

几种分子筛催化剂对丁烯-2 齐聚反应的催化性能

刘 姝^{1,2,3}, 王立刚^{1,3}, 刘宏超^{1,3}, 孙新德¹, 刘中民¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001;

3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用连续固定床反应器, 考察了几种具有不同酸性和孔道尺寸的分子筛催化剂上丁烯-2 齐聚反应的性能, 并与固体磷酸(SPA)催化剂进行了对比。结果表明, 分子筛催化剂的酸性和孔道尺寸是影响丁烯-2 齐聚反应活性和选择性的重要因素。具有八元环孔道的分子筛的扩散阻力大, 反应活性很低; 十二元环分子筛的孔道降低了扩散阻力, 有利于提高催化剂的低温活性和 C_9^+ 选择性; 十元环分子筛的孔道尺寸和强酸中心可以提高催化剂的活性, 促进 C_9^+ 生成。SPA 催化剂上 C_9^+ 选择性低于 30%, 而具有强酸中心的十元环 ZSM-5 和 ZSM-22 分子筛, 以及十二元环 分子筛催化剂上可高达 50% 以上, 这说明分子筛催化剂具有更好的齐聚催化性能。

关键词: 分子筛催化剂; 孔道尺寸; 酸性; 丁烯; 齐聚; 高碳烯烃

中图分类号: O643 文献标识码: A

Catalytic Performance of Several Zeolite Catalysts for Oligomerization of Butene-2

LIU Shu^{1,2,3}, WANG Ligang^{1,3}, LIU Hongchao^{1,3}, SUN Xinde¹, LIU Zhongmin^{1*}

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

2 Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China;

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Butene-2 oligomerization was performed in a continuous flow fixed-bed reactor. Several zeolite catalysts with different acidity and textural properties were investigated in order to show the effects of acidity and pore size on the catalyst activity and selectivity for butene-2 oligomerization. A solid phosphorous acid catalyst was included as comparison. The acidity and pore size of various zeolites are important factors that influence the catalyst activity and selectivity for higher olefins in oligomerization. The zeolite with an 8-membered ring system shows low activity because of the strong diffusion resistance to butene-2. The zeolite with an 12-membered ring system lessens the diffusion limitation and results in a higher activity at lower temperature. As for the zeolites with a 10-membered ring system, the pore size and strong acidity improve the catalyst activity and selectivity for higher olefins further. Compared with the solid phosphorous acid catalyst with C_9^+ selectivity of less than 30%, the zeolite catalysts, such as ZSM-5, ZSM-22, and with 10- and 12-membered ring systems and with strong acid sites, show C_9^+ selectivity of more than 50%, which indicates the better catalytic performance of the zeolite catalysts.

Key words: zeolite catalyst; pore size; acidity; butene; oligomerization; higher olefin

由于石油资源短缺和环保要求, 传统的炼油技术已无法应对资源紧张和环境问题带来的挑战。清洁的替代燃料生产技术将对 21 世纪的石油加工产

生重要影响, 而低碳烯烃的生产及其齐聚过程则是替代资源经合成气生产液体燃料和化工原料的重要环节。另一方面, 由于我国原油加工能力的提高, 利

收稿日期: 2007-04-11. 第一作者: 刘 姝, 女, 1965 年生, 博士研究生。

联系人: 刘中民. Tel/ Fax: (0411) 84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

用价值低、富含烯烃的 C_4 会大幅度增加。低碳烯烃齐聚可以生产优质汽油、煤油和柴油调和组分,其工艺过程简单,设备费用和操作费用低,生产方式灵活。因此,在丁烯利用方案中,以齐聚反应为基础的丁烯综合利用越来越受到重视^[1]。

烯烃齐聚催化剂主要有均相催化剂、多相催化剂^[2]以及近几年开发的离子液体催化体系^[3]。均相催化剂用于生产线性长链烯烃,多相催化剂包括固体酸催化剂和负载型氧化物催化剂^[4,5], $C_6 \sim C_{12}$ 范围的支链烯烃通常以丙烯或丁烯为原料采用固体磷酸(SPA)催化剂生产。固体酸催化剂除 SPA 催化剂外,还有 SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸催化剂^[6,7]、强酸离子交换树脂催化剂^[8,9]、无定形孔硅铝催化剂^[10]和分子筛催化剂^[11~21]。其中 SPA 催化剂和分子筛催化剂是两类最重要的齐聚固体酸催化剂^[22]。但是,SPA 催化剂上的齐聚产物主要为汽油馏分,而且催化剂存在机械强度低、易于泥化结块、再生困难、活性组分易流失、设备腐蚀和环境污染等缺点。

