得催化剂前体。取部分前体在马弗炉中在空气气氛下于 350 焙烧

4 h 制得催化剂试样。催化剂的最终组成为 m(CuO) : m(ZnO) : m(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 60 : 30 : 10。

用上述方法分别在制备溶液 pH 为 7, 8, 9, 10 的条件下制得催化剂前体试样 CZA7, CZA8, CZA9, CZA10 以及焙烧后催化剂试样 CZA7 - c, CZA8 - c, CZA9 - c, CZA10 - c。

### 1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 实验采用日本理学 D / Max - rb 型 X 射线衍射仪。测定条件: Cu 靶 (λ = 0.154 06 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

微分热重 (DTG) 实验采用上海天平分析仪器厂产 ZRY - 2P 型高温综合热分析仪。实验条件: 催化剂试样约 10 mg, 空气气氛, 升温速率 10 /min。

程序升温还原 (TPR) 及 N<sub>2</sub>O 滴定实验采用天津先权仪器公司产 TP5000 多用吸附仪。实验条件: 催化剂 (40 ~ 60 目) 用量 50 mg, 玻璃反应管内径 4 mm, 催化剂床层高度约 4 mm, 内置热电偶测温。用体积分数 10% H<sub>2</sub> - 90% N<sub>2</sub> 混合气作还原气, 热导检测器, 桥电流 80 mA, 升温速率 5 /min。还原后, 将反应器温度降至 80 并换成 N<sub>2</sub> 气, 用 N<sub>2</sub>O 滴定。滴定完毕再换成还原气, 进行第二次 TPR 实验, 按照两次 TPR 实验的结果可以测定出试样的 Cu 比表面积、Cu 晶粒大小及 Cu 分散度。

**[收稿日期]** 2005 - 05 - 01; **[修改稿日期]** 2005 - 06 - 06。

**[作者简介]** 房德仁 (1960 - ), 男, 山东省青州市人, 博士生, 教授, 电话 0535 - 6902514, 电邮 fdr@yut.edu.cn。联系人: 刘中民, 电话 0411 - 84685510, 电邮 zm1@dicp.ac.cn。

比表面积及孔分布测定采用美国 Micrometric 2010 物理吸附仪。以氮气作为吸附气体,在液氮温度下进行物理吸附测定。

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性用常压微反装置测定。催化剂 (40~60 目) 用量 0.50 g, 用 1:1 石英砂稀释。反应器为  $\phi 12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的不锈钢管, 长 300 mm, 内插  $\phi 3\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  的热电偶管。原料气体积组成: CO 7.57%, CO<sub>2</sub> 1.76%, H<sub>2</sub> 57.67%, N<sub>2</sub> 3.00%, H<sub>2</sub>O 30.00%, 气体总空速为 10 000 h<sup>-1</sup>。催化剂先用体积分数 10% H<sub>2</sub> - 90% N<sub>2</sub> 的混合气进行程序升温还原: 从室温经 1 h 升到 250, 然后在 250 恒温 2 h。还原完毕换成反应气, 并在 200, 220, 240, 260 下考察 CO 转化率。原料气和反应尾气的组成均用气相色谱分析, 热导检测器, 3 m 长 TDX-01 色谱柱, 柱温 80。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

催化剂前体及焙烧后催化剂试样的 XRD 谱图如图 1 和图 2 所示。由图 1 可看出, 在所考察的 pH 范围内, 催化剂前体中基本上都含有 3 种物相: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>、(Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>6</sub>A<sub>1</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, 但其含量随着 pH 的变化而改变。在 pH = 7~9 的范围内, 催化剂前体试样 (CZA7, CZA8, CZA9) 以 Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 两种物相为主, 并且其含量随着 pH 的增加而增多; 同时在此范围内出现少量 (Cu, Zn)<sub>6</sub>A<sub>1</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的衍射峰。在 pH = 10 的试样 (CZA10) 中出现了较多的类水滑石相 (Cu, Zn)<sub>6</sub>A<sub>1</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的衍射峰。

