

银催化剂上丁二烯环氧化宏观反应动力学的研究

宋焕玲, 陈革新, 罗淑文, 姚彩兰, 李树本¹⁾

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 考察了在 Ba-Cs-Cl-Ag/ α -Al₂O₃ 上以空气为氧化剂的丁二烯气相环氧化反应条件对催化剂性能的影响. 宏观动力学实验结果表明, 依据 Langmuir-Hinselwood 机理推测的动力学表达式与实验结果吻合较好, 幂函数型的动力学表达式给出了在低丁二烯分压下, 丁二烯的反应级数为 1.9, O₂ 的反应级数为 1.1. 丁二烯转化、生成乙烯基环氧乙烷及生成 CO₂ 的表现活化能分别为 55.4 kJ/mol、54.8 kJ/mol 和 64.6 kJ/mol.

关键词: 环氧化; 银; 丁二烯; 乙烯基环氧乙烷; 动力学

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

丁二烯环氧化制 3, 4-环氧丁烯 (EpB) 是上世纪 90 年代 Eastman Chemical 公司开发成功的一个新型催化反应技术^[1~3], 它是到目前为止, 除乙烯

外又一利用分子氧催化环氧化烯烃的工业化过程. 其主反应式可表示为:



Monnier^[4] 首先发现丁二烯在以 CsCl 为助剂的 Ag/Al₂O₃ 上可以高选择性地氧化为 EpB. CsCl 的加入使银催化剂活性得到极大提高, 丁二烯转化率和 EpB 选择性分别从 1% 和 50% 提高至 15% 和 95%. EpB 也称乙烯基环氧乙烷 (VO), 由于其具有独特的分子结构, 即分子内同时具有一个端位双键和一个环氧基团, 化学性质十分活泼, 其衍生物更是涉及大宗、精细和特种化学品等多个领域, 被誉为新型化工中间体. 近年来丁二烯在银催化剂上的环氧化反应受到企业和学者的极大关注^[5~7]. 但关于该反应的动力学研究报道很少, 大多集中在催化剂制备、乙烯基环氧乙烷回收工艺的发明专利以及关于 Cs、Cl 助剂的促进作用的研究等方面^[8~12].

Monnier 等通过在反应中加入各种产物及变化反应物分压等实验, 研究了在 CsCl-Ag/Al₂O₃ 上丁二烯环氧化的反应动力学^[4] 以及 ¹⁸O 标记的动力学同位素效应^[13], 提出了双活性位机理, 即丁二烯在无助剂的银表面吸附的活性位和氧在有助剂的银表面吸附位; 同时认为反应的速度控制步骤为产物

EpB 的脱附步骤, 并非如乙烯环氧化中的吸附乙烯与吸附氧的表面插入反应为速度控制步骤.

我们曾考察了丁二烯在 Ba-Cs-Cl-Ag/Al₂O₃ 上的环氧化反应, 研究表明, 以 Ba、Cs、Cl 为助剂的 Ag 催化剂具有较好的丁二烯转化率和 VO 选择性^[14], 且三者之间可能存在协同作用^[15]. 为进一步认识环氧化反应, 本文以 Ba-Cs-Cl-Ag/ α -Al₂O₃ 为催化剂, 除考察了反应温度、反应气空速、丁二烯/O₂ 比等对丁二烯环氧化制乙烯基环氧乙烷反应的影响, 确定了该催化剂体系下较适宜的反应条件. 还重点进行了环氧化反应宏观动力学研究, 初步建立了动力学模型, 并将试验结果与计算结果进行吻合, 对丁二烯环氧化反应历程进行了推测. 希望为环氧化反应的放大提供基础数据.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用本组自制的担载银催化剂, 载体比表面积 1~3 m²/g. 催化剂含 Ag 18%, Ba 650 ppm,

收稿日期: 2006-03-06; 修回日期: 2006-05-09.

