

基本有机合成译丛

催化剂专辑

基本有机合成译丛编译委员会编

第 1 辑

基本有机合成译丛
催 化 剂 专 辑
(1)

基本有机合成译丛编译委员会编

*

上海市科学技术翻译馆出版
(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 850×1156 1/32 印张 4 8/32 字数 154,000
1965年8月第1版 1965年8月第1次印刷
印数 1—2,500

编号 15·306 定价(科七) 0.75 元

54.2855
538
1:2

34579/12

前 言

在近代化学工业中,催化作用已经成为最重要的手段之一。許多基本化学工业的形成和发展,都与这方面的科学技术成就有密切的关系,因此我們觉得有必要編譯出版“催化剂专輯”。

虽然催化反应已广为应用,但是催化剂的选择和催化过程的设计,目前在很大的程度上还带有經驗性。国内外有很多研究者都在致力于探求催化作用的客观規律,发表的文献很多;在本专輯的首二輯中,试图从促进工业生产实践出发,介紹某些基本知識和技术成就;供有关工程技术人员参考。选题以近代的綜合性評述为主,亦考虑到某些对工业研究有直接意义的論文。

本专輯首二輯的内容分成四类: 1. 催化剂的选择与评价; 2. 催化剂的制造和使用; 3. 催化反应动力学和反应工程学; 4. 催化剂的研究方法。在工业过程的研究和实施中,必須同时考虑这些方面,而且它們之間有錯綜复杂的关系。

在第一部分中包括“催化剂的选择与评价”一文,对催化工作者的实践活动具有引論的意义。篩选催化剂常常要花費很大的实验工作量,“組合篩选法选择催化剂”一文,建議了一种节约工作量的研究方案。

如何制成催化剂是从事研究和生产实践的第一道关口。第二部分中所介紹的“催化剂的制备和性质”一文,概略地回顾了这一专门技术。在这一部分中还介紹了有关固体热处理的論文,固体的热处理在工业催化剂的生产过程中常常是關鍵性的步驟之一。

第三部分編入有关催化反应动力学和反应工程学的論著,包括 O. A. Hougen 著的“固体催化剂的工程学方面”及其他三篇論文。其中主要論述催化反应中的传质、傳热和傳动,并指出反应动力学模型对指导生产实践的重要意义。这些知識对工程技术人员在过程設計和反应器設計方面均极为重要;同样,对理論研究者

及試制新催化劑的工作者亦是如此，因為缺乏正確的工程觀點，常常會走不必要的彎路。

近代催化理論的發展和技術成就與研究方法的進展有密切的關係，第四部分選輯這方面的論文。“催化劑的結構和測試方法”一文對近代研究方法作了一般性的介紹。其他几篇主要介紹工業催化劑宏觀結構數據的測定方法，包括表面積、孔結構和微晶大小等的研究。從篩選催化劑和研究反應動力學的角度，介紹了差熱分析技術的應用和半自動工作的微型反應器。最後一文“鉻的氧化物-氧-水系統的物理化學性質和催化性能”可作為應用多種方法對催化劑和催化反應系統進行綜合研究的例子。

在本專輯的定題和編審過程中，蒙汪仁先生大力協助，特此誌謝。

由於水平的限制，選題、譯文和編排等方面的不妥之處尚多，希望讀者指正。

編 者

1964 年 12 月

52020

目 录

· 第一輯 ·

2057P/12

催化剂的选择与评价

1. 催化剂的选择与评价 1
2. 組合筛选法选择催化剂 11

催化剂的制造和使用

3. 催化剂的制备和性质 15
4. 用热分解法生产催化剂时大气氛对催化剂表面性质的影响 25
5. 催化剂的中毒及其寿命 32

催化反应动力学和反应工程学

6. 固体催化剂的工程学方面 43
7. 多相催化作用与傳遞現象 77
8. 催化动力学理論及其在实践中的作用 99
9. 催化反应器的設計 115

· 第二輯 ·

催化剂的研究方法

1. 催化剂的結構和測試方法 135
2. 研究催化作用的半自动化微型反应器 153
3. 用吸附法測定催化剂比表面和孔結構 167
4. 用空气吸附測量比表面的簡易方法 185
5. 由吸附数据計算孔隙大小分布之改进方法 189
6. 多孔物质的孔隙大小分布——压汞測孔仪和粗孔分布曲綫的測定 198
7. 載体上金属催化組份粒子大小的測定——鉛-硅胶催化剂的研究 210
8. 差热分析在催化剂研究中的应用——催化剂特性的快速鉴定 220
9. 鉻的氧化物-氧-水系統的物理化学性质和催化性能 225

