

烃类的催化转化

〔美〕 J. E. 金曼著

石油化学工业出版社

烃类的催化转化

[英]J.E.杰马茵 著

吴祉龙 何文生 黄立钧 译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书从催化的角度阐述了烃类的各种化学反应的机理和反应特点。其中包括无机络合物结构和反应、氧化-还原、酸-碱、双功能催化作用。并结合加氢、脱氢、异构化、烷基化、氢转移、聚合、裂解、歧化、氧化等反应介绍烃类碳-氢键、碳-碳键反应的特点以及烃与一氧化碳的反应。

本书可供从事石油化学、石油化工和催化的技术人员参考。

J. E. GERMAIN

Catalytic Conversion of Hydrocarbons

ACADEMIC PRESS (London and New York, 1969)

烃类的催化转化

吴祉龙 何文生 黄立钧 译

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $11 \frac{1}{4}$

字数 247 千字

印数 1—7,200

1976年11月第1版

1976年11月第1次印刷

书号15063·化105 定价0.90元

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

目 录

第一章 烃类	1
参考文献	5
第二章 烃类催化反应的机理	6
一、无机络合物的结构和反应	7
1. 静电力的图象	7
2. 晶体场稳定能	8
3. 分子轨道: σ 和 π 键	12
4. 络合物的反应	17
二、氧化-还原催化作用(罗金斯基的第一类)	18
1. 半导体	19
2. 金属	25
3. 一般的特征	29
三、酸-碱催化作用(罗金斯基的第二类)	30
1. 均相酸-碱催化作用	31
2. 非均相酸-碱催化作用	45
四、双功能的催化作用	59
参考文献	61
第三章 碳-氢键的生成和断裂以及烃与氢的反应	65
一、理论概述	65
二、氢-氘交换反应	67
1. 在金属上的交换反应	67
2. 在半导性氧化物和酸催化剂上的交换反应	73
三、加氢和有关反应	76
1. 烯烃的加氢	76

2. 二烯烃和炔烃的加氢	89
3. 芳烃的加氢	93
4. 在氧化物和硫化物催化剂上的加氢	102
5. 均相催化加氢	104
四、脱氢和有关反应	110
1. 链烷烃的脱氢	111
2. 环烷烃的脱氢	125
五、氢转移反应	137
六、氢解反应	141
参考文献	157
第四章 碳-碳键的生成和断裂	168
一、理论概述	168
二、异构化	171
1. 烯烃的异构化	171
2. 烷烃的异构化	188
3. 芳烃的异构化	202
三、烷基化反应	204
1. 苯系烃的烷基化	205
2. 烷烃的烷基化	214
3. 分子内部烷基化: 环化	220
四、氢转移反应	222
1. 酸催化的氢转移反应	222
2. 碱催化的氢转移反应	225
五、聚合反应	227
1. 阳离子聚合	228
2. 阴离子聚合	232
3. 齐格勒聚合催化剂	237
4. 过渡金属络合物	248
六、裂化反应	252
1. 烷烃的裂化	253

2. 环烷烃的裂解	260
3. 芳烃的裂解	262
七、烯烃的歧化反应	266
参考文献	268
第五章 氧对碳-氢和碳-碳键的攻击及有关的反应	280
一、氧和水氧化链烷烃	281
1. 破坏性氧化	281
2. 选择性氧化	284
二、链烯烃的氧化	291
1. 在丙烯基位置上	292
2. 在双键上	304
三、芳烃的氧化	313
1. 苯核的选择性氧化	313
2. 侧链的氧化	318
参考文献	322
第六章 烃类与碳的氧化物的反应	334
一、一氧化碳的酸催化反应	335
二、一氧化碳的络合物催化反应	338
1. 烯烃的醛化作用	339
2. 氢化羰化作用及有关的反应	345
参考文献	350

第一章 烃 类

由元素〔C(石墨)和H₂(气体)〕生成烃类的标准自由能是烃类热力学稳定性的度量。但这个类型的平衡:



不是实验上可实现的,除了



是明显的例外¹。

在金属催化剂(Fe, Co, Ni)的存在下,可从反应的两边趋近平衡(见图1-1);在转换温度〔T_i=570℃(K_P=1, ΔF°=0)〕以上,甲烷将自发地分解。间接的热化学计算表明,CH₄是烷烃系列C_nH_{2n+2}中最稳定的,而且帕克(Park)的公式²清楚地指出, n>2时,所有的烷烃(C_nH_{2n+2})在室温以上都会离解成碳和氢;其生成自由能为:

$$\Delta F^\circ = -14,700 + 6,000n + T + 251nT \text{ 卡/克分子}$$

由烯烃(C_nH_{2n})、炔烃和芳烃都得到类似的结论。最近的数据也未改变这些预见³。

$$\Delta F^\circ = 5,700 - 6,500(n-2) + 21.1T + 24(n-2)T$$

然而比较不同烃类的相对稳定性是有意义的。在帕克的图(图1-2)上,将生成烃类的方程式简缩为:



以求化学计量的计算简单,并对烃类可能的转化可如此定性地加以预见。

在低温下,烷烃比相应的、能进行加氢反应的烯烃更为

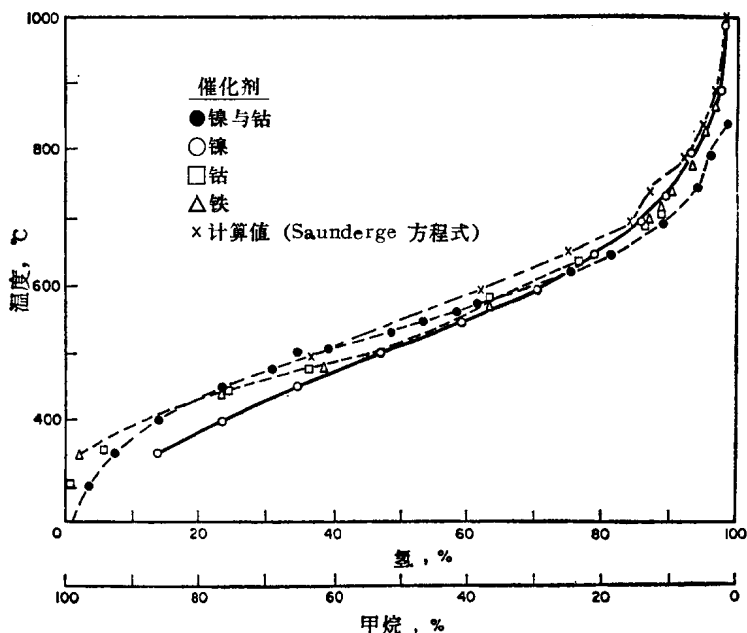
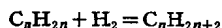


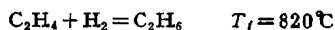
图 1-1 甲烷的平衡 $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$, 实测值和计算值的比较 (Egloff等¹, 1632页)

稳定:

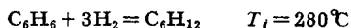


而在高温下, 对逆反应——脱氢是有利的。炔烃和芳香烃的加氢都是低温放热的反应。

典型的转换温度为:



(随 n 的增加而降低)



环烷烃与烷烃之间自由能的差值非常小 (除了 碳数低

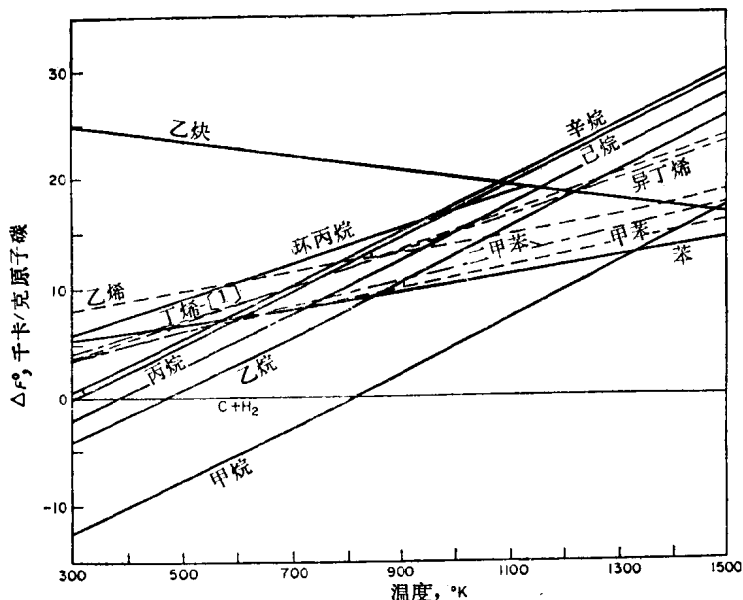
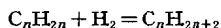
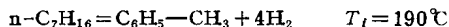