作者简介: 宋焕玲, 女, 生于 1966 年, 博士生, 副研究员.

1) 通讯联系人, Fax: 0931-4968129; E-mail: lish@lzb.ac.cn.

Cs 1000 ppm, Cl 500 ppm.

1.2 环氧化反应

实验在连续流动微型反应装置上进行, 反应器为固定床硬质玻璃管式反应器(内径 19.0 mm, 长 200 mm), 丁二烯取自中油集团兰州石化公司, 纯度为聚合级; 采用压缩空气作为氧化剂, 经干燥后

使用. 所有气体流量均由 D07 型质量流量控制器控制(七星华创电子股份有限公司), 经过混合、预热后进入反应器, 由反应器出来的气体管线均保温在 120 ~ 140 ℃, 以防止产物的冷凝. 反应前后的气体组成通过与反应器相连的气相色谱仪在线检测, 整个反应装置示意图如图 1 所示.

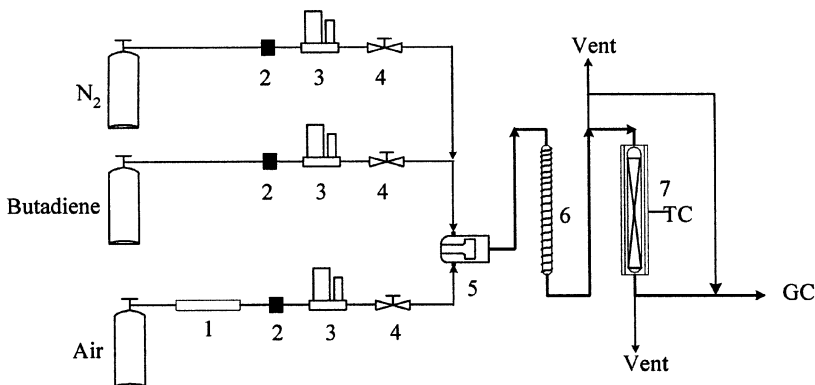


图 1 丁二烯环氧化制乙烯基环氧乙烷反应装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus diagram of butadiene epoxidation to vinylloxirane over Ba, Cs and Cl promoted silver catalyst

(1-Drier; 2-Filter; 3-Flow mass controller; 4-Needle vavle; 5-Mixer; 6-Preheater; 7-Reactor; TC-Temperature Controller)

1.3 原料及产物分析

原料及产物分析采用川分厂 SC-6 和 HP 5890A 气相色谱仪在线分析, H₂为载气. 5A 分子筛填充柱用于分析 O₂、N₂; Porapak Q 填充柱用于分析 CO₂、丁二烯, TCD 检测. OV-1701 毛细管色谱柱用于分析丁二烯及生成的乙烯基环氧乙烷、丁烯醛等副产物, FID 检测. 色谱数据由浙江大学智能信息工程研究所的 N2000 色谱工作站处理. 以峰面积归一化法进行定量, 各组分的校正因子均采用配制标准样品的实际测量值.

丁二烯转化率 X_{BD} 及 VO 选择性 S_{VO} 分别以下式表示:

$$X_{BD} = \frac{n_{VO} + \frac{1}{4}n_{CO_2} + n_{Cr}}{n_{BD(out)} + n_{VO} + \frac{1}{4}n_{CO_2} + n_{Cr}} \times 100$$

$$S_{VO} = \frac{n_{VO}}{n_{VO} + \frac{1}{4}n_{CO_2} + n_{Cr}} \times 100$$

1.4 动力学实验

采用经筛分粒径为 0.25 ~ 2.0 mm 的催化剂, 首先对催化剂进行老化试验, 即在 220 ~ 230 ℃, 反应 60 h, 以确保催化剂达到稳态. 在取得动力学数据之前, 进行排除内外扩散干扰的预备实验和空白

实验, 以保证取得本征动力学的数据准确. 每个实验在稳态下取四组转化率在 $X \pm 0.5\%$ 之内的数据, 根据这些数据进行动力学模型判别和参数估值.