催化劑的選擇與評價

1. 催化劑的選擇與評價

H. L. Emerson

提要：本文概括地論述催化劑的選擇和評價。文章從選擇新催化劑時應進行的預備性研究、動力學性質測試方法、如何整理數據、怎樣消除傳質控制，一直講到如何根據近代理論來組織新的催化劑的研究。

據 Balandin 報告^[1]，關於氮的合成，德國化學家們曾試驗了 2 萬個催化劑配方。但是如此廣泛的篩選方案，頗為花費，故希望有一個系統來測定：哪些性質控制着催化劑的活性、選擇性及穩定性？使用催化劑時涉及哪些物理上的限制？

通常生產過程中，催化劑須具有高度活性。此處所謂活性，系指在給定溫度與反應物濃度下，單位時間內單位催化劑重量或表面形成的產物克分子數。因此對於給定的反應設備投資額而言，高度活性的催化劑將具有高的生產速度。此外，還希望催化劑有良好的選擇性，此處選擇性百分率定義為：一種給定產物的克分子數，除以一種反應物轉化的總克分子數，再乘以 100。從經濟觀點來看，對於特殊產物具有高選擇性是非常重要的。優良催化劑的第三個要求系穩定性，催化劑應不易於機械崩裂或粉碎，為了保持高水平的活性與選擇性，催化劑應該在化學上穩定並能抗毒。許多情況中催化劑的價格與其再生能力系重要的經濟因素。

一、准备工作

在考慮一個新反應時，了解各種可能的反應的熱力學是有價值的。若是可逆反應，了解產物的平衡濃度甚為重要，因為不論有無催化劑，這是轉化的熱力學極限。必須記着，接近平衡時，淨的正向反應速率接近於零。催化劑可迅速使反應系統轉化至一個亞平衡狀態，這樣，催化劑似乎可以改動系統的熱力學。但从自由能觀點來看，這不是真平衡。

對於一個新反應，最好試將反應中的重要步驟歸屬為水合、加氫、氧化、碳-碳鍵破裂等，然後可試用已知催化劑來證實所假定的步驟^[44, 45]。但一個反應的重要步驟往往不易猜測，亦可能需用一個二元的催化劑才能順利地完

成此反应^[78]。二元催化剂有时可用机械混和的方法制得，更常见的是将紧密混和的组份载于同一载体上。此载体可以是一个共催化剂，例如在炔重整过程中用铂载于氧化铝上。

应测试在操作条件下伴生的非催化气相反应。为此，可将反应物通过空的或填充有惰性物质的反应器^[76]。在评价催化剂性能时，有时应在总转化率中校正气相反应部分。倘催化剂中含有载体，则空白载体的催化活性，应在分别的试验中测定。

二、试验方法

采用微型反应器^[39]或升温反应器^[8]可迅速地筛选催化剂。可在相同的投料及操作条件下，用一组试验反应器来直接比较催化剂。在迅速筛选时，每次试验后须仔细清洗反应器，因为在反应器内，一种催化剂的残余物将染污下一种催化剂，而影响其性能。

在微分流动反应器中，加入物料的一小部分被转化成产物。若微分反应器内，少量的催化剂被维持在比较一致的温度范围内，则测得的转化率与平均温度以及反应物和产物的平均浓度有关^[81]。这种流动反应器，可为固定床或流动床。加料的质量流速乘以反应过程中所生成的产物重量分数，即得到单位时间内所生成的产物的重量。此数除以催化剂重量，得到单位时间内单位重量催化剂的产物重量（或相当的克分子数），即在指定温度及反应物与产物浓度下的催化剂活性。在这种反应器内，催化剂性能的差别，可迅速地并且定量地测得。用变更操作温度所得到的数据，可作 Arrhenius 图，从而测定反应的视活化能；可简易地将 $\log$ （克分子数/秒·克催化剂）对 $1/T$ 点绘，通常系一直线关系。表现的反应级数，可在固定的温度下变化反应物和产物的浓度而测得。

通常催化剂的比表面积变化范围很大，以致必须用单位表面上每秒变化的克分子数来表示活性，用此比较固体的固禀催化性质^[54, 74, 81]，但是这仅适用内表面对反应物有效的情况。如在活性炭或沸石等物质内，就有许多孔隙小得不能进入^[10, 79]，这亦就涉及催化剂孔隙内气体的传递速率问题。