分子筛催化剂具有反应效率高、操作灵活、无腐蚀、无污染、抗毒化能力强的特点,已引起人们的广泛关注。以 ZSM-5 分子筛为催化剂, Mobil 公司^[23]开发的 MOGD(Mobil's olefins to gasoline and distillate)工艺通过选择适宜的反应条件,可以生产优质车用燃料。但是,齐聚反应过程中生成的大分子产物容易阻塞 ZSM-5 分子筛的孔口,降低催化剂的活性;需要较高的反应温度,而且催化剂需频繁再生,从而增加了设备费用和操作费用。

对 ZSM-5 分子筛上齐聚反应的研究结果表明,齐聚产物分布受热力学、动力学、扩散限制、择形作用和副反应等多种因素影响^[24,25]。对于受扩散控制的反应,催化剂的孔道结构参数是影响其反应性能的重要因素,然而有关分子筛催化剂的孔道尺寸如何影响齐聚反应的活性和选择性尚未见文献报道。本文选择几种具有不同孔道尺寸和酸性的分子筛催化剂,考察了分子筛的孔道尺寸和酸性对丁烯-2 齐聚反应活性和产物分布的影响,并与工业上使用的 SPA 催化剂进行了对比。

1 实验部分

1.1 分子筛催化剂的制备

分子筛来自南开大学, $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 25。ZSM-5 分子筛来自上海复旭分子筛有限公司,

$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 60。ZSM-22 和 SAPO-11 分子筛由大连化学物理研究所 802 组提供,其中 ZSM-22 分子筛的 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 67, SAPO-11 分子筛的 $n(SiO_2)/n(P_2O_5)/n(Al_2O_3)$ 0.206/0.335/0.393。SAPO-34 分子筛由本实验室合成,其中 SAPO-34(a) 的 $n(SiO_2)/n(P_2O_5)/n(Al_2O_3)$ 0.105/0.370/0.401; SAPO-34(b) 的 $n(SiO_2)/n(P_2O_5)/n(Al_2O_3)$ 0.196/0.595/0.398。SPA 催化剂来自锦州催化剂厂,其中 $w(P_2O_5) = 37.65\%$ 。

所用分子筛均在一定条件下脱除模板剂,硅铝分子筛样品使用前经与 NH_4NO_3 水溶液交换,并在一定温度下脱除 NH_3 转化为 H 型。所有催化剂样品经压片成形,破碎,筛取 20~40 目的颗粒待用。

1.2 分子筛催化剂的表征

分子筛催化剂样品的比表面积和孔结构在美国 Quantachrome Autosorb-1 型自动物理吸附仪上测定,样品经 350 °C 脱气处理 3 h,在 -196 °C 温度下进行 N_2 吸附。由 BET 方程计算比表面积,取 p_0/p 最大值计算总孔体积, t -plot 法计算微孔体积和微孔面积。 NH_3 -TPD 谱在美国 Micromeritics 公司 AutoChem 2910 型自动化学吸附仪上测定。将 0.2 g 催化剂样品装入石英反应管中,在 Ar 气氛中 650 °C 活化 30 min 后降温至 100 °C,脉冲进 NH_3 至吸附饱和,再用 He 吹扫至基线平稳,然后以 15 °C/min 的速率升温至 600 °C,脱附 NH_3 用 TCD 检测。

1.3 分子筛催化剂的性能评价

催化剂的性能评价在连续流动固定床反应器 (ϕ 13 mm, 10 ml) 中进行。催化剂和石英砂按质量 1/7 的比例混合。反应前,催化剂在高纯 N_2 气氛中 500 °C 原位活化 30 min,冷却至室温。原料来自抚顺石油二厂甲乙酮车间,未经净化处理直接使用,其主要烃类组成为丁烯-2 89.84%, 正丁烷 9.50%。另外,原料中所含杂质为硫 0.0014%, 炔 0.05%, 二烯(0.01%~0.03%)。原料由高压恒流泵供给,反应产物收集在不锈钢储罐中。用自制的带压密封采样器采样,样品放置在冰箱中,充分冷却后进行色谱分析。

采用海欣 920 型气相色谱仪分析反应产物全组成, FID 检测, OV-1 弹性石英毛细管柱 (ϕ 0.25 mm \times 150 m), 用江申 3070 工作站处理数据。 C_8^- 组分异构体的数目较少,参照汽油 PONA 分析结果定性, C_9^+ 组分采用正构烷烃定性,进行馏程分析,不同馏分校正因子按 1 计算。在反应产物全组成分

析中, C_{5+} 组分定义为液相产物, C_{5+} 馏分含量之和定义为液体收率, 不同馏分的收率与液体收率之比定义为液相产物的选择性.