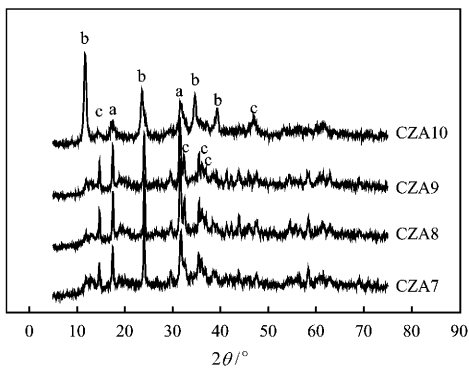


图 1 不同 pH 下制备的催化剂前体的 XRD 谱图

Fig 1 XRD spectra of catalyst precursors prepared at different pH.  
a Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>; b (Cu, Zn)<sub>6</sub>A<sub>1</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O;  
c (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>

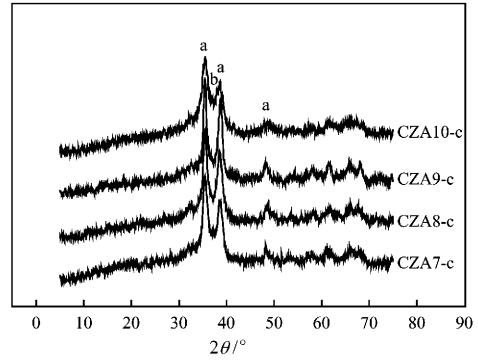


图 2 不同 pH 下制备的催化剂的 XRD 谱图

Fig 2 XRD spectra of catalyst prepared at different pH.  
a CuO; b ZnO

由图 2 可见, 焙烧后催化剂试样的 XRD 衍射峰都比较弥散, 基本上观察不到单独 ZnO 的衍射峰, 许多 CuO 的衍射峰都与 ZnO 的衍射峰相迭加, 说明 Cu 在物料中的分散度较高。

### 2.2 微分热重实验

催化剂前体的微分热重实验结果见图 3。由图 3 可见, 试样 CZA7, CZA8, CZA9 在 373~386 区间出现一个主要的分解峰, 在 150~300 区间出现一个极为弥散的分解峰。按照 Li 等<sup>[5]</sup>的实验结果, 在 373~386 区间的分解峰为 Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 的分解峰, 说明在 pH = 7~9 的范围内生成了较多的上述两种物相; 并且随着 pH 的增加, 分解峰的峰宽变窄, 说明其结晶度提高。而类水滑石相 (Cu, Zn)<sub>6</sub>A<sub>1</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的分解峰较为弥散, 说明这些试样中类水滑石相的结晶度极差。而试样 CZA10 在 220 左右出现了一个较为尖锐的类水滑石相的分解峰, 在 350~450 内出现了一个弥散的分解峰, 说明在 CZA10 中 A<sub>1</sub> 的分散度较高, 难以形成结晶度较好的 Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 物相。

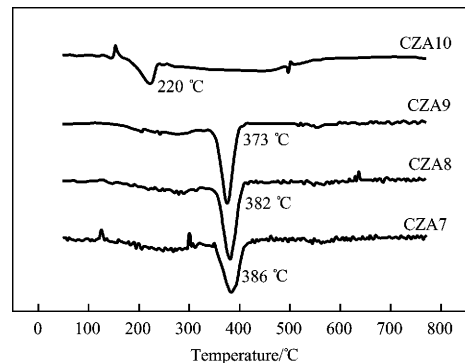


图 3 不同 pH 下制备的催化剂前体的 DTG 曲线

Fig 3 Differential thermogravimetry (DTG) curves of catalyst precursors prepared at different pH.

### 2.3 催化剂的活性评价

在常压及不同温度下考察了4个催化剂试样的CO水汽变换反应活性,结果如图4所示。

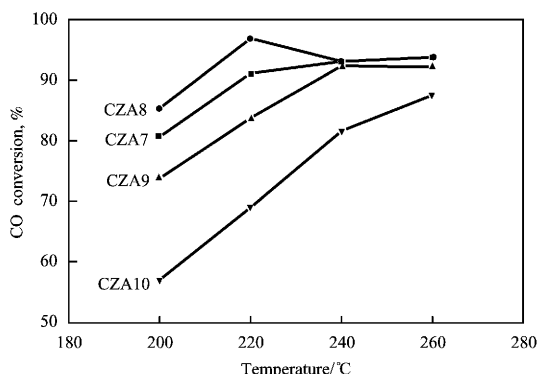


图4 不同温度下催化剂的CO水汽变换反应活性  
Fig 4 Activity of catalyst for CO water gas reaction at different temperatures