若将固定床或流动床微分反应器的产物进行循环，则可在产物的料流内间歇取样，测出转化深度逐渐增高时的微分反应速率。采用一个预转化器，并在微分反应段前后装有取样管，亦可获得同样的数据。变更投料速率，可达到广泛范围的转化深度；但是在较低流速时，由于可能的传质控制，通常最好同时变更加料速率和催化剂重量。

在固定床积分反应器内，催化剂床层内温度和反应物浓度的变化较大，因

此所測的轉化率是各部分轉化率的積分；在此情況下，催化劑性質的差別，不能直接地自總轉化率測得。但是可用一固定床等溫反應器（沿反應器長度上，有許多取樣管）測得各段的微分反應速率，從而求得在全部轉化深度範圍內的微分速率。反應過程中，若起始與最後狀態間包含幾個連續反應，則從一步微分反應器所獲得的數據可能是不確實的或錯誤的；在此情況下，帶有許多取樣管的積分反應器將給予所期望的數據。反應器直徑應比催化劑顆粒直徑大10倍或更大，以避免靠近反應器壁有短路。取樣速率應較緩慢，以免騷擾反應器內的流動狀態。所得數據，對於引伸出用溫度、壓力及反應物和產物濃度來表達的動力學的模型^[17, 43, 52, 67]，或自設計的試驗中推导出經驗數學公式^[14, 15]，都是很有用的。若希望放大反應器，有可能利用反應器與催化劑的尺寸及其他恰當的數據，通過因次分析，確定放大因數^[18]。

三、反應過程中的速率控制步驟

反應物變成產物的總轉化速率被下列因素所控制：

- (1) 靠近催化劑顆粒附近的气体層中的體相傳質。
- (2) 在催化劑孔隙內气体的傳質。
- (3) 在催化劑表面上的吸附、解離、遷移、反應與解吸等。

在固定床反應器內，如文獻所述，可用變更催化劑重量與流速的方法來測定因素(1)。催化劑重量或流速的變更，應不致影響所測得的催化劑活性，除非體相傳質是速率控制步驟。當反應器內裝有不同重量的催化劑時，若 W/F 比值相同，則應獲得同一數值的轉化率，此處 W 系催化劑重量， F 系流速。因為較高的流速，可改善傳質，在採用足夠高的流速時，作為速率控制步驟的因素(1)通常可以消除。

由催化劑孔隙內部傳質控制的情況比催化劑顆粒外部傳質控制的情況，更常遇見。隨著催化劑顆粒尺寸的減小，其表觀活性往往增高。當顆粒直徑小於某一數值時，可觀察到催化劑的活性不再變化，此時表明因素(2)已被消除，而不再作為速率控制步驟。由此可知在上述情況下，活性、選擇性、視活化能及表觀反應級數，將隨顆粒的大小而變動^[74, 81]。僅當使用直徑足夠小的顆粒時，才可觀察到表面反應速度常數的真實值。因此，在使用多孔性固體催化劑的場合，除非曾用變更催化劑重量、氣流速度以及催化劑顆粒大小的方法研究過氣相傳質的限制，否則，催化劑之間的比較是靠不住的。

催化劑表面上的速率控制步驟，有時可從動力學模型^[40, 43]、示踪法^[12, 32, 49]、吸附法^[63]或通過對反應系統的各种扰动，如輻射對固體的效應^[24, 64, 71, 75]來決定。

四、关于催化剂性质及其性能

在等温固定床反应器内，当体相传质和催化剂孔隙内传质的限制可被消除时，则所测得的催化剂活性与选择性可直接地与催化剂的物理和化学性质联系起来。因为不同催化剂的比表面积变化很大，通常须用固定的温度和投料浓度条件下单位时间内单位表面上的反应掉的克分子数来比较催化剂的活性。当气相中不存在传质限制时，这一个量可视为催化剂的固有活性；这就是在给定的温度下，表面与给定浓度的反应物接触时，单位表面上反应物转变成产物的速度，并且仅仅是固体的化学与物理性质的函数。当固体催化剂具有非常细小的孔隙时，这种关系就难以确定，此时须用颗粒尺寸非常小的催化剂，否则反应气体不能进入较小的孔隙。