2 结果与讨论

2.1 分子筛催化剂的结构性质

图 1 为不同分子筛样品的 XRD 谱. 可以看出, 这些分子筛样品均具有很好的结晶度. 表 1 为不同分子筛样品的孔结构性质.

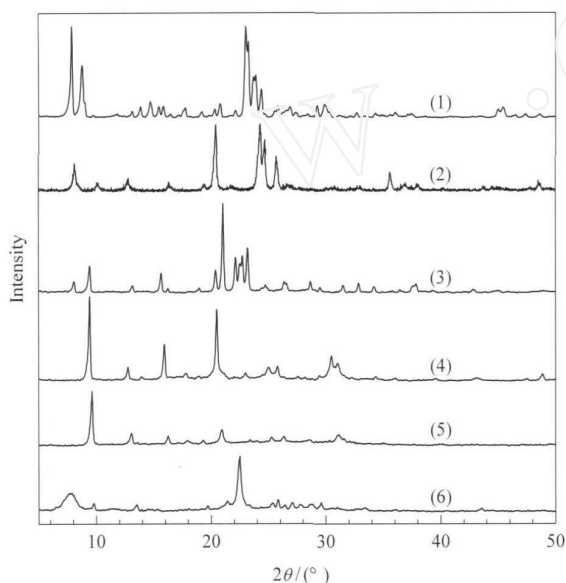


图 1 不同分子筛样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of various zeolite samples
(1) ZSM-5, (2) ZSM-22, (3) SAPO-11,
(4) SAPO-34(a), (5) SAPO-34(b), (6)

表 1 不同分子筛样品的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of various zeolite samples

Sample	A_{BET} m ² /g	A_{ext} m ² /g	A_{mic} m ² /g	V_{tot} ml/g	V_{mic} ml/g	Pore size (nm × nm)	N
ZSM-5	366	128	238	0.274	0.117	0.54 × 0.52	10
ZSM-22	195	12	183	0.476	0.092	0.44 × 0.55	10
SAPO-11	171	52	119	0.226	0.056	0.39 × 0.63	10
SAPO-34(a)	298	42	255	0.201	0.126	0.38 × 0.38	8
SAPO-34(b)	413	187	261	0.377	0.108	0.57 × 0.75	12

A_{BET} — Specific surface area; A_{ext} — External surface area; A_{mic} — Micropore surface area; V_{tot} — Total pore volume; V_{mic} — Micropore volume; N — Member numbers of the ring.

2.2 分子筛催化剂的酸性

采用 NH_3 -TPD 谱可表征分子筛催化剂的酸性. 图 2 为不同样品的 NH_3 -TPD 谱. 将图 2 中各分子筛样品的 NH_3 -TPD 曲线进行 Gaussian 线性分峰拟合, 可得到各脱附峰的峰温, 积分计算后可得各

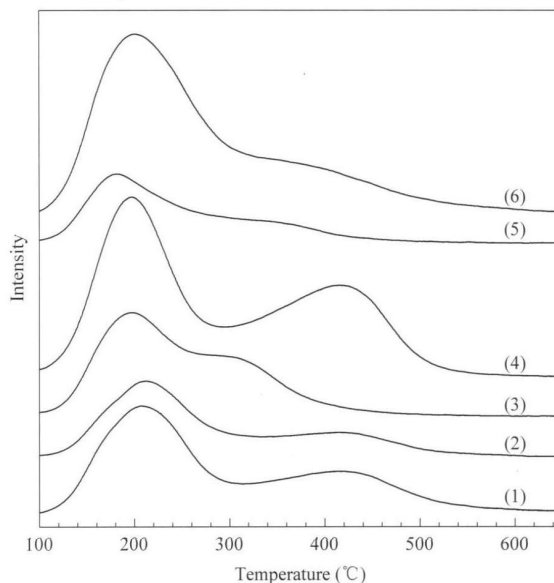


图 2 不同分子筛样品的 NH_3 -TPD 谱

Fig 2 NH_3 -TPD profiles of various zeolite samples
(1) ZSM-5, (2) ZSM-22, (3) SAPO-11,
(4) SAPO-34(a), (5) SAPO-34(b), (6)