2 结果与讨论

2.1 温度对丁二烯环氧化反应的影响

在丁二烯/O₂ = 1.0, GHSV = 1 950 h⁻¹, 催化剂装量 2.0 mL 时, 考察了温度对丁二烯环氧化反应的影响, 结果如图 2 所示. 从图 2 可见, 随着温度

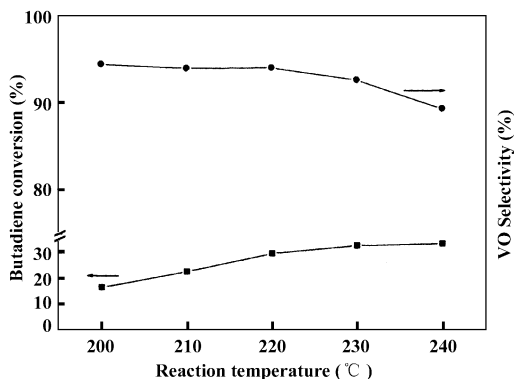


图 2 反应温度对丁二烯转化率和乙烯基环氧乙烷选择性的影响

Fig. 2 Effects of temperature on catalytic activity of Ba-Cs-Cl-Ag/Al₂O₃ catalyst

的升高, 丁二烯转化率上升, 乙烯基环氧乙烷选择

性下降,说明温度越高,越有利于深度氧化产物CO₂的生成,从而使环氧化物生成量下降.合适的反应温度为220~230℃,在转化率较高的同时,可获得乙烯基环氧乙烷选择性92.6~94.0%.

2.2 空速对丁二烯环氧化反应的影响

在反应温度198℃,丁二烯/O₂=1.0,催化剂装量4.0 mL的条件下,考察了空速对环氧化反应的影响,结果见图3.由图可见,随着空速从500 h⁻¹增加至3 000 h⁻¹,丁二烯转化率有所下降,VO选择性增加;但空速继续提高到4 000 h⁻¹时,转化率趋于平缓,VO选择性下降.说明适当提高空速有利于VO的生成,综合来看,空速宜选择在1 000~3 000 h⁻¹范围内.

2.3 丁二烯/氧比对丁二烯环氧化反应的影响

在反应气空速3 000 h⁻¹,催化剂装量0.5 mL时,分别考察了反应温度200℃和220℃下,烯/氧

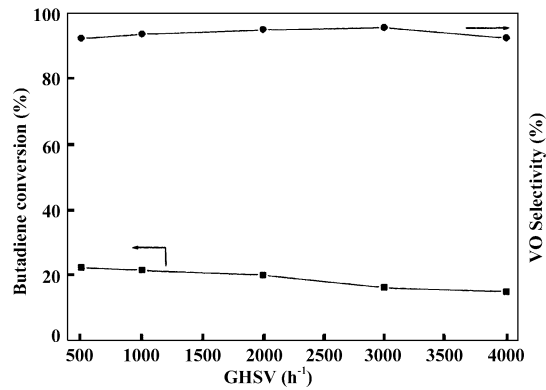


图3 空速对丁二烯转化率和乙烯基环氧乙烷选择性的影响

Fig. 3 Effects of GHSV on catalytic activity of Ba-Cs-Cl-Ag/Al₂O₃ catalyst

比对丁二烯转化率与VO选择性的影响,结果列于表1.