反应物与产物所提供的化学环境可使催化剂的表面发生变化，因此某些催化剂性质的测定，应在反应条件下进行，或者（如有可能）将催化剂试样在反应条件下“急冷”后进行研究^[7,30,66,69,80]。催化反应器的最先流出物，应小心地作分析，并与以后的转化率进行比较。这一种比较，可指出由于反应物流而造成的催化剂性质的变化，或者指出催化剂已被进料所毒化^[34,36,56]。然而，导致催化剂中毒的化合物浓度有时候可以小得难以鉴定，非得用特殊分析手段^[16,62]。

近代催化理论指出，在催化剂表面上的一个或几个反应物的化学吸附是催化反应中的一个重要步骤。进一步指出，化学吸附涉及电子的转移或分配，例如吸附物可为离子、自由基或共价型复合物^[1,3,7,11,26,27,40,41,51,69,77]。在反应过程中催化剂应易于吸附一种或几种反应物，而且产物亦应具有显著的解吸速度。因为这种固体能向吸附分子施予电子或从吸附分子取得电子，固体与这些吸附的分子之间的电子转移，可能成为催化反应的速率控制步骤。在此情况下，固体的重要性质是：1) 固体的自由电子密度；2) 催化剂表面上电子发射的位置；3) 固体中电子的密度-位能梯度^[8]。因此，有时候固体的催化活性与电导率、电子功函数^[40,41,77]以及热电势^[57]间应该具有关系。有时亦观察到催化剂活性和选择性与半导体的类型间的关系^[3,25,37,57,65]。

固体与所吸附分子对电子的相对亲和力，对于决定化学吸附键的类型是一个重要因素。因此分子的电离能与催化剂电子功函数间的差异，可期望为该系统的—一个重要特性^[40,41,77]。为了比较固体催化剂的电子特性，可采用一个酸-碱序列^[5,58]或用如下表所示的电负性等级^[35]。电子功函数小的固体系—强的电子施主，并可视为 Lewis 碱。电子功函数大的固体，则和 Lewis 酸相似。

固体催化剂的电子特性

电子功函数	电 质 性	Lewis 酸 度	电 子 特 性
小	弱	碱 性	电子施主
大	强	酸 性	电子受主

例如当烃类催化时,这种与所吸附的分子相比的相对碱度或酸度,影响着电子转移的方向和所生成的吸附复合物的类型^[9,20,30,48,55,58];因此当催化剂的电子功函数或碱度变化时,就可能发现催化剂固禀活性及选择性亦规则地变化。当固体的电子性质处于某种中间状况时,由于同时具有适当的反应物吸附速率与产物解吸速率,这就可能出现活性与选择性的极大点。Danforth 和 Martin^[21]曾发现,碱类对酸性催化裂化催化剂的毒化能力随碱离子的碱度而增高;相反,对于一个给定的催化剂,当烃类反应物的碱度变化时,可发现所测的活性亦规则地变化^[2]。

催化剂的另一重要性质,特别对金属而言,是电子结构中的 d 或 f 轨道的空穴数目^[3,6,26,28,31,66]。这无疑地可改变反应物与产物的化学吸附的性质^[26]。

半导体催化剂的性质,有时依赖于它们是 p 型或是 n 型^[23,26,65]。因为 p 型借正空穴传导,可看作是 Lewis 酸或电子受主。在试验条件下发现氧化硅-氧化铝催化裂化催化剂(一种强酸)的电性质为 p 型半导体^[80]。这种含氢的电子受主可激发出质子,而成为质子施主,或 Brönsted 酸。 n 型半导体借电子传导,倾向于化学吸附氢,故作为加氢催化剂应较 p 型半导体为佳^[25,37]。

含有参加反应的主要阴离子之一的金属盐,常被用来制备催化剂,例如,带载体的氯化银作为氯化催化剂。通过固-气相间发生的化学交换,这种系统的表面显然提供了一个非常活泼的原子态氯的中间来源。

催化剂的制法通常非常严格,沉淀方法、活化温度及预还原等均重要的因素^[18,28,42,44,59,72]。另一方面,可能还需要测定催化剂性质与制法间的函数关系。制法不同,成品的表面积、孔隙大小分布、结晶结构、相分布、颗粒大小以及化学组成上,都可能变化^[4,19,22,38,54,60,70,73],这些将影响催化剂的活性、选择性和稳定性。因此可能需用气体吸附^[32,61,68]、压汞法^[29]、差热分析^[53]、x-射线分析^[46,47]以及磁化率^[66]来测定这些变化。若催化剂中带有载体,就需要知道载体与催化组份分别占有的表面积^[62,68],若催化剂为固体溶液,则需要知道活性组份究竟是分离的相,还是与载体有化学上的结

