143138
143138
基本館藏

基本有機合成理論基礎

1957—1958 第一學期

上　冊

目　　錄

（Ⅰ）化学結構理論（10—11）　（Ⅱ）原子的結構……（12—23）
（Ⅲ）化学鍵及分子的結構：离子鍵（24—28）；共价鍵（29—33）；
雜化（34）；共价鍵的有向性（34—36）；單鍵和多鍵（36—37）；
分子及分子中鍵的特性（38—40）；分子的極化度（41—42）；
分子中原子的相互影响（43—46）；其它类型的化学鍵（47—48）；
分子的振动……（49—52）

有機反應的機理和反應性能

（Ⅰ）过渡状态理論……（1—1～1—8）
（Ⅱ）非均裂反应和均裂反应……（1—9～1—10）
（Ⅲ）价飽和分子間的反应……（1—11～1—12）
（Ⅳ）离子反应（1—13～1—15）；（Ⅴ）自由基反应……（1—16～1—23）
（Ⅵ）各类反应的競爭（1—24～1—29）（Ⅶ）反应性能……（1—30～1—32）

化學反應的熱力學

（Ⅰ）反应的热效应（2—3～2—6）；（Ⅱ）热容……（2—7～2—12）
（Ⅲ）热效应与溫度的关系（2—13）；（Ⅳ）热焓……（2—14～2—16）
（Ⅴ）熵（2—17～2—29）；（Ⅵ）等压位……（2—30～2—38）
（Ⅶ）化学平衡……（2—39～2—53）

化學動力學

（Ⅰ）化学反应速度方程式（3—1）；（Ⅱ）化学反应的动力学分类（3—2～3—4）
（Ⅲ）封閉系統中的均相簡單反应……（3—5～3—9）
（Ⅳ）在流动系統中進行的均相反应与非均相反应……（2—10～3—18）
（Ⅴ）鏈鎖反应的动力学……（3—19～3—20）
（Ⅵ）化学反应速度常数……（3—21～3—24）
（Ⅶ）反应速度和溫度的关系……（3—25）
（Ⅷ）反应速度和压力的关系……（3—26～3—28）
（Ⅸ）动力学关系式的应用……（3—29～3—32）

催　化

（Ⅰ）催化剂的基本性質（4—2～4—4）；（Ⅱ）非均相催化…（4—5～4—25）
（Ⅲ）均相催化（4—26～4—27）；（Ⅳ）酸式非均相催化……（4—28～4—29）
（Ⅴ）催化剂的选擇、制备和使用……（4—30～4—35）