由图4可见,在低温区(240以下)随着pH的增加,催化剂的活性先升后降,在pH=8时催化剂

的活性最好。由于CO水汽变换反应是一个放热反应,因此,在240以上由于受热力学平衡限制,试样CZA7, CZA8, CZA9的CO转化率趋近,而试样CZA10由于活性较低,在实验温度范围内CO的转化率始终低于前3种试样。

### 2.4 TPR及比表面积测定结果

用 $N_2$ 吸附法测定的催化剂的BET比表面积、孔分布及 $N_2O$ 滴定法测定的Cu比表面积、Cu晶粒大小等结果如表1所示。

由表1可见,在所考察的pH范围内,催化剂的BET比表面积变化没有规律,而其孔体积和平均孔径则随着pH的升高而先减小后增加。说明在pH=7~9的范围内,主要是物料的结晶度在发生改变,物相变化相对较少;而在高pH时则由于形成了较多的类水滑石相,反而引起试样的比表面积、孔体积增加。Cu的比表面积也有类似的变化情况;而Cu粒子粒径则随pH的增大而减小。

表1 制备溶液pH对催化剂物性的影响

Table 1 Effect of pH on physical property of catalysts

Sample	BET			$N_2O$ passivation		
	Special surface area/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Pore volume/( $mL \cdot g^{-1}$ )	Average diameter/nm	Cu specific surface area/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Cu particle size/nm	Cu dispersion, %
CZA7	95.02	0.5676	23.89	48.1	8.42	11.90
CZA8	99.36	0.4147	16.69	34.2	11.85	8.44
CZA9	92.24	0.3723	16.15	22.1	18.40	5.45
CZA10	110.00	0.4672	16.99	43.1	9.40	10.60

从催化剂的TPR曲线(图5)可见,在pH=7~9的情况下,3种试样在220~240内有一个主要还原峰,其中还原峰温的变化顺序为CZA8 < CZA7 < CZA9,而CZA10的还原峰温向高温方向偏移较多,位于266附近,各试样的还原峰温的顺序与催化剂的活性变化顺序一致,即还原峰温低,催化剂活性高。由图4可见,CZA8, CZA7, CZA9的低温活性虽然不同,但差别较小,而CZA10的活性较前3个试样低得多,其原因应归于催化剂中CuO-ZnO间的作用程度不同。在220~240区间的还原峰可归结为CuO-ZnO固溶体中CuO的还原峰,而CZA10的还原峰可归为类尖晶石相 $(Cu, Zn)A_2O_4$ 中CuO的还原峰<sup>[7]</sup>。一般认为ZnO是一个助催化剂,它可以通过氢溢流促进CuO的还原。图5表明,CZA8中的CuO-ZnO结合状态较CZA7和CZA9中的紧密,因此,其还原峰温最低,而在CZA10中,由于 $(Cu, Zn)A_2O_4$ 物相较为稳定,不利于CuO的还原。

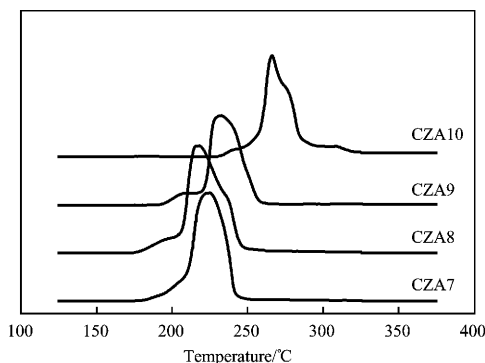


图5 不同pH下制备的催化剂的TPR曲线  
Fig 5 TPR (temperature programmed reduction) curves of catalysts prepared at different pH.