合 [33, 73, 82]。將催化劑作各種變異, 然後研究氣體吸附的差別, 可得到表面狀態變化的線索 [20, 30, 32, 48, 50], 這在表征催化劑特性方面具有頭等重要的意義。

對於任何給定的反應系統, 這些想法可作試驗: 用微分反應器, 先找出一個能催化此反應的固體; 然後確定適當的流速與顆粒大小, 以避免測試過程中催化劑顆粒外部或孔隙內部傳質控制的影响; 進而按已知的方向改變試樣的化學與物理特性, 並觀察其催化活性和選擇性的變化。例如, 變更酸度(或鹼度、電負性、電子功函數), 可得到一系列具有不同施電子趨勢的催化劑, 或者逐漸改變一組試樣的半導體特性; 若催化劑系金屬, 則可採用一系列的合金或金屬作樣品, 它們的 d 或 f 軌道空穴有不同的數目。

五、化學過程上的應用

對於一個工業上的氣相反應過程, 建議按下述程序作催化劑的選擇與評價:

1. 估計反應在熱力學上的可能性, 若為可逆反應, 則應估計在各種條件下所需產物的平衡轉化率。

2. 對照非催化的氣相反應, 如屬必要, 可從總括數據中校正非催化轉化部分。

3. 確定主要反應及所需催化劑的類型。

4. 採用微分反應器或多取樣管的積分反應器, 變更流速、催化劑重量及顆粒大小, 以測試傳質限制的情況。反應器的最先流出物應仔細分析, 以測試催化劑的中毒。

5. 當傳質限制被消除後, 按已知方向變動此催化劑的性質, 求出催化劑性質與催化活性及選擇性間的關係。製備一個給定組成的催化劑時, 必須注意到變更製法對催化劑性質的影响。若此催化劑帶有載體, 應校正空白載體的催化活性。

6. 找出所要求的催化劑性質後, 可採用一個具有循環或具有預轉化器的微分反應器, 或採用一個具有多取樣管的積分反應器, 在廣泛的轉化深度範圍內進行測試。一組反應器將有助於準確地比較催化劑。

7. 推导出用溫度、壓力、反應物與產物濃度等表達的動力學方程式或其他數學表示式。

8. 比較新鮮催化劑與用過的催化劑的物理與化學性質(表面積、孔隙大小分布及 x -射綫衍射), 以決定活性、選擇性和穩定性變化的原因, 分析用過的催化劑中的副產殘余物(抽出並收集之)。

9. 研究催化劑的再生方法。

10. 研究进料中潜在的毒物。

原载 «Industrial and Engineering Chemistry»

第 53 卷 (1961 年) 第 3 期 205~208 页

(朱洪鈞译 沙汉文校)

参 考 文 献

- [1] Balandin, A. A., Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Div. Chem. Sci. S. S. R. 1955, p. 557 (Engl. transl.).
- [2] Balandin, A. A., Khidekel, M. L., Proc. Acad. Sci. U. S. S. R. **123**, 83 (1958) (Engl. transl.).
- [3] Baker, M. McD., Jenkins, G. I., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **VII**, p. 1, Academic Press, New York, 1955.
- [4] Barrett, W. T., Sanchez, M. G., Smith, J. G., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 551, Academic Press, New York, 1957.
- [5] Benesi, H. A., J. Am. Chem. Soc. **78**, 5490 (1956).
- [6] Bond, G. C., Mann, R. S., J. Chem. Soc. 1959, p. 3566.
- [7] Boudart, M., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1531 (1952).
- [8] Bridges, Joanne M., Houghton, G., Ibid., **81**, 1334 (1959).
- [9] Brodd, R. J., J. Phys. Chem. **62**, 54 (1958).
- [10] Broussard, L., Shoemaker, D. P., J. Am. Chem. Soc. **82**, 1041 (1960).
- [11] Brun, Pierre, Compt. rend. **248**, 2993 (1959).
- [12] Burrell, R. L., Tuxworth, R. H., J. Phys. Chem. **60**, 1043 (1956).
- [13] Boucher, D. F., Alves, G. E., Chem. Eng. Progr. **55**, 55 (1959).
- [14] Box, G. E. P., Biometrics **10**, 16 (1954).
- [15] Box, G. E. P., Wilson, K. B., J. Roy. Statistical Soc. Ser. **B. XIII**, 1 (1951).
- [16] Campbell, K. C., Thompson, S. J., Trans. Faraday Soc. **55**, 985 (1959).
- [17] Carr, N. L., Ind. Eng. Chem. **52**, 391 (1960).
- [18] Ciapetta, F. G., Plank, C. J., in "Catalysis" (P. H. Emmett, ed.), **I**, p. 315, Reinhold, New York, 1954.
- [19] Cimino, A., J. Phys. Chem. **61**, 1676 (1956).
- [20] Cimino, A., Cipollini, E., Molinari, E., Liuti, G., Manes, L., Gazz. chim. ital. **90**, 91 (1960).
- [21] Danforth, J. D., Martin, D. F., J. Phys. Chem. **60**, 422 (1956).
- [22] Davis, R. J., Griffith, R. H., Marsh, J. D. F., "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 155, Academic Press, New York, 1957.
- [23] Dixon, J. K., Longfield, J. E., in "Catalysis," (P. H. Emmett, ed.), **VII**, p. 347, Reinhold, New York, 1960.
- [24] Dousmanis, G. C., Phys. Rev. **112**, 369 (1958).
- [25] Dowden, D. A., Bull. Soc. Chem. Belges **67**, 439 (1958).