目　　錄

官能團

（Ⅰ）飽和烴的最重要的反应　1．飽和烴的裂化……（5—2～5—12）

2．飽和烴的脫氫（5—13～5—15）　3．飽和烴的異構化…（5—16～5—17）

4．飽和烴的鹵化（5—18～5—22）　5．飽和烴的氧化……（5—23～5—26）

6．飽和烴的硝化……（5—27～5—29）

（Ⅱ）烯烴及其衍生物的最重要的反应　1．加氫……（5—30～5—32）

2．鹵素加成（5—33～5—35）　3．鹵化氫加成……（5—36～5—38）

4．次鹵酸的加成（5—39～5—40）　5．硫酸与烯烴的加成…（5—41～5—43）

6．水合（5—44～5—46）　7．氧化……（5—47～5—48）

8．聚合（5—49～5—53）　9．烷基化……（5—54～5—57）

（Ⅲ）炔烴及其衍生物的最重要的反应

1．与金屬及金屬化合物的反应（5—58～5—59）　2．聚合…（5—60～5—63）

3．与含羥基的化合物的反应……（5—64～5—66）

4．与含羰基化合物的反应……（5—67～5—69）

5．与鹵素及鹵化氫的反应……（5—70～5—72）

（Ⅳ）共軛双鍵化合物最重要的反应　1．加成反应……（5—73～5—75）

2．二烯合成和式聚合……（5—76～5—77）

3．二烯化合物的聚合……（5—78～5—85）

4．絡合物生成反应……（5—86）

（Ⅴ）含羥基化合物的重要反应　1．醇的脫水……（5—87～5—90）

2．醇类的脫氫……（5—91～5—94）

3．醇同时進行脫水与脫氫……（5—95～5—97）

4．醇类的酯化（5—98～5—99）　5．多元醇的縮聚……（5—100～5—102）

（Ⅵ）羰基化合物最重要的反应　1．加氫……（5—103）

2．氧化（5—104～5—107）　3．醛和酮的縮合……（5—108～5—110）

4．醛和烯烴的縮合（5—111）　5．羰基化合物的热解…（5—112～5—114）

6．一氧化碳的反应……（5—115）

（Ⅶ）羧基化合物最重要的反应　1．酸的脫水……（5—125～5—126）

2．酸和不飽和化合物的加成反应……（5—127～5—130）

結束語

T.2K.1

第五章　官能团

在反应时有机化合物分子中起变化的那一部分叫做官能团。

每一官能团都有能参加一定的，可作为该官能团的特征的那些反应。然而，反应的热力学反动力学特性，以及反应性能不仅与官能团的性能有关，而且跟和官能团相连的基也有关。因此，不能孤立地来研究官能团的性质，而是要探讨含有这种官能团的具体的一类化合物，同时分析其内部的规律。

有机化合物可以含有一个官能团，或是几个官能团——同类的或不同类的。含有一个官能团的化合物叫单官能团化合物，如含有几个官能团的叫多官能团的化合物。第一种的例子如乙醇，它含有一个官能团OH，第二种的例子如乙二醇$OHCH_2CH_2OH$，它含有二个同样的官能团OH，又如氯乙醇$ClCH_2CH_2OH$，它有几个不同的官能团。甘油$OHCH_2CHOHCH_2OH$等可作为三官能团化合物的例子。

很明显，多官能团化合物的特性是由分子中的全部官能团的性质及数量来决定的。

每个官能团都有它所特有的很多代表性的反应。研究这些反应是有机化学的任务。在"基本有机合成理论基础"这一课程中最好是仅研究对最重要的工业合成有意义的官能团的反应。

1.饱和烃的最重要的反应

（官能团$\geq C-C \leq$和$\geq C-H$）

在所有的有机化合物中都有碳—碳及氢—碳键。因此，一般说来，不能把它们当做是有特征的官能团。但是，也正就是这些键参加饱和烃变化的过程。因此，对饱和烃来说，它们就是一种具有特征的官能团。同时饱和烃反应对基本有机合成生产来说是非常重要的。因此，研究官能团的性质就应该从这些反应开始。

饱和烃的下列反应是最重要的：裂化、脱氢、异构化作用，卤化，氧化及硝化。

在石油加工过程中大规模应用高级饱和烃的裂化。由热裂而得的产品——低分子的饱和烃及不饱和烃一有其独特的意义（作

为发动机燃料）並作为基本有机合成工业的原料。此外，裂化过程也在生产乙炔、乙烯及其他珍贵的烃类的有机化学工业中得到广泛的利用。

饱和烃的脱氢反应也广泛地用来生产许多技术上珍贵的产品。其中可举出由丁烷及丁烯脱氢而得丁二烯，以及异丁烯、苯乙烯、异戊二烯及一系列其他物质的制备。

异构化过程对生产带有支链的烃——异丁烯、异戊二烯等——是很重要的。

饱和烃的卤化是合成卤素衍生物的基本方法之一，尤其是制生产具有独特意义及作为合成原料的珍贵产品底氯化过程采用很广。

烃的氧化具有特殊的意义。它是从容易得到的碳氢化合物转化为珍贵的含氧化合物（醇类、酸类、酮类）的最简便及最有利的途径。

最后，用硝化可制得硝基烷，硝基烷是优良的溶剂，並能用于各种合成。

从上述可见，饱和烃反应的意义是很大的。现在让我们来比较详细的研究一下。

1. 饱和烃的裂化

一般所谓"裂化"通常是表示高分子产品的分解，从而产生分子量不大的产品。通常这种分解是在高温的影响下进行的，然而分解的方向及所得产品的特性並不只由温度决定，同时也决定于其他一系列条件，例如，加入催化剂及稀释剂等等。在裂化过程中催化剂的影响是很大並很特别的，以致有催化剂参加下的裂化有了一个专门的名称叫"催化裂化"。因此先在谈单独的来研究，现在我们就来研究一下一般的裂化或是叫热裂。