图 1-2 简化到一个碳原子烃类的生成自由能
(Parks and Huffman²)

的, 例如 C_3 , C_4 而外), 但是氢解开环也是低温放热的反应:

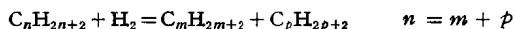


若 $n \geq 6$ 时, 在高温下脱氢生成苯或芳香烃比脱氢生成烯烃更为有利:

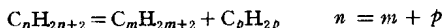


所有包括有氢的这些平衡都取决于氢压。

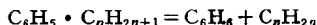
高级烷烃氢解生成较低级的烷烃也是随碳原子数的增加而自由能增加的一个结果:



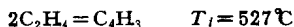
即使没有氢时，裂解反应也反映同样的趋向：



在同样的温度区间，芳香烃侧链的裂解也是预期的：



但是，在低温下放热的烷基化逆反应将变为可能。转换温度在400℃左右、烯烃的聚合反应也是 ΔF° 和 n 之间相互关联的结果：



在高温下其逆反应为烯烃的裂解或解聚。在气相下，这些反应的平衡都能被压力迁移。

在给定的一组条件下，每个体系的各种转化途径都是可能的。因此，在高温下正构烷烃可裂解成较低级的烷烃和烯烃的混合物，或脱氢成同等碳原子数的烯烃，或脱氢环化成芳香烃，或分解成碳和氢，提到的只是热力学上可能的反应中少数几个。实际的转化产物是由这些反应的相对速度所控制的。一般来讲，纯粹的热反应过程都具有大的活化能，这与必须将 C—C，C—H 和 H—H 等键断裂和重排需要高的能量（60~100千卡/克分子）有关。虽然放热反应（加氢、烷基化、聚合）都是可能的，但在低温时的反应速度是很小的。

由于这些原因，特定的烃类转化过程总是与发现对于许多可能的反应途径中的一个（或很少几个）特别有利的高活性和高选择性的催化剂有关。

本书的意图在于说明在不同的情况下如何更好的达到这一目的（第三章和第四章）。当然，在碳-氢体系中，氧的引入会大大增加可能有的产物的复杂性和数目。CO，CO₂和 H₂O 的特别高的稳定性支配着这一情况，而在所有的温度

下，烃类的完全燃烧都是在热力学上占压倒优势的。然而使氧化反应指向亚稳定中间物（例如羰基或羧基化合物）的特殊催化剂已经找到（第五章）。在所有这些过程中不可避免地都存在有 CO 、 CO_2 和 H_2O ，因而最后把我们引向考察烃类与这些简单分子的反应（第五、六章）。

最后，烃类转化的反应是靠催化作用来进行，因而首先来考察烃类与不同类型催化剂之间最可能的作用机理似乎是必要的（第二章）。

参 考 文 献

1. Egloff, G., Schaad, R. E., and Lowry, C. D., *J. phys. Chem., Ithaca*, 1930, **34**, 1617.
2. Parks, G. S., and Huffman, H. M., "Free energy of some organic compounds." Reinhold, New York, 1932.
3. (a) Rossini, F. D., *et al.*, "Selected values of properties of hydrocarbons." American Petroleum Institute, Research Project 44, 1947 to date.
(b) Rossini, F. D., "Chemical thermodynamics." Wiley, New York, 1950.