另外,为了考察ZnO和 $A_2O_3$ 对催化剂活性的影响,按照本实验的共沉淀法在不同pH下制备了Cu-A混合物,结果发现所有试样都没有活性。这说明在CO水汽变换反应中,ZnO作为助催化剂是必不可少的,而与其与CuO结合的紧密程度决定了催化剂的活性高低。在pH=10的条件下,由于形成了较多的 $(Cu, Zn)A_2O_4$ 相,大大减弱了CuO-ZnO

间的作用,不利于提高催化剂的活性。

将 200 时 CO 的转化率与催化剂的 Cu 比表面积作图 (图 6) 发现,在催化剂的活性与 Cu 比表面积间不存在线性关系,这说明 CO 水汽变换反应是一个结构敏感型反应,这与 Chinchin 等<sup>[9]</sup>的研究结果一致,而不同于 Gines 等<sup>[10]</sup>的研究结果。究其原因,在所研究的体系中,CuO 的存在形态各异,而由此形成的 Cu<sup>0</sup> 或 Cu<sup>+</sup> 对 CO 水汽变换反应的活性有差别。因此,单纯将 CO 水汽变换反应活性与 Cu 比表面积相关联是不科学的。虽然在 pH = 7 ~ 9 的 3 个试样中基本上形成了以 CuO - ZnO 固溶体为主相的体系,然而其中仍然生成了少量的类尖晶石相 (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并且其含量随着 pH 的升高而增加,而在 pH = 10 的试样中 (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的含量明显增多。根据以上结果,由 CuO - ZnO 固溶体和 (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 这两种物相生成的活性中心的 CO 水汽变换反应活性有明显差别,这就是催化剂的 Cu 比表面积与其活性间不存在线性关系的原因。

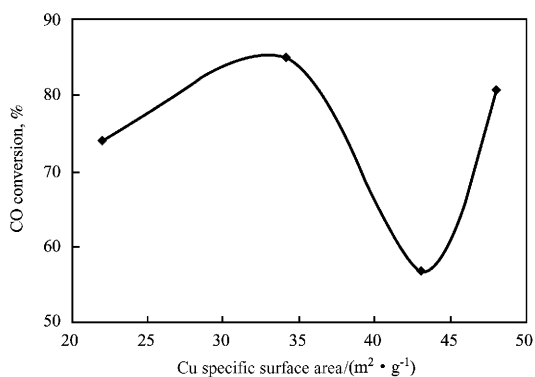


图 6 Cu 比表面积对 CO 水汽变换反应活性的影响  
Fig 6 Effect of Cu specific surface area on activity of CO water gas reaction

### 3 结论

(1) 在所考察的制备溶液 pH 范围内, CuO -

ZnO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前体中主要存在 3 种物相: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>、(Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O。随着 pH 的升高, Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 的含量先增加后减少,而 (Cu, Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 的含量则随着 pH 的升高而增加。

(2) 催化剂中 CuO - ZnO 固溶体越多, CO 水汽变换反应活性越高。CO 水汽变换反应是一个结构敏感型反应。

### 参 考 文 献

- 1 Son I H, Lane A M. Promotion of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Ce for Preferential Oxidation of CO in H<sub>2</sub>. Catal Lett, 2001, **76** (3 ~ 4): 151 ~ 154
- 2 Özkara S, Aksoylu A E. Selective Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation in H<sub>2</sub> - Rich Gas Streams over Activated Carbon Supported Catalysts Appl Catal A, 2003, **251**: 75 ~ 83
- 3 Tanaka Y, Uetaka T, Kikuchi R, et al CO Removal from Reformed Fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods Appl Catal A, 2003, **238**: 11 ~ 18
- 4 Wu Jingang, Saito M. Improvement of Stability of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the CO Shift Reaction J Catal, 2000, **195**: 420 ~ 422
- 5 Li Jinlu, Inui T. Characterization of Precursors of Methanol Synthesis Catalysts, Copper/Zinc/Aluminum Oxides, Precipitated at Different pHs and Temperatures Appl Catal A, 1996, **137**: 105 ~ 117
- 6 Pollard A M, Spencer M S, Thomas R G, et al Georgeite and Azurite as Precursors in the Preparation of Co - Precipitated Copper/Zinc Oxide Catalysts Appl Catal A, 1992, **85**: 1 ~ 11
- 7 房德仁, 刘中民, 刘德臣等. 铝盐加入方式对 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂性能的影响. 石油化工, 2004, **33** (11): 1 041 ~ 1 045
- 8 房德仁, 刘中民, 杨越等. 沉淀温度对 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前驱体物相及催化水煤气变换反应活性的影响. 催化学报, 2004, **25** (11): 920 ~ 924
- 9 Chinchin G C, Spencer M S. Sensitive and Insensitive Reactions on Copper Catalysts: the Water - Gas Shift Reactions and Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Catal Today, 1991, **10**: 293 ~ 301
- 10 Gines M J L, Amadeo N, Laborde M, et al Activity and Structure - Sensitivity of the Water - Gas Shift Reaction over Cu - Zn - Al Mixed Oxide Catalysts Appl Catal A, 1995, **131**: 283 ~ 296