由表1可见,无论在200℃还是220℃时,随

表1 烯氧比对转化率和选择性的影响

Table1 Effects of Butadiene/O₂ on conversion and selectivity*

<i>t</i> (°C)	C ₄ H ₆ /O ₂	GHSV (h ⁻¹)	<i>X</i> _{BD} (%)	<i>S</i> _{VO} (%)	<i>S</i> _{CO₂} (%)
200.0	0.8	2 971.0	12.7	95.2	4.8
	1.2	3 007.3	16.5	95.8	4.2
	1.5	3 086.4	16.2	94.7	5.3
	1.9	2 999.6	10.4	94.6	5.4
220.0	0.8	3 018.2	27.5	94.6	5.4
	1.2	3 004.2	29.8	94.9	5.1
	1.5	3 086.4	27.5	95.0	5.0
	1.9	2 999.6	23.4	94.7	5.3

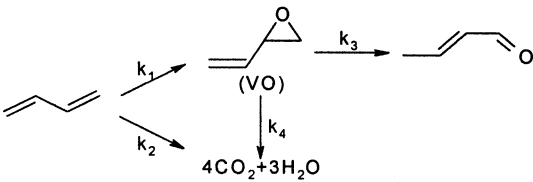
* CO and crotonaldehyde are not detected in products

着丁二烯/O₂从0.8增加至1.9,丁二烯转化率都出现由逐渐增加到下降的过程,而VO和CO₂选择性变化不是很大,特别是在220℃时更是如此.由此可以得出,丁二烯的浓度在一定范围内对丁二烯的转化和VO的生成影响不大,合适的丁二烯/O₂比为0.8~1.5.

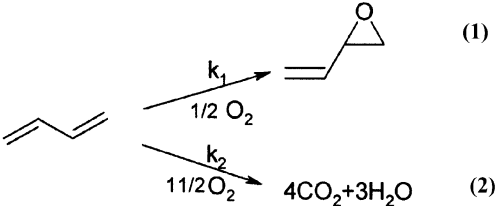
2.4 机理假设与动力学模型

2.4.1 反应网络假设 丁二烯在银催化剂上的环氧化反应宏观上来看与乙烯环氧化类似,主反应为生成乙烯基环氧乙烷(VO),副反应有深度氧化产物CO₂、H₂O及少量的丁烯醛.因此,参照乙烯环氧化机理模型^[16]做如下反应网络假设.

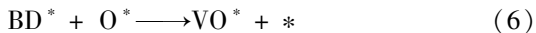
但在实际反应条件下丁二烯和VO处于竞争地位,丁二烯浓度较高,VO浓度较低,使得由VO深度氧化而来的CO₂量很少.另外,在该环氧化



反应中,VO选择性较高,并在一定温度范围内变化很小.因此,为方便初步考察试验,忽略了VO深度氧化(k_4)及异构化(k_3),首先考察两个平行反应即:



丁二烯在 Ba-Cs-Cl-Ag/Al₂O₃ 上的环氧化反应可能包含下列基元步骤:



2.4.2 动力学模型的建立 参加反应的丁二烯和氧的状态变化是建立反应机理模型的基本依据. 对丁二烯环氧化作如下吸附型动力学模型和幂函数型动力学模型假设(式中忽略 H₂O 的分压).

$$1. \quad r_{\text{VO}} = \frac{k_1 K_{1,0} K_{1,\text{BD}} P_{\text{O}} P_{\text{BD}}}{1 + K_{1,\text{BD}} P_{\text{BD}} + K_{1,0} P_{\text{O}} + K_{1,\text{VO}} P_{\text{VO}}}$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 K_{2,0} K_{2,\text{BD}} P_{\text{O}} P_{\text{BD}}}{1 + K_{2,\text{BD}} P_{\text{BD}} + K_{2,0} P_{\text{O}} + K_{2,\text{VO}} P_{\text{VO}}}$$

$$2. \quad r_{\text{VO}} = \frac{k_1 K_{1,0} K_{1,\text{BD}} P_{\text{O}} P_{\text{BD}}}{(1 + K_{1,\text{BD}} P_{\text{BD}} + K_{1,0} P_{\text{O}} + K_{1,\text{VO}} P_{\text{VO}})^2}$$