- [26] Dowden, D. A., in "Chemisorption" (C. Tarner, ed.), Academic Press, New York, 1957.
- [27] Dowden, D. A., J. Chem. Soc. 1950, p. 242.
- [28] Dowden, D. A., Bridger, G. W., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 669, Academic Press, New York, 1957.
- [29] Drake, L. E., Ritter, H. L., Ind. Eng. Chem. **37**, 787 (1945).
- [30] Eischens, R. P., Plisken, W. A., in "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, ed.), **X**, p. 2, Academic Press, New York, 1958.
- [31] Eley, D. D., Shooter, D., Proc. Chem. Soc. 1959, p. 315.
- [32] Emmett, P. H., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 645, Academic Press, New York, 1957.
- [33] Gault, F. G., Compt. rend. **245**, 1620 (1957).
- [34] Garland, C. W., J. Phys. Chem. **63**, 1423 (1959).
- [35] Gordy, W., Orville-Thomas, W. J., J. Chem. Phys. **24**, 439 (1956).
- [36] Gossett, E. C., Petrol. Refiner **39**, 177 (1960).
- [37] Gray, T. J., McCain, C. C., Masse, N. G., J. Phys. Chem. **63**, 472 (1959).
- [38] Gwathmay, A. T., Cunningham, R. E., in "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, ed.), **X**, p. 57, Academic Press, New York, 1958.
- [39] Hall, W. K., MacIver, D. S., Weber, H. P., Ind. Eng. Chem. **52**, 421 (1960).
- [40] Hauffe, K., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **VII**, p. 213, Academic Press, New York, 1955.
- [41] Hauffe, K., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 187, Academic Press, New York, 1957.
- [42] Hindin, S. G., Weller, S. W., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 70, Academic Press, New York, 1957.
- [43] Horiuti, J., Toyoshima, I., J. Inst. Cat. Hokkaido Univ. **6**, 146 (1958).
- [44] Innes, W. B., in "Catalysis" (P. H. Emmett, ed.), **I**, p. 245, Reinhold, New York, 1954.
- [45] Innes, W. B., in "Catalysis" (P. H. Emmett, ed.), **II**, p. 1, Reinhold, New York, 1955.
- [46] Jellinek, M. H., Fankuchen, I., "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **I**, p. 257, Academic Press, New York, 1948.
- [47] Keeling, R. O., Jr., J. Chem. Phys. **31**, 279 (1959).
- [48] Keier, N. P., Kutseva, L. N., Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Div. Chem. Sci. S. S. R. 1959, p. 774 (Engl. transl.).
- [49] Kemball, Charles, Bull. Soc. Chim. Belges. **67**, 373 (1958).
- [50] Kokes, R. J., Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc. **82**, 1037 (1960).
- [51] Krause, A., Ind. Eng. Chem. **51**, 1358 (1959).