## Influence of Precipitation pH on Phase Composition of Catalyst (CuO - ZnO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Precursors and Activity of Catalyst in CO Water Gas Reaction

Fang Deren<sup>1,2</sup>, Liu Zhongmin<sup>2</sup>, Yang Yue<sup>2</sup>, Zhang Huimin<sup>1</sup>, Lin Jintu<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Dalian Liaoning 116023, China;

2. Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai Shandong 264005, China)

[Abstract] Effect of precipitation pH on phase composition of catalyst (CuO - ZnO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) precursors was

studied by means of X - ray diffraction, differential thermogravimetry, temperature programmed reduction,  $N_2$  adsorption and  $N_2O$  titration. Activity of catalyst for CO water gas reaction (WGR) was evaluated in a differential fixed - bed reactor under atmospheric pressure. Precursors of catalysts were prepared by cocurrent coprecipitation. It was found that  $Cu_2CO_3(OH)_2$ ,  $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$  and  $(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  were main phases of catalyst precursors. At lower pH,  $Cu_2CO_3(OH)_2$  and  $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$  were main phases of precursors and their contents decreased with continuous raising of pH, but amount of  $(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  increased monotonously with raising of precipitation pH. CuO - ZnO solid solution formed during calcination and its amount was direct proportional to catalytic activity in WGR. Activity of catalysts firstly rose with increasing of precipitation pH, then dropped after reaching a maximum at pH = 8. Pure  $CuAl_2O_4$  hardly had any catalytic activity for WGR. No correlation had been observed between WGR activity and specific surface area of copper metal. That suggested WGR was a structure - sensitive reaction.

[ **Keywords** ] copper oxide; zinc oxide; alumina; catalyst precursor; carbon monoxide; water gas reaction; structure - sensitivity

(编辑 安 静)

## 欢迎订阅 2006年《精细石油化工》

《精细石油化工》杂志创刊于 1984年。它是经国家科委批准,由中国石化天津石油化工公司和中国石化集团精细石油化工科技情报中心站联合主办,国内外公开发行的技术性期刊。作为化学工业类核心期刊连续入选《中文核心期刊要目》,被美国化学文摘 CA、芬兰 Elsevier Bibliographic Databases、《中国期刊网》(www. chinajournal. net. cn)、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国石化文摘》、《中国石油文摘》等国内外著名检索机构、数据库收录。

《精细石油化工》的办刊宗旨是:报道国内外以石油为基础和与石油有关的精细化工方面的市场动向、生产应用进展和科技成就。报道范围包括油田化学品、日用化工产品、纺织染整助剂、催化剂、功能材料、医药、农药、皮革化学品、食品和饲料添加剂、胶粘剂、表面活性剂、工业水处理技术、合成材料助剂、炼油精细化学品、电子化学品、精细化工中间体及当代精细石油化工科学与工业的众多新兴领域。《精细石油化工》是从事精细石油化工领域的科技人员、经营管理干部以及院校师生必不可少的、适应性强的科技读物。

《精细石油化工》为双月刊,大 16开,64页,单月 18日出版,每本定价 8.00元,全年 6期 48.00元;国内邮发代号:18 - 125;国内订阅处:全国各地邮政局;国外邮发代号:BM 4379;国外总发行:中国国际图书贸易总公司。

地址:天津大港区天津石化公司《精细石油化工》编辑部 邮编:300271

电话:022 - 63804996 022 - 63804759 传真:022 - 63804996 电邮:jxsyhg@tpcc.com.cn