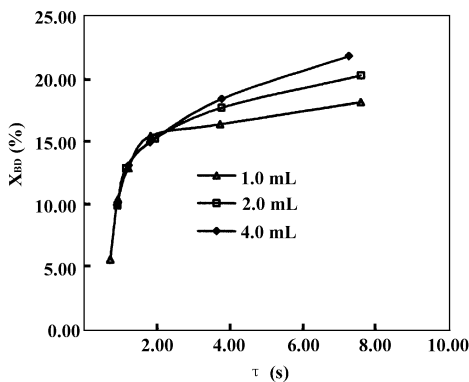


图 4 丁二烯转化率与接触时间、催化剂粒度的关系

Fig. 4 Dependency of butadiene conversion on contact time, catalyst size

a The curve of $X \sim \tau$ over different catalyst charge; b The dependency of butadiene conversion on catalyst size

反应温度稳定在 223 ± 1 °C, 反应气空速 $2\,000 \text{ h}^{-1}$, 原料气中 $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2 \approx 1$, 取 6 种催化剂粒度, 考察催化剂粒度 (D_p) 改变对丁二烯转化率 X 的影响, 结果如图 4b 所示. 当催化剂粒度小于 0.8 mm 后丁二烯转化率基本不随粒径的大小而变化, 此时消除了内扩散的干扰.

2.5.3 活化能的计算 在催化剂装量 0.6 g、反应气总空速 $4\,000 \text{ h}^{-1}$, 反应温度 $200 \sim 240$ °C, 反应气总压 100 KPa, $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2 = 1$ 的条件下, 根据 Arrhenius 公式, 以 $\ln r \sim 1/T$ 作图, 如图 5a ~ c 所示. 从斜率可求得丁二烯总反应的表观活化能 $E_{a(\text{BD})} = 55.4 \text{ kJ/mol}$ 、生成 VO 的反应表观活化能 $E_{a(\text{VO})} =$

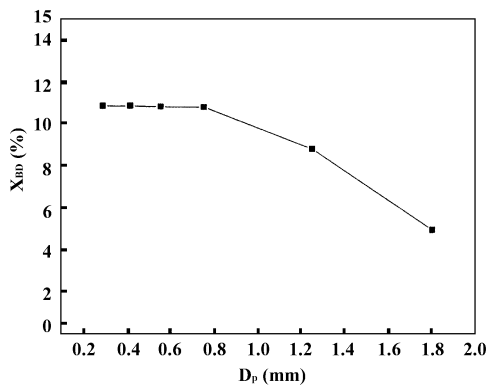
$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 K_{2,0} K_{2,\text{BD}} P_{\text{O}} P_{\text{BD}}}{(1 + K_{2,\text{BD}} P_{\text{BD}} + K_{2,0} P_{\text{O}} + K_{2,\text{VO}} P_{\text{VO}})^2}$$

3. 幂函数型: $-r_{\text{BD}} = k P_{\text{O}}^\alpha P_{\text{BD}}^\beta$

2.5 动力学预实验

2.5.1 空白实验 将实验用的玻璃反应器及惰性瓷粒填料分别做空管和空白实验, 结果表明在 260 °C 以内, 丁二烯转化率 $< 0.13\%$. 反应器和瓷粒对反应几乎无催化作用, 所以在考察动力学反应温度内, 可以忽略气相反应, 只考虑催化反应.

2.5.2 内、外扩散影响的消除 采用改变催化剂装量以及反应气流速, 作转化率 X 与接触时间 τ 的变化曲线, 来确定外扩散影响的消除. 在反应温度 198 °C, 烯/氧比 ≈ 1 的条件下, $X-\tau$ 关系见图 4a. 可见, 在 198 °C, 不同催化剂装量时, 接触时间 $\tau \leq 2.0 \text{ s}$, 丁二烯转化率基本相同, 即消除了外扩散的影响, 此时对应的空速 $\geq 2\,000 \text{ h}^{-1}$.