- [52] Kwan, Takao, J. Phys. Chem. **60**, 1033 (1956).
- [53] Lodding, William, Hammell, Lawrence, Anal. Chem. **32**, 657 (1960).
- [54] Maatman, R. W., Prater, J. Phys. Chem. **63**, 1312 (1959).
- [55] Matsen, F. A., Makrides, A. C., Hackerman, N., J. Chem. Phys. **22**, 1300 (1954).
- [56] Maxted, E. B., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **III**, p. 129, Academic Press, New York, 1951.
- [57] Parravano, G., Domenicalli, C. A., J. Chem. Phys. **26**, 359 (1957).
- [58] Pines, H., Haag, W. O., J. Am. Chem. Soc. **82**, 2471 (1960).
- [59] Purri, B. R., Singh, D. P., Natti, J., Sharma, L. R., Ind. Eng. Chem. **50**, 1071 (1958).
- [60] Rienacher, G., Chem. Tech. (Berlin) **11**, 264 (1959); CA **35**, 21103e (1959).
- [61] Roth, J. F., Ellwood, R. J., Anal. Chem. **31**, 1739 (1959).
- [62] Rubin, S., Passell, T. O., Bailey, E., Ibid., **29**, 736 (1957).
- [63] Scholten, J. J. F., Konvalinka, J. A., Zwietering, P., Trans. Faraday. Soc. **56**, 262 (1960).
- [64] Schwab, G. M., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 229, Academic Press, New York, 1957.
- [65] Schwab, G. M., Block, J., Angew. Chem. **71**, 101 (1956).
- [66] Selwood, P. W., in "Advances in Catalysis" (A. Farkas, ed.), **IX**, p. 93, Academic Press, New York, 1957.
- [67] Smith, R. B., Chem. Eng. Progr. **55**, 76 (1959).
- [68] Spaendel, L., Boudart, M., J. Phys. Chem. **64**, 204 (1960).
- [69] Suhrman, R., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **VII**, p. 303, Academic Press, New York, 1955.
- [70] Szabo, Z. G., Solymosi, F., Batta, I., Z. physik. Chem. **23**, 56 (1960).
- [71] Taylor, E. H., Kohn, H. W., J. Am. Chem. Soc. **79**, 252 (1957).
- [72] Turkevich, J., Laroche, J., Z. physik. Chem. (Frankfurt) **15**, 399 (1958).
- [73] Waters, R. F., Peri, J. B., John, G. S., Seelig, H. G., Ind. Eng. Chem. **52**, 415 (1960).
- [74] Wheeler, A., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed.), **III**, p. 250, Academic Press, New York, 1950.
- [75] Wiener, H. B., Young, P. W., J. Appl. Chem. (London) **8**, 336 (1958).
- [76] Weissberger, A., ed. "Technique of Organic Chemistry". 2nd ed., **II**, p. 1, Interscience, New York, 1956.
- [77] Weisz, P. B., J. Chem. Phys. **21**, 1531 (1953).
- [78] Weisz, P. B., Science **127**, 887 (1956).
- [79] Weisz, P. B., Frilette, V. J., J. Phys. Chem. **64**, 382 (1960).
- [80] Weisz, P. B., Prater, C. D., J. Chem. Phys. **21**, 2236 (1953).

- [81] Weisz, P. B., Prater, C. D., in "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, ed), VI, p. 144, Academic Press, New York, 1954.
- [82] Yamaguchi, S., Takeuchi, T., J. Colloid Sci. 12, 263 (1957).

新 书 预 告

基本有机合成译丛(第七辑)

本辑主要内容有：①**烯烃制取** 介绍关于乙烯和丙烯的回收，丁二烯分离，低级烷烃裂解反应器的最佳设计；②**烯烃利用** 介绍直接氧化生产醋酐，脂肪烃制造醋酸，饱和羧酸与乙烯在加压下的催化酯化，用混合气生产氯乙烯，用离子化物质喷射法生产氰化氢，SNAM 制异戊二烯的新方法，卤化单元操作；③**芳烃利用** 介绍焦炉芳烃的加工，现代工业的苯酚合成；④**分析测试** 介绍气液色谱法在煤焦油工业中的应用。

全辑共十余篇，由基本有机合成译丛编译委员会编，上海市科学技术编译馆出版。出版日期请注意《科技新书目》。

2. 組合篩選法選擇催化劑

W. G. Hunter, R. Mezaki

提要：篩選催化劑是催化研究中最繁重的工作。本文介紹一種節省工作量的方法，即從統計學的观点提出所謂“組合篩選法”。

在此法中將因子（指催化劑）組合起來進行試驗，然後將看來包含最有效因子的組合作進一步的研究。

用篩選法選擇甲烷氧化催化劑的實驗結果指出，的確存在節約的可能性。

從一些可能有效的催化劑中選出最適宜於某一化學反應的催化劑，是化學工程上的一項重要問題。這是一般篩選問題中的特殊例子^[3]。理論上的“最佳”催化劑應該具備所有的最宜性質，如最高的活性、最高的穩定性以及最低的起燃溫度等。但是符合這種定義的“最佳”催化劑可能並不存在。因為具有最高活性的催化劑往往不一定具有最高的穩定性。實驗家通常所面臨的是要找出一種各方面性質綜合起來最有利的催化劑。在各種性質之間作適當的綜合，往往是很困難的，需要審慎的判斷。最現實的做法一般是集中研究一種主要效應，在某種限制條件下進行最宜化^[2]。