拟合峰的面积, 结果列于表 2. 可以看出, ZSM-5 和 ZSM-22 分子筛具有低温、中温和高温 3 个拟合峰, 且 ZSM-5 分子筛各拟合峰的积分面积均大于 ZSM-22. SAPO-11 分子筛没有高温拟合峰, 只有低温和中温拟合峰, 且低温拟合峰面积和峰温略低于 ZSM-5 分子筛, 中温拟合峰面积高于 ZSM-5 分子筛. 这说明 ZSM-5 和 ZSM-22 具有一定的强酸中心, SAPO-11 只有弱酸和中强酸中心. SAPO-34(a) 样品有 3 个拟合峰, 其峰位与 ZSM-5 相近, 各峰面积均明显大于 ZSM-5 分子筛. SAPO-34(b) 样品没有高温拟合峰, 低温和中温拟合峰面积远低于 ZSM-5 分子筛. 因此, SAPO-34(a) 样品的酸性比 ZSM-5 强, 而 SAPO-34(b) 样品的酸性比 ZSM-5 弱. 分子筛也具有弱酸、中强酸和强酸中心, 而且其弱

表 2 不同分子筛样品的 NH_3 -TPD 谱数据

Table 2 NH_3 -TPD data of various zeolite samples

Sample	Peak temperature (°C)			Relative peak area		
	LT	MT	HT	LT	MT	HT
ZSM-5	211	327	419	7.29	1.97	3.88
ZSM-22	208	311	413	5.96	0.93	2.48
SAPO-11	196	307	—	7.13	5.02	—
SAPO-34(a)	197	316	423	11.77	3.63	7.49
SAPO-34(b)	184	309	—	4.44	0.97	—
	201	307	428	12.79	5.76	3.58

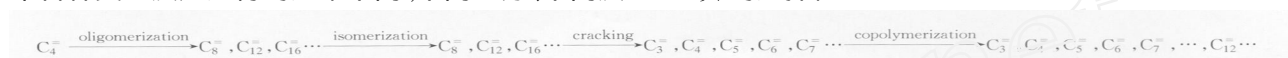
LT — Low temperature; MT — Medium temperature; HT — High temperature.

酸和中强酸量远高于 ZSM-5, 强酸量略低于 ZSM-5, 但高于 ZSM-22.

2.3 十元环分子筛上的丁烯-2 齐聚反应

根据齐聚反应机理, 丁烯-2 齐聚存在一个复杂的反应途径^[24, 25]. 图式 1 为丁烯齐聚反应途径. 其中各种类型反应进行的速率不同, 不同组分、不同反

应之间相互影响, 所以液体收率及液相产物分布与反应条件及催化剂的性能有关. 在低温和高压条件下, 以齐聚反应为主, C_{9+}^- 主要来源于丁烯三聚及三聚以上产物, 是一定反应条件下齐聚、裂化甚至共聚等反应共同作用的结果, 反映丁烯-2 总反应过程对 C_{9+}^- 的选择性.



图式 1 丁烯-2 齐聚反应途径

Scheme 1 Reaction route of butene-2 oligomerization

表 3 为丁烯-2 在 ZSM-5 上的齐聚反应结果. 可以看出, 随着反应温度的升高, 液体收率迅速升高后有所降低, 在 260 达到最大值; C_{9+}^- 选择性也有相似的变化. 这说明在一定温度范围内, 提高温度有利于提高液体收率和 C_{9+}^- 选择性. 这是由于提高反应温度时, 齐聚反应速率加快, 有利于高沸点产物的形成; 当温度提高到一定值时, 裂化反应起主导作用, 致使 C_{9+}^- 选择性降低.