54.8、丁二烯深度氧化反应的表观活化能 $E_{a(\text{CO}_2)} = 64.6 \text{ kJ/mol}$.

2.5.4 动力学模型参数的估值 吸附型模型: 采用非线性最小二乘法中的极大似然估值法, 求取参数的最佳值.

以丁二烯氧化为 VO 速率及氧化为二氧化碳速率的非加权残差平方和作为参数估值的目标函数,

$$\text{即: } \min_{(K)} S = \sum_{i=1}^m \sum_j \varepsilon_j^2 = \sum_j (r_1 - \hat{r}_1)_j^2 + \sum_j (r_2 - \hat{r}_2)_j^2$$

幂函数型模型: 以丁二烯氧化总包反应速率的非加权残差平方和作为参数估值的目标函数, 即:

$$\min_{(K)} S = \sum_j \varepsilon_j^2 = \sum_{j=1}^N (r_{\text{BD}} - \hat{r}_{\text{BD}})_j^2$$

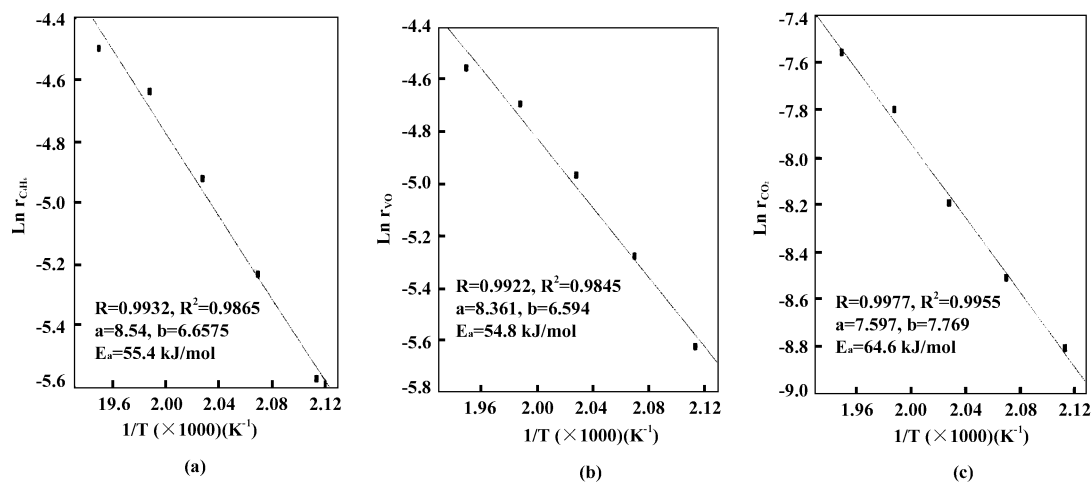


图 5 丁二烯环氧化反应表观活化能

Fig. 5 The apparent activation energy of butadiene epoxidation for
(a) butadiene conversion; (b) vinyloxirane production and (c) CO₂ production

平均误差： $E(r_i) = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{|r_{ij} - \hat{r}_{ij}|}{r_{ij}} \right] 100$ h 的平均数值，表 2 列出了部分实验数据. 数据处理结果表明模型 1 的参数出现负值，明显不合理，因在实验中每个数据点均取反应稳定后再反应 2

表 2 部分实验数据									
Table 2 The experimental data of kinetic test over Ag/Al ₂ O ₃ catalyst *									
W (g)	n (kmol/h)	τ (s)	P _{BD} (kPa)	P ₀ (kPa)	P _{CO₂} (kPa)	P _{VO} (kPa)	S _{VO} (%)	S _{CO₂} (%)	X _{BD} (%)
0.91	21.7	1.18	7.64	13.40	0.54	1.26	90.40	9.10	15.70
0.72	22.0	0.91	7.88	13.30	0.36	1.10	91.20	8.70	12.70
0.59	21.8	0.73	8.02	13.75	0.36	0.90	90.80	8.50	10.90
0.46	21.6	0.58	8.14	13.81	0.18	0.74	92.10	7.30	8.50
0.39	21.5	0.50	8.17	13.88	0.18	0.65	92.30	7.10	7.40

* Temperature = 220 ℃ , GHSV = 3 000 ~ 7 000 h⁻¹ , C₄H₆/O₂ = 0.6

此最终得到的吸附型及幂函数型参数估值列于表 3. 幂函数模型 3 的相对标准偏差为 0.0012，但测出的反应级数与文献报道^[4]不一致，可能是由于反应条件不尽相同.