a. 热裂

饱和烃的分解在高温的影响下可朝两个方向进行：打开C—C键(α)及C—H键(β)，同时在极限情况下，裂化的结果是得到碳及氢(γ)：

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

(a) $R_8CH_2CH_2CH_2R' \longrightarrow RCH_3 + R'CH=CH_2$

(б) $R''CH_2CH_3 \longrightarrow R''CH=CH_2 + H_2$

(в) $C_nH_{2n+2} \longrightarrow nC + (n+1)H_2$

为了判断饱和烃在热裂过程中分解的可能性及规律，来比较一下该类化合物中各种代表性化合物的键能值是有意义的；这些值如表中所示，其中键能用字母 Q 表示：

碳氢化合物	Q_{C-H} 仟卡/克分子	碳氢化合物	Q_{C-C} 仟卡/克分子
CH_3-H	102	CH_3-CH_3	82.7
CH_3CH_2-H	97	$CH_3-CH_2CH_3$	82.0
$CH_3CH_2CH_2-H$	95	$CH_3CH_2-CH_2CH_3$	81.0
$(CH_3)_2CH-H$	92	$CH_3-CH_2CH_2CH_3$	81.7
$CH_3CH_2CH_2CH_2-H$	94	$CH_3CH_2CH_2-CH_2CH_2CH_3$	77.7
$CH_3CH_2(CH_3)CH-H$	90	$(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$	74.2
$(CH_3)_3C-CH-H$	91	$(CH_3)_3C-CH_3$	75.2
$CH_3CH_2CH_2(CH_3)CH-H$	89	$(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$	60.4

从表中的数据可以做出许多重要的结论。第一，C—H 键永远比 C—C 键牢得多，所以在裂化时首先断裂的应该是 C—C 键。从分析等压位改变的数值也可以得出这个结论，我们记得，脱氢反应的 $1-\Delta ZT/$ 数值永远比断裂 C—C 键的要小（参看“热力学”一章中的例子）。

第二，可以确定出烃类结构和 C—H 及 C—C 键的键能间的一定的关系。可以看出，链越长，或者甲基离该 C—H 键越远，则该键便越容易断裂。在有侧链时也是这样，对 C—C 键也同样存在这样的关系。所以，可以说，长链的和带有侧链的烃类容易裂化。

实际上，高分子烃在 400° 时便已经开始分解，而甲烷则最稳定。

在该注意，实际上的裂化是十分复杂的过程，因为分解除生

的原始产物还能继续进行变化。例如可能发生分解反应，不饱和化合物的聚合反应和环化等。因此裂化所得的产物一般便是很复杂的混合物，其组成则决定于条件，其中尤其是温度。所有的这些过程都很重要，但这些过程主要是由于不饱和烃的反应，所以我们现在暂时不讲它。

下面讨论一下饱和烃热裂的机理。

现在大家公认的意见是认为热裂反应是按自由基机理进行的，并且是链锁反应。

这一点最早是莱斯（Paice）所提出的。他用实验证明了裂化过程中自由基的形成。为了证明这一点，他把烃类（例如丙烷或丁烷）的蒸气在减压下（几个毫米水银柱的压力）和800——1000°下通过一个石英管。在管子内部表面上离炉子出口处30—40厘米的地方放了一个用铅，锌或镉做的金属镜。发现，在实验的过程中金属镜便完全消失了。这种情况和巴涅特以及哈非吉茨（Хафе-马ш）有关自由基的数据加以比较便可充分证明在裂化产物中有这种自由基的存在。下面这一点是很有意思的：如果裂化在更高的压力下进行，则金属镜即使放在离炉子出口4——5厘米的地方也不会消失。这说明在这种条件下自由基很快的进行再化合。这也是可以想象到的。