表 3 丁烯-2 在 ZSM-5 上的齐聚反应结果

Table 3 Results of butene-2 oligomerization over ZSM-5

/	Y(L)/ %	Liquid composition (%)		
		C_{5-7}^-	C_8^-	C_{9+}^-
210	32.7	6.6	64.4	28.9
230	53.9	6.5	42.5	51.0
240	82.2	4.7	25.0	70.3
250	84.4	5.5	20.2	74.3
260	86.0	5.5	16.9	77.6
270	83.4	9.3	9.9	80.8
280	83.0	10.5	9.3	80.2
300	84.5	14.8	8.4	76.8

Reaction conditions: feedstock composition butene-2 89.84%, *n*-butane 9.50%; V = 10 ml, LVHS = 1 h⁻¹, p = 4.5 MPa, n(SiO₂)/n(Al₂O₃) = 60.
L — liquid.

ZSM-5, ZSM-22 和 SAPO-11 均为十元环分子筛, 孔道尺寸相近, 但是酸性不同. 因此, 这 3 种分子筛上的反应结果主要反映酸性对丁烯-2 齐聚反应的影响. 表 4 为丁烯-2 在十元环分子筛上的齐聚反应结果. 对比表 4 结果和表 2 中分子筛的酸性可以看出, 3 个分子筛催化剂上的液体收率和 C_{9+}^- 选择性与其酸性, 特别是强酸中心的量呈对应关系.

ZSM-5 的强酸量最多, 其液体收率和液相产物中 C_{9+}^- 含量最高; ZSM-22 次之; SAPO-11 分子筛基本上没有强酸, 其液体收率和液相产物中 C_{9+}^- 含量最少. 这说明弱酸和中强酸对丁烯-2 齐聚具有一定的催化活性, 但强酸中心对提高十元环分子筛催

化剂的活性和高碳烯烃选择性具有重要作用.

此外, 表 4 中的反应结果与 ZSM-5, ZSM-22 和 SAPO-11 的比表面积及微孔体积呈对应关系. 分子筛样品的比表面积和微孔体积越大, 液体收率和 C_{9+}^- 选择性越高. 这说明催化剂的孔道结构影响齐聚反应性能. 但是, 对于 ZSM-22 分子筛, 温度升高时, C_{9+}^- 选择性比 ZSM-5 低. 这可能与较大的总孔体积有关, 有待进一步研究.

表 4 丁烯-2 在十元环分子筛上的齐聚反应结果

Table 4 Results of butene-2 oligomerization over zeolites with 10-membered rings

Sample	/	Y(L)/ %	Liquid composition (%)		
			C_{5-7}^-	C_8^-	C_{9+}^-
ZSM-5	230	66.6	7.3	38.2	54.5
	260	75.3	7.0	13.8	79.2
	300	84.3	15.6	10.5	73.9
ZSM-22	230	63.1	3.1	41.5	55.8
	260	66.1	5.7	38.5	55.8
	300	76.9	13.0	29.9	57.1
SAPO-11	230	34.5	4.2	71.3	24.5
	260	48.7	5.2	66.3	28.5
	300	64.9	6.7	59.8	33.5

The reaction conditions are the same as in Table 3 but p = 4.0 MPa.

2.4 SAPO-34 上的丁烯-2 齐聚反应

表 5 为丁烯-2 在 SAPO-34 上的齐聚反应结果. 两种酸性不同的 SAPO-34 分子筛样品在 260 甚至 300 时, 液体收率不足 20%, 远低于 ZSM-5 分子筛在 230 时的液体收率 (53.9%). SAPO-34 是

表 5 丁烯-2 在 SAPO-34 上的齐聚反应结果

Table 5 Results of butene-2 oligomerization over SAPO-34

Sample	/	Y(L)/ %	Liquid composition (%)		
			C_{5-7}^-	C_8^-	C_{9+}^-
SAPO-34(a)	260	14.5	11.5	60.7	27.7
	300	18.5	6.4	72.6	21.0
SAPO-34(b)	300	4.9	4.3	32.7	63.0

The reaction conditions are the same as in Table 4.

八元环分子筛,其孔道尺寸小于 ZSM-5 的十元环孔道。由于孔道尺寸过小,对反应物扩散阻力大,反应主要发生在分子筛的外表面。因此,无论酸性强弱,SAPO-34 分子筛的活性都远低于 ZSM-5。

2.5 分子筛上的丁烯-2 齐聚反应

表 6 为丁烯-2 在 分子筛上的齐聚反应结果。与 ZSM-5 分子筛相比, 分子筛的弱酸和中强酸量均较高,强酸量略低,但在 210 时 分子筛上的液体收率和 C_{9+}^- 选择性分别为 62.8% 和 52.0%, 远高于 ZSM-5; 温度高于 230 时, 上的液体收率和 C_{9+}^- 选择性反而低于 ZSM-5。与 ZSM-22 分子筛相比, 分子筛的强酸、中强酸和弱酸量均较高,但温度高于 230 时, 分子筛上的液体收率和 C_{9+}^- 选择性仅接近或低于 ZSM-22 分子筛。