第二章 烃类催化反应的机理

根据人所共知的催化作用原理，当烃的分子与催化剂的活性中心碰撞时，能产生不稳定的物种 (Species)。这些中间体的性质和反应能力决定着催化作用的产物和反应的速度。但是鉴定和研究这样些物种，特别是在多相催化作用中，无法将它们与整个固体分开的情况下，显然是一项艰巨的工作。

然而在催化的和非催化的，均相的和多相的反应之间化学上的相似性导致能用下述概念来至少是定性地解释许多实验事实的极其有用的模型。

(i) 似自由基 (或自旋自由的) 物种，或

(ii) 似离子 (或自旋配对的) 物种。

催化剂本身可分类为由其物理性质 (顺磁性，顺磁共振等) 可辨认的。

(i) 自旋自由的分子或固体，或者

(ii) 自旋配对的分子或固体。

罗金斯基的分类¹反映了这个事实，即第一类催化剂产生似自由基团，而第二类催化剂产生似离子基团，而且对于选择性的问题给了一般性的，因而也是定性的回答。在其原始的分类中，将第一类催化剂认为是导电体 (金属和半导体)，而第二类催化剂是无自由电子的固体 (绝缘体)。这就是伏肯斯坦 (Wolkenstein)² 在固体的纯粹物理模型上特地发展的所谓催化作用电子理论的基础。但是它的用处并不局限

于单独哪一个理论。

长期以来，在催化的中间化合物和无机的不稳定络合物之间的密切关系是明显的，但是配位场理论给予后一课题以新的推动力，而且在均相催化作用中这一新的兴趣近年来为阐明催化作用的问题提供了新的和更为化学方面的途径³。

在这一章里，我想要说明如何使一些不同的观点能在更加精确的活性中心模型的基础上一致起来。

应该想到，所有的机理都必须满足热力学的可逆性原理：因为一个催化剂必须在两个相对峙的反应中起作用（例如加氢-脱氢反应），这两个反应必须是通过相同的步骤进行，并且每一步骤必须是可逆的。

另外，每一步骤还必须满足简单化的原理，即必须包括数目不多的键的断裂和生成，或者是只有少数电子的转移。

一、无机络合物的结构和反应

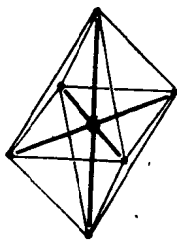
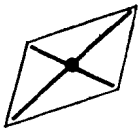
1. 静电力的图象

由中心金属原子或离子和一群称为配位体的离子或分子（它们的数目称为配位数）形成的络合物，这个原始的概念最近已扩展到包括或者是分子（溶液），或者是晶体（固体）状态的大部分无机化合物。尼霍尔姆（Nyholm）⁴指出，“络合物化学不仅是无机化学中的一个课题，而应该看作是向无机化学的接近。”因此对于均相和多相催化作用应该都是有用的。使中心原子的配位数和氧化态可逆变化的动力是我们所感兴趣的，而且我们必须找到络合物稳定和不稳定的后面的基本原因。在讨论络合物或具有明显离子特性的晶体时，可以应用很简单的静电力的考虑。球形的离子体系具有位能最小的结构，随着阳离子半径和阴离子半径比的增加可以预

期有以下的配位多面体:

r_A/r_B		>1.555	>0.225	>0.414		
配位数	2	3	4	5	6	
排列						
形状	直线	三角形	正四面体	正方形锥体或三角形双锥体		正八面体

实际上, 将过渡金属的阳离子看成和球体一样是一种粗略的近似, 这只对 d^0 , d^5 (高自旋) 和 d^{10} 构型是正确的。偏离球形将引起配位多面体重大的变形, 或者甚至瓦解, 从而导向正方锥体或正方平面的络合物。