在所討論的實例中，選擇活性作為主要效應，以起燃溫度和穩定性作為輔助效應。希望找出一種催化劑，其起燃溫度應低於 350°C，活性至少能維持 30 小時不必更換或再生。在工業應用中，各種催化劑的各項費用亦應加以考慮。

利用常規的試驗方法對每一種催化劑分別進行試驗，從 30 種或更多種催化劑中排選出一種最適宜的催化劑來，往往並非罕見^[1,8]。在這種情況下，探索工作是很費時和化錢的。若採用組合篩選法則可能大大節約。

“將因子（指催化劑）合併成組，進行組合-因子（group-factors）的檢驗；然後對有效的組合-因子中的各因子進行檢驗”。這種程序，Watson^[7] 稱之謂“組合篩選法”。

應用這種技術篩選甲烷氧化的催化劑很成功。14 種商品催化劑的篩選，實際只需 7 次試驗。就此實例而言，比個別進行試驗的常規方法，工作量幾乎節約了一半。

顧名思義，催化劑的組合篩選就是將幾種催化劑混合合併成幾個組合後進行試驗，每次試驗投入反應器的是包含等重量的不同催化劑的混合物。經過第一階段試驗，便能初步看出哪些催化劑比較好，然後將這些催化劑構成的

組合作進一步試驗，就能找出最佳的個別催化劑來。本文的例子中，因為在第一階段試驗中已經找出了最宜的催化劑，便不用進行第二階段試驗了。這是因為作者系根據以往對這些催化劑的認識來安排催化劑的組合的。

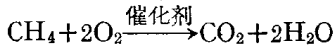
採取組合篩選法研究催化劑是否成功，取決於以下兩個前提：

- (1) 不同催化劑之間無相互作用；
- (2) 催化劑的存在只使轉化率提高，而不會降低轉化率。

換言之，即只存在非負值的主效應^[4]。根據催化劑的物理和化學性質^[5]，沒有理由懷疑上述前提的確定性，因此應用組合篩選法選擇催化劑是比較合乎理想的。

一、實驗系統

目的是要從商品催化劑中找出最適宜於甲烷完全氧化的催化劑。



對此反應的催化劑已研究得很多^[1,8]。據報道，鉑、鈀、過渡族金屬如銅、鈷、鉻、錳和鈮的氧化物都具有催化活性。作者對表1所列的14種商品催化劑進

表1 各種催化劑及其化學組成

編號	催化劑名稱	化 學 組 成
1	鉻鋁-1	20% Cr ₂ O ₃ 載在氧化鋁上
2	鉻鋁-2	18~20% Cr ₂ O ₃ 載在 γ-氧化鋁上
3	鈷	0.3% Ni, 1.9% Co, 10.0% Mo 載在 γ-氧化鋁上
4	鉬酸鈷	9.3% MoO ₃ ① 和 3% CoO 載在氧化鋁上
5	氧化鈷	約 15% Co ₃ O ₄ 載在氧化鋁上
6	銅鉻-1	20% CuO·Cr ₂ O ₃ 載在氧化鋁上
7	銅鉻-2	80% CuO 和 16% Cr ₂ O ₃
8	Hopcalite	主要是 MnO ₂ 和 CuO 的混合物
9	氧化錳	0.23% SiO ₂ , 13.0% MnO ₂ ②, 3.70% CoO, 0.028% Na ₂ O, 0.015% Fe, 其餘為 Al ₂ O ₃
10	鈀	0.5% Pd 載在氧化鋁上
11	氧化鈮-1	10% V ₂ O ₅ 載在氧化鋁上
12	氧化鈮-2	10~12% V ₂ O ₅ 載在高活性氧化鋁上
13	氧化鈮-3	8.8% V ₂ O ₅ 和 14.2% K ₂ SO ₄ 載在氧化硅上
14	氧化鈮-4	5% V ₂ O ₅ 和 5% MoO ₃ 載在 α-氧化鋁上

① 原文為 MnO₃，有誤——譯者注。

② 原文為 MnO₃，恐有誤——譯者注。