按照莱斯的意见，裂化的原始活动是分子分解成两个自由基：

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + C_mH_{2m+1}\cdot$$

如果自由基内含有两个以上的碳原子，则它便迅速分解而形成较小的自由基和相应的烯烃：

$$C_KH_{2K+1}\cdot \longrightarrow C_KH_{2K} + C_nH_{2n+1}\cdot$$

在裂化条件下，即在500—800°的范围内，只有甲基和乙基是稳定的。所有其他的自由基都进行分解，或者形成原子状态的氢和相应的烯烃，或者形成上面所提到的相对来说是比较稳定的$CH_3\cdot$和$C_2H_5\cdot$自由基，后者又和起始物的烃分子或其他分子起反应。

这时甲基便形成甲烷和此的自由基：

$$\dot{C}H_3 + RH \longrightarrow CH_4 + \dot{R} \qquad (a)$$

乙基可以沿两个方向反应：

$$\dot{C}_2H_5 + RH \longrightarrow C_2H_6 + \dot{R} \qquad (\delta)$$

和

$$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{H}$$

根据反应的活化能进行计算的结果表明，最后一个反应进行的机率大得多（约是 10^{+12} 倍）。

从原则上讲，起始烃分子中的任何一个氢原子都可以和自由基进行反应。但是，从前面的表我们便可以看出，C—H 键的强度是和碳原子上氢原子的数目有关的：伯碳原子的 C—H 键的强度最大，而叔碳原子的则最小。因此，可以想象，首先脱去应该是叔碳原子上的氢。事实上，莱斯根据研究丙烷和异丁烷的分解产物的结果已经证明；从伯，仲，叔碳原子上脱下氢的机率的比例如下：

$$W_1 : W_2 : W_3 = 1 : 2 : 10$$

不久以前沃叶沃斯基指出，莱斯所提出的数字是个平均数。实际上，根据烃的不同结构，其比例的变动范围是 $W_1 : W_2 = 2.2 \sim 3.2$，$W_1 : W_3 = 4 \sim 12$。

根据裂化反应的链锁机理这个概念，以及反应产品的组成是和起始烃的原始分解方向无关这一点可以来计算裂化产品的组成，这必须从产生各种不同自由基的各个反应的相对机率。

相对机率根据下式计算：

$$W = S \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

式中 S — 统计因数，等于烃分子中等值氢原子的数目（脱去该氢原子后便可形成该自由基）

ΔE — 自由基仅伯碳原子脱氢和仅仲碳原子脱氢，或自由基仅伯碳原子脱氢和仅叔碳原子脱氢这样二个反应的反应活化能之差。这个差值一般前者为 1200 卡/克分子，后者为 4000 卡/克分子。

最好以具体的例子来说明裂化产品组成的计算。

我们来研究一下在550°时丙烷的裂化反应。

这个反应过程的机理是由下列反应系统决定的：

A. 丙烷的原始分解反应：

$$CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

B. 分子和自由基的从生反应：

1. $CH_3-\dot{C}H_2 + CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow C_2H_6 + CH_2=CH_2 + \dot{C}H_3$

2. $CH_3-\dot{C}H_2 + CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3-\dot{C}H-CH_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow C_2H_6 + CH_3-CH=CH_2 + \dot{H}$

B. 链续反应：

1. $CH_3CH_2CH_3 + \dot{R} \longrightarrow RH + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow RH + CH_2=CH_2 + \dot{C}H_3$

2. $CH_3CH_2CH_3 + \dot{R} \longrightarrow RH + CH_3\dot{C}HCH_3 \longrightarrow RH + CH_3CH=CH_2 + \dot{H}$

在这两个反应式中 $\dot{R} = \dot{C}H_3$ 或 $\dot{H}$

必须指出，由于自由基的再化合或由于自由基在容器壁上的消失的结果而产生的链的中断是可以不予考虑的。莱斯与盖尔顺费主特（Rice-Kassel-Kossiakoff）的近似计算指出，反应的链长可达到100。因此，因链的中断而生成的产物对反应产物的组成的影响是很小的。