表 6 丁烯-2 在 分子筛上的齐聚反应结果
Table 6 Results of butene-2 oligomerization over zeolite

/	Y(L)/ %	Liquid composition (%)		
		C_{5-7}^-	C_8^-	C_{9+}^-
180	54.5	5.0	50.6	44.4
200	63.2	4.8	42.2	53.0
210	62.8	5.2	42.8	52.0
230	66.4	7.2	33.6	59.2
260	62.3	8.2	35.8	56.0
300	62.4	11.0	42.1	46.9

The reaction conditions are the same as in Table 4.

分子筛具有由十二元环构成的三维孔道体系。由于分子筛孔道尺寸较大,降低了反应物分子的扩散阻力,在较低的温度(210)下就可达到较高的齐聚反应活性和 C_{9+}^- 选择性; 在较高温度(260)下, 分子筛上的液体收率和 C_{9+}^- 选择性却较 ZSM-5 低。这可能是由于丁烯-2 在 分子筛孔道孔内的停留时间缩短所致,也说明分子筛的孔道对物料扩散的限制在一定条件下有利于高沸点产物的生成。

2.6 SPA 催化剂上的丁烯-2 齐聚反应

磷酸有正磷酸、焦磷酸和偏磷酸 3 种化学状态,其中正磷酸和焦磷酸是固体磷酸催化剂的活性组分,而偏磷酸则无催化活性; 反应温度高于 240 时,活性组分将失水转化为偏磷酸,所以 SPA 催化剂的使用温度较低。表 7 为丁烯-2 在 SPA 催化剂上的齐聚反应结果。可以看出, SPA 催化剂上的液体收率及 C_{9+}^- 选择性均不如 ZSM-5 和 分子筛上高。SPA 催化剂为中强酸^[26], 孔道尺寸大,但 C_{9+}^- 选择性却低于 ZSM-5, ZSM-22 和 分子筛。

表 7 丁烯-2 在 SPA 催化剂上的齐聚反应结果

Table 7 Results of butene-2 oligomerization over SPA catalyst

/	Y(L)/ %	Liquid composition (%)		
		C_{5-7}^-	C_8^-	C_{9+}^-
180	46.2	5.9	73.9	20.2
210	67.2	9.4	63.1	27.6
220	62.8	8.1	71.0	20.9

The reaction conditions are the same as in Table 4. SPA — Solid phosphorous acid.

3 结论

酸性和孔道尺寸是影响分子筛上丁烯-2 齐聚反应活性和选择性的重要因素,增大孔道尺寸可以降低对反应物的扩散限制,提高反应活性。八元环分子筛对丁烯-2 的扩散阻力大,其催化活性很低; 十二元环分子筛可以提高催化活性和 C_{9+}^- 选择性; 十元环分子筛的孔道尺寸和强酸中心可以增加催化活性和 C_{9+}^- 选择性。与 SPA 催化剂相比,分子筛催化剂对丁烯-2 齐聚反应具有更好的齐聚催化性能。因此,设计和选择丁烯齐聚分子筛催化剂应该考虑酸性和孔道参数对其活性和选择性的影响,以优化催化剂的性能。

参 考 文 献

- 1 白尔铮. 化工进展 (Bai E Zh. *Chem Ind Eng Progr*), 2004, **23**(4): 370
- 2 O'Connor C T, Kojima M. *Catal Today*, 1990, **6**(3): 329
- 3 杨昕, 戴立益, 单永奎, 何鸣元. 催化学报 (Yang X, Dai L Y, Shan Y K, He M Y. *Chin J Catal*), 2003, **24**(12): 895
- 4 洪庆尧, 谢红霞, 盖月庭, 果卉. 石油化工 (Hong Q Y, Xie H X, Cai Y T, Guo H. *Petrochem Technol*), 2001, **30**(12): 899
- 5 单炜军, 贺民, 蔡天锡. 石油化工 (Shan W J, He M, Cai T X. *Petrochem Technol*), 2005, **34**(3): 233
- 6 Mantilla A, Ferrat G, Lopez-Ortega A, Romero E, Tzompantzi F, Torres M, Ortiz-Islas E, Gomez R. *J Mol Catal A*, 2005, **228**(1/2): 333
- 7 Mantilla A, Tzompantzi F, Ferrat G, Lopez-Ortega A, Alfaro S, Gomez R, Torres M. *Catal Today*, 2005, **107/108**: 707
- 8 Alcantara R, Alcantara E, Canoira L, Franco M J, Herrera M, Navarro A. *React Funct Polym*, 2000, **45**(1): 19
- 9 Yoon J W, Chang J-S, Lee H D, Kim T-J, Jhung S H. *J Mol Catal A*, 2006, **260**(1/2): 181
- 10 Peratello S, Molinari M, Bellussi G, Perego C. *Catal Today*, 1999, **52**(2/3): 271