表 3 动力学模型参数估值						
Table 3 The estimated parameter of kinetic model						
Model	Kinetic model		Estimated parameters			
2	$r_{VO} = \frac{k_1 K_{1,0} K_{1,BD} P_0 P_{BD}}{(1 + K_{1,BD} P_{BD} + K_{1,0} P_0 + K_{1,VO} P_{VO})^2}$		k_1	$K_{1,BD}$	$K_{1,0}$	$K_{1,VO}$
	48.83	1.00	12.16	172.04		
	$r_{CO_2} = \frac{k_2 K_{2,0} K_{2,BD} P_0 P_{BD}}{(1 + K_{2,BD} P_{BD} + K_{2,0} P_0 + K_{2,VO} P_{VO})^2}$		k_2	$K_{2,BD}$	$K_{2,0}$	$K_{2,VO}$
	41.41	0.29	11.34	398.85	3	
3	$-r_{BD} = k P_0^\alpha P_{BD}^\beta$		$k = 4.76, \alpha = 1.1, \beta = 1.9$			

用表 3 中的估计参数和公式计算的反应速率与实验测得的数值比较于图 6。模型 2 和模型 3 的平均误差分别为 15% 和 11%。

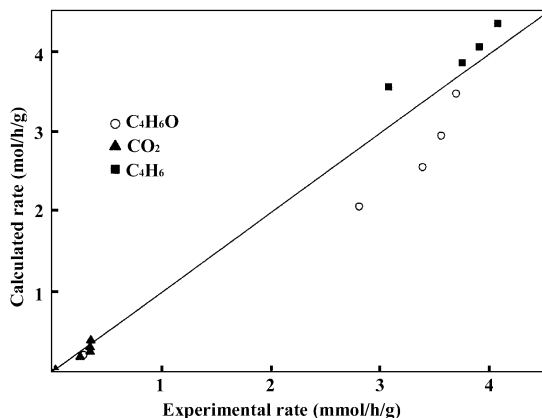


图 6 反应速度的实验值与计算值的比较

Fig. 6 Comparison of experimental and calculated reaction rates

3 结 论

在 Ba-Cs-Cl-Ag/Al₂O₃ 催化剂体系中, 丁二烯环氧化较适宜的反应条件为反应温度 220 ~ 230 °C, C₄H₆/O₂ = 0.8 ~ 1.5, 空速 1000 ~ 3000 h⁻¹。根据 Arrhenius 方程的转化式求出此反应的总表观活化能为 55.4 kJ/mol, 生成乙烯基环氧乙烷的表观活化能为 54.8 kJ/mol, 而丁二烯深度氧化反应的表观活化能为 64.6 kJ/mol。以 Langmuir-Hinselwood 机理提出的动力学模型可与实验结果较好地吻合。幂函数型动力学表达式则给出在低丁二烯分压时, 丁二烯的反应级数为 1.9, O₂ 的反应级数为 1.1。

符号说明:

BD: 丁二烯; VO: 乙烯基环氧乙烷; X_{BD} : 丁二烯转化率(%); S_{VO} : 乙烯基环氧乙烷选择性(%); S_{Cr} : 丁烯醛选择性(%); S_{CO_2} : CO₂ 选择性(%); E_a : 表观活化能(kJ/mol); W : 催化剂重量(g); r_{VO} : 丁二烯氧化为 VO 的速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); r_{CO_2} : 丁二烯氧化为 CO₂ 的速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); r_{BD} : 丁二烯转化总包反应速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); $\hat{r}_i$: 反应速率计算值($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); τ : 接触时间(s); n : 丁二烯进料速度($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$); k : 丁二烯总转化反应速度常数($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$); k_1 、 k_2 : 反应 1、2 的反应速度常数($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$); $K_{1, BD}$ 、 $K_{2, BD}$: 丁二烯在

反应 1、2 中的吸附平衡常数(kPa^{-1}); $K_{1, O}$ 、 $K_{2, O}$: 氧在反应 1、2 中的吸附平衡常数(kPa^{-1}); $K_{1, VO}$ 、 $K_{2, VO}$: 乙烯基环氧乙烷在反应 1、2 中的吸附平衡常数(kPa^{-1}); P_{BD} 、 P_O 、 P_{VO} 、 P_{CO_2} : 丁二烯、氧、乙烯基环氧乙烷、二氧化碳的分压(kPa^{-1}); α 、 β : 反应级数; *: 催化剂表面活性位

参考文献:

- [1] Monnier J R, Muehlbauer P J, US[P]: 4897498, 1990
- [2] Monnier J R, Muehlbauer P J, US[P]: 5081096, 1990
- [3] Monnier J R, Muehlbauer P J, US[P]: 5138077, 1992
- [4] Monnier J R. *Stud. Sur. Sci. Catal.* [J], 1997, **110**: 135
- [5] Boeck S, Herzog K, Fischer R, US[P]: 5905161, 1999
- [6] Medlin J W, Barteau M A, Vohs J M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **163**: 129
- [7] Müslehiddinoglu J, Vannice M A. *J. Catal.* [J], 2003, **217**: 442
- [8] Barnicki S D, Stavinoha, Jr. J L, Kline R S, *et al.* US[P]: 6596882, 2003
- [9] Mikawa M, Uchida S, US[P]: 6600056, 2003
- [10] Badani M V and Vannice M A. *Appl Catal A: General* [J], 2000, **204**: 129
- [11] Doscocil E J, Mueller G M. *J. Catal.* [J], 2005, **234**: 143
- [12] Barnicki S D, Stavinoha, Jr J L, Kline R S, *et al.* US[P]: 6596882, 2003
- [13] Monnier J R, Medlin J W, and Barteau M A. *J. Catal.* [J], 2001, **203**: 362
- [14] Song H L (宋焕玲), Chen G X (陈革新), Suo J S (索继栓), *et al.* CN(中国专利) 1098122C[P], 2003
- [15] Song H L, Chen G X, Li S B, *et al.* *React Kinet Catal. Lett.* [J], 2005, **85**(1): 45 ~ 49
- [16] Lafarga D, Al-Juaied M, Bondy C, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, **39**(7): 2 148

Kinetic Study on Butadiene Epoxidation over Ba, Cs and Cl Promoted Ag/Al₂O₃ Catalyst

SONG Huan-ling, CHEN Ge-xin, LUO Shu-wen, YAO Cai-lan, LI Shu-ben¹⁾

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using air as oxidant, the effects of reaction conditions on performance of Ba, Cs, Cl promoted Ag/ α -Al₂O₃ catalysts for butadiene epoxidation were examined. Kinetic studies showed that expressions based on a dual-site Langmuir-Hinselwood mechanism well fitted the experimental data. The apparent activation energies for the epoxidation, and combustion reactions were 55.4 and 64.6 kJ/mol, respectively. The kinetic expression of exponential function model suggested that butadiene and oxygen reaction orders were 1.9 and 1.1, respectively under lower butadiene partial pressure.

Key words: Butadiene; Silver; Epoxidation; Kinetic; Vinyloxirane

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国化学会主办、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所承办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价18.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@lzb.ac.cn 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
邮政编码 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.