从研究上述的反应系统中可以看出，最终产品的组成由反应 B_1 和 B_2 的相对机率来决定。做如下计算：

在反应 B_1 中，氢从伯碳原子上脱落。等值氢原子数是六（在二个 CH_3 基中），因此：

$$S_{B_1} = 6; \qquad \Delta\Sigma_{B_1} = 0. \quad \text{故：}$$

$$W_{B_1} = S_{B_1} \cdot e^{\frac{-\Delta\Sigma_{B_1}}{RT}} = 6 \cdot e^{0} = 6$$

在反应 B_2 中，氢是由仲碳原子上脱落的，因此：

$S_{B_2} = 2$（在 $>CH_2$ 中的二个氢），根据上面提到的：

$\Delta\Sigma_{B_2} = 1200$ 卡/克分子，故：

$$W_{B_2} = S_{B_2} e^{\frac{-\Delta\Sigma_{B_2}}{RT}} = S_{B_2} e^{-\frac{1200}{1.987(273+550)}} = 4.14$$

根据 W_{B_1} 和 W_{B_2} 的数值，可以得出下列反应式：

$$6\,CH_3CH_2CH_3 + 6\,\dot{C}H_3 \longrightarrow 6\,CH_4 + 6\,C_2H_4 + 6\,\dot{C}H_3$$

$$4.14\,CH_3CH_2CH_3 + 4.14\,\dot{H} \longrightarrow 4.14\,H_2 + 4.14\,CH_3-CH=CH_2 + 4.14\,\dot{H}$$

$$10.14\,CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow 6\,CH_4 + 6\,CH_2=CH_2 + 4.14\,H_2 + 4.14\,CH_3CH=CH_2$$

现在就不难来计算以体积百分数表示的裂化产物的组成。其结果是：CH_4 - 29.6%；C_2H_4 - 29.6%；H_2 - 20.4%；C_3H_6 - 20.4%。这些数据与实验数据极为吻合。

上述计算裂化产物的方式曾被希罗斯特及墨尔证明。他们对莱斯的概念做了很重要的补充。他们确定在相当高的压力下有可能生成的不仅只是低分子的烃类。这是因为在高压下，乙基以上的自由基来得及在完分解成为较简单的自由基以前与起始分子进行反应，将氢脱落而形成相应的饱和烃：丙烷、丁烷等。液相裂化的产物中含有较多的饱和烃就证明了这一结论，我们知道液相裂化是在高压下进行的。

我们已经讨论过热裂过程的热力学分析。只须要回忆这样一些问题，即热力学分析是以决定等压位变化的数值为根据的，而对碳——碳键断裂的反应来说，等压位变化永远是负的。此外，脱氢反应只有在一定条件下才是热力学上可能的。

研究各种烃类裂化反应的结果，表明这些反应永远是一级反应。曾确定了计算各种烃类的分解反应的速度常数的公式：

对于乙烷分解成乙烯及氢的反应是 $\lg K = 15.13 - \frac{15.970}{T}$。

对于丙烷分解成丙烯、氢、乙烯及甲烷的反应是 $\lg K = 13.44 - \frac{13.500}{T}$。

对于正己烷则为 $\lg K = 14.22 - \frac{14.150}{T}$。

5）催化裂化

有催化剂的裂化与热裂在其结果上有很大的区别，这是由于

催化剂的独特的作用所致的。催化剂的独特的作用可归纳如下：首先是催化剂使C—C键的断裂加速，并且断裂的那个C—C键愈靠近分子的中间则加速愈裂。对于分子支上的第一个及第二个C—C键的分裂速度，催化剂几乎不起作用，因此，在催化裂化的产物中甲烷及氢的含量很小。此外，催化剂还促进烃类的异构化作用以及其他从生反应（烯烃的加氢，聚合等）。

在工业规模上几乎只应用合成的或天然的矽酸铝作为催化剂。这种催化剂的活性相当高，不引起强烈的碳沉积作用，容易再生而不失却活性，热稳定性高，机械强度大，并且对氧化合物与硫化合物不敏感。因此，其它的催化剂（$MgO+SiO_2$；$Al_2O_3+B_2O_3$，SiO_2+ZrO_2等）没有得到什么多大的应用。