- 11 Occelli M L, Hsu J T, Galya L G. *J Mol Catal*, 1985, **32**(3): 377
- 12 Miller S J. *Stud Surf Sci Catal*, 1987, **38**: 187
- 13 Wilshier K G, Smart P, Western R, Mole T, Behrsing T. *Appl Catal*, 1987, **31**(2): 339
- 14 Schwarz S, Kojima M, O'Connor C T. *Appl Catal*, 1989, **56**(1): 263
- 15 Wang D Zh, Lu X D, Dou X Y, Li W B, Yang C H. *Appl Catal*, 1990, **59**(1): 75
- 16 O'Connor C T, Schwarz S, Kojima M. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, **65**: 491
- 17 Ngandjui L M T, Thyron F C. *Ind Eng Chem, Res*, 1996, **35**(4): 1269
- 18 Nkosi B, Ng F T T, Rempel G L. *Appl Catal A*, 1997, **161**(1/2): 153
- 19 Chiche B, Sauvage E, Di Renzo F, Ivanova I I, Fajula F. *J Mol Catal A*, 1998, **134**(1/3): 145
- 20 Martens J A, Ravishankar R, Mishin T E, Jacobs P A. *Angew Chem, Int Ed*, 2000, **39**(23): 4376
- 21 Yoon J W, Chang J-S, Lee H-D, Kim T-J, Jhung S H. *J Catal*, 2007, **245**(1): 253
- 22 Martens J A, Verrelst W H, Mathys G M, Brown S H, Jacobs P A. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**(35): 5687
- 23 Tabak S A, Krambeck F J. *Hydrocarbon Process, Int Ed*, 1985, **64**(9): 72
- 24 Tabak S A, Krambeck F J, Garwood W E. *AIChE J*, 1986, **32**(9): 1526
- 25 Quann R J, Green L A, Tabak S A, Krambeck F J. *Ind Eng Chem, Res*, 1988, **27**(4): 465
- 26 温陵生, 刘雅娟, 张武阳, 徐征, 崔圣范, 丁一, 王世立. 高等学校化学学报 (Wen L Sh, Liu Y J, Zhang W Y, Xu Zh, Cui Sh F, Ding Y, Wang Sh L. *Chem J Chin Univ*), 1994, **15**(3): 428

(Ed W G Zh)

第 14 届国际催化大会会前研讨会征稿通知

第 14 届国际催化大会会前研讨会将于 2008 年 7 月 9~12 日在美丽的海滨城市大连召开. 会议由中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室承办, 会议主席由国际催化理事会副主席、中国化学会催化专业委员会主任、中科院大连化学物理研究所李灿院士担任.

会议的主题是纳米催化的理论与实践, 包括纳米催化剂的制备、纳米催化材料的表征及其在催化过程中的应用以及纳米催化体系的理论研究等. 会议形式分为邀请报告、口头报告与墙报展示. 到目前为止, 会议已经邀请到包括 A. T. Bell 教授、K. Domen 教授、D. W. Goodman 教授、H. H. Kung 教授、Max Lu 教授和 Jackie Ying 教授在内的 15 位国际著名催化学者作邀请报告. 会议组委会还将继续邀请更多的催化方面的专家参加会议.

本次会议的摘要投稿截止日期是 2008 年 3 月 31 日, 注册截止日期是 2008 年 7 月 9 日. 具体的会议介绍及日程安排请登陆 <http://nano.dicp.ac.cn> 查看, 具体事宜请与大会组委会秘书长申文杰研究员联系. 欢迎催化界同仁和同学们积极投稿并前来大连参加会议.

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室
第 14 届国际催化大会会前研讨会组委会)