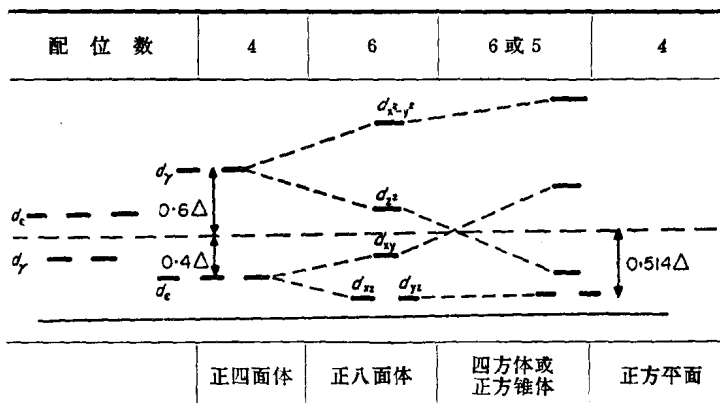
配位数	6	4
排列		
形状	正方锥体	正方平面的

2. 晶体场稳定能

人们提出晶体场理论⁵来校正简单的静电力模型; 过渡金属的五个 d 轨道受配位体势场的作用而分裂成不同的能位, 由 d -电子填充到较低的能位而使能位降低的数量称为晶体场

稳定能 (CFSE)。

晶体场 d -能级的分裂随络合物对称性的不同而变化:



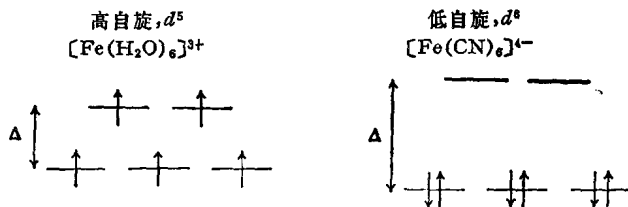
晶体场稳定能的绝对值随配位势场的强度依下列的顺序增加。

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < HO^- < NO_2^- < H_2O < NH_3 < NO_3^-$
 $H^- < CH_3^- < CN^-$ 对于两种极限的情况下晶体场稳定能的相对值已计算过:

1) 弱场: 五个 d -能级按照洪特 (Hund) 规律填入并且一般地得到高自旋络合物。

2) 强场: 应用洪特规律于 d -能级的每一组, 并且形成低自旋络合物。

例如, 铁的正八面体络合物, 我们找到:



对于正八面体，正方平面的和正四面体等络合物，这两种近似处理得到的结果以图解的形式表示于图 2-1。弱场和强场两种情况只是对于 d^4 , d^5 , d^6 和 d^7 构型有差别，对于 d^0 , d^{10} 和 d^5 高自旋的情况来源，CFSE 总归是零。在 d^4 和 d^7 之间，高自旋的络合物较低自旋的不稳定，而 d^6 低自旋络合物表现最大的稳定性。

经验证明，在许多情况下，正规的正八面体可变形为晶体场稳定能 (CFSE) 较高的四方体结构 (Jahn-Teller 效应)。

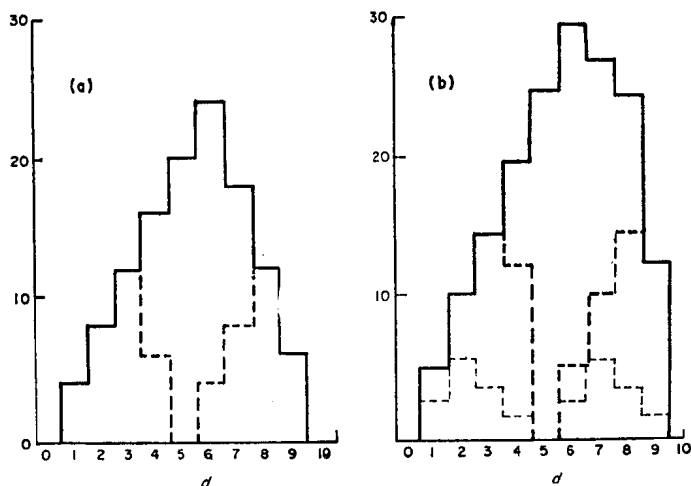


图 2-1 过渡金属络合物的晶体场稳定能

(a) 正八面体的；(b) 正方平面的络合物：——，低自旋；
-----，高自旋。在(b)中虚线-----指示高自旋正四面体的
(来自Basolo和Pearson⁶数据)

例如对 CuF_2 晶体 (d^9) 的考虑：