大家知道，矽酸铝催化剂是属于酸式催化剂这一类的，其作用是由于它具有能支出质子的能力所决定的。

因此，近年来为了解释催化裂化的机理应用了中间生成烃基阳碳离子这一概念。这一概念是很成功的。它能够根据实验的结果解释催化裂化的机理。

过程的第一步是生成烃基阳碳离子，烃基阳碳离子是由于从饱和烃中脱落一个氢离子 H^- 以及从催化剂的酸性表面脱落一个质子而生成的。

$$R_1-CH_2-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{C}H-R_2+H:A\longrightarrow R_1CH_2CH_2-\overset{+}{C}H-R_2+A^-+H_2.$$

应该注意到烃基阳碳离子也可以是由于催化剂与烯烃作用的结果而生成的（若开起始的饱和烃中有烯烃存在）：

$$R_1CH::CH-R_2+H:A\longrightarrow R_1-CH_2-\overset{+}{C}H-R_2+A^-$$

生成的烃基阳碳离子便与起始的饱和烃起反应，或（若烃基阳碳离子是由环饱和烃所生成的话）分解。烃基阳碳离子是这样分解的：电子对从β位置的碳原子转移到带有正电荷的那个碳原子上去（所谓β规则）。

例如

$$CH_3-\overset{+}{C}H:-CH_2\textcircled{-}CH_2-CH_2-R\longrightarrow CH_3CH=CH_2+\overset{+}{C}H_2-CH_2-R.$$

所得的伯位烃基阳碳离子是不稳定的，它迅速的进行异构化而成

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

为仲位烃基阳碳离子：

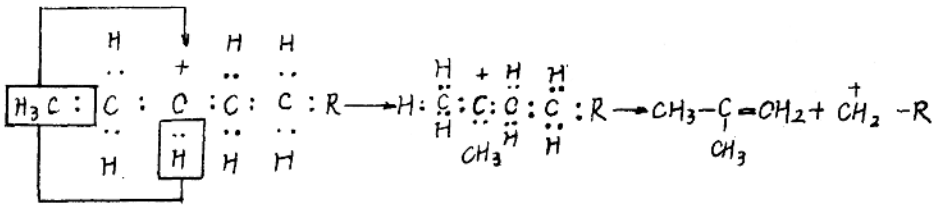
$$\overset{+}{C}H_2-CH_2-R \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-R$$

这一新的烃基阳碳离子又可以分解，并且过程的次序一直要进行到烃基阳碳离子 的键已经很短，以致在β-位置上不能再分解时为止，因为此时生成的伯位烃基阳碳离子不能异构化而成为仲位烃基阳碳离子（$C_2^+H_5$，C^+H_3）。这种"短的"烃基阳碳离子不是进行分解，而是重新与起始烃进行反应因而延续反应链。

链的中断可以是由于烃基阳碳离子与催化剂进行反应的结果：

$$R_1-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-R_2+A^- \longrightarrow HA+R_1-CH=CH-CH_2-R_2$$

利用生成烃基阳碳离子的概念也可以来解释异构化作用。异构化作用是由于烃基阳碳离子重排的结果：



上述机理有某些不足之处。第一是烃基阳碳离子的生成并没有得到实验的证明，其次是很多在催化裂化的产物中发现的物质：氢，甲烷，乙烷，芳香烃及环烷烃，它们的形成没有获得直接的解释。

催化裂化的热力学分析并不给出比热裂更新鲜的东西。应该指出，在催化裂化中，根据等化位裂化的大小不可能来判断主要是进行这个或那个过程。因为在用相应的催化剂，任一反应便可能占优势。

在硅酸铝催化剂的存在下，各重一的烃在流动物系中的裂化动力学曾由Г.М.波金可夫（Тарнкова）及其同事们加以研究。

他们得到的动力学方程式适用于纯烃的催化裂化反应，也适用于烃类混合物的催化裂化反应。方程式的形式是：

$$K=n_0\frac{B}{bl}\left\{-\ln(1-x)-x\right\}$$

式中，n_0——单位时间内进入反应区的烃的克分子数。χ——分解产物的产率（以起始量的重量百分数表示之）；l——催化剂层的长度；b——起始物的吸附系数；$\beta=\Sigma(\nu_i b_i)$——各分解产物的吸附系数与化学反应方程式系数乘积的总和。

若该方程式改写成下列形式：

$$n_0\chi = -n_0 l\ln(1-\chi) - K\frac{b\cdot l}{\beta}$$

则可利用该方程式来决定催化裂化反应的视速度常数与视活化能，而不须要确定吸附系数。在以 $y=n_0\chi$，$x=-n_0 l\ln(1-\chi)$ 的坐标上作图即可求出。因方程式是直线，故在纵轴上的截距为 $K'=K\cdot\frac{b\cdot l}{\beta}$。

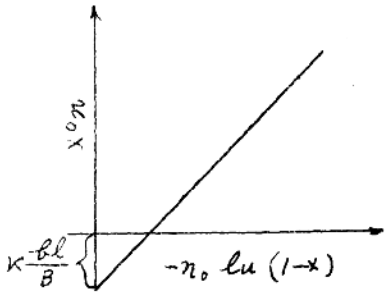


图 44

为了实用的目的可以利用视反应速度常数与视活化能。因此该主要的公式是很有意义的，至于比很多有吸附平衡常数及吸附系数等这样复杂包括在内的公式有重大的优点，因为吸附平衡常数等这些复杂的测定是极为困难的（例如，见纳吉耶夫的著作）。

B 烃类裂化成乙炔

烃类裂化成乙炔的过程与前面所讲的热裂及催化裂化有重要的区别。在过程的条件上以及在过程的机理上均有所不同。主要的特点是最稳定的烃——甲烷可能裂化。

烃类，其中也包括甲烷，裂化成乙炔的反应是在极高的温度下进行的，而在这种条件下不仅反应的产物——乙炔是热力学上不稳定的，而起始物质也是热力学上不稳定的。其结果是在企图以这些方法而获得乙炔时，得到的唯一的产物是碳和氢。因此，在寻到过程最适宜的条件以前，需要详细的研究在裂化时所进行的那些反应的热力学与动力学。

A. B. 慕罗斯特（Myllus）曾对在甲烷分解时可能进行的那些反应作了热力学的分析。

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \quad \text{----------} \quad (a)$$
$$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 \quad \text{----------} \quad (b)$$
$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \quad \text{----------} \quad (B)$$
$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

把从等压位的变化称出了这些反应的平衡常数，並且得出了反应（B）的平衡常数与温度的关系，这个关系示于图45。

因此，可以看出，由甲烷生成乙炔的反应是在这样的温度下进行的，在该温度下甲烷及乙炔在热力学上都是不稳定的。（大家知道，在温度高于525°C时，此有的烃类均有分解的倾向）。应该指出，随着温度的升高，甲烷的相对稳定性下降，而乙炔的相对稳定性则上升，在1600°K以及高于该温度时，甲烷的稳定性就较乙炔为小了。至于其它的反应，也们都是在极高的温度下进行的。例次，由元素合成乙炔只有在3500－4000°K时才可能，而这样高的温度完全是不现实的。

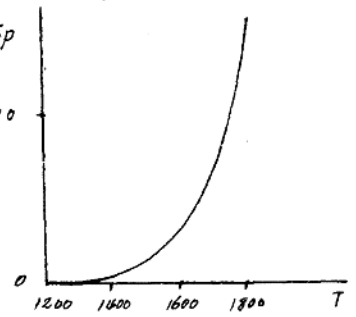


图 45

由上述可以得出结论说，从甲烷来制备乙炔骤然看来是不可能的，因为甲烷将在转变成乙炔之前分解成为元素。这可以从图46看出，在该图中画有甲烷按反应（A）及（B）进行分解与温度的关系依曲线。

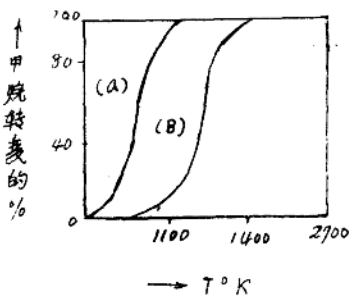


图 46

当乙炔还仅仅是开始生成时的温度下，甲烷就已经完全分解了。

但是，不应该忘记热力学分析只能指出过程的方向及其最终结果。在实践中，完全没有必要达到热力学上的平衡。可以停留在中间状态，同时，在这种状态下，过程的动力学特徵具有决定性的意义。显然，若甲烷分解

成为元素的反应速度小于先分解而生成乙炔的反应速度，则获得乙炔在实践上是可能的。实际上，事情不是这样。将反应进行得很快可以取得乙炔。

甲烷分解成乙炔的机理还不能认为是了解了的。卡西里曾经提出了二种机理。第一种机理认为是经过亚甲基而分解的：

$$CH_4 \rightleftharpoons \ddot{C}H_2 + H_2 \qquad CH_4 + \ddot{C}H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$$

$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \qquad C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2$$

曾经确定了这一机理的动力学方程式，并且证明了当分解不完全时甲烷转变的速度近似地服从于单分子定律。

速度常数可用下式来表示。

$$K = 10^{12} e^{\frac{-79400}{RT}}$$

当温度范围在975到1800°C时，上式与实验结果极为一致。

第二种机理是认为甲烷分解的第一步是形成甲基，这一机理在实验中进行核验时没有得到证实。从高级烃得到乙炔的条件比从甲烷的情况要温和一些。这可以从下表看出：

反应	ΔH° 千卡	ΔZ_T	为下列Kp值时的温度°C		
			$Kp = 0.1$	$Kp = 1$	$Kp = 10$
$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$	90.0	$96290 - 64.7T$	1110	1220	1330
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + 2H_2$	74.4	$78350 - 63.7T$	880	960	1050
$2/3\ C_3H_8 \rightleftharpoons C_2H_2 + 1\frac{2}{3}H_2$	70.9	$73740 - 63.9T$	800	880	970
$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	41.7	$44250 - 31.7T$	950	1120	1360

甲烷的高级同系物在更低的温度下转变成为乙炔，并且过程中放热耗的能量要少得多。详细的有关各种烃类裂化以制取乙炔的反应热力学数据已由格金斯基（Гуминский）及雪克切尔（Шекмер）

予以发表（见李特维 Lumbaum "合成橡胶工艺学" 69页）。

2 饱和烃的脱氢

饱和烃脱氢反应的一般形式是：

$$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$$

这种反应在基本有机合成生产中应用得很广泛，其中包括用来生产不饱和烃以作为合成橡胶的原料，例如从丁烷或丁烯制取丁二烯，从异丁烷制取异丁烯，从乙苯制取苯乙烯等。

在高温下饱和烃可以脱氢。这从下表中可以看出，表中列出了烃类各种脱氢反应的等压位在表地：

反　　应	ΔZ_T	ΔZ_{1000}
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$27798 - 9.21T\lg T + 2.17T$	$+2138$
$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	$25920 - 9.21T\lg T - 0.21T$	-1920
正-$C_4H_{10} \rightleftharpoons$ 2-$C_4H_8 + H_2$	$25790 - 9.21T\lg T - 0.21T$	-2050
正-$C_4H_{10} \rightleftharpoons$ 顺-β-$C_4H_8 + H_2$	$25580 - 9.21T\lg T - 0.21T$	-2260
正-$C_4H_{10} \rightleftharpoons$ 反-β-$C_4H_8 + H_2$	$25090 - 9.21T\lg T - 0.21T$	-2750
异-$C_4H_{10} \rightleftharpoons$ 异-$C_4H_8 + H_2$	$23090 - 9.21T\lg T - 0.21T$	-4750

在能够进行脱氢的温度下烃类是热力学上不稳定的，因而特别容易裂解。故通常不进行热脱氢反应，而是使过程在有催化剂存在的情况进行。

乙烷是个例外，乙烷可以不用催化剂而脱氢，因为在乙烷的情况下不会发生裂化（乙烷只能分解成单质）。

A. A. 维金斯基及 O. M. 维克斯娃（Викнинкова）从相反的方向研究了乙烷脱氢反应的平衡，即

$$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$$

研究结果得出了反应平衡常数和温度的关系式：

$$\lg K_p = \frac{A}{T} - 2.951\lg T + 0.000766\,8T - 1.94\times10^{-10}T^2 + B$$

$A = 6366$ ， $B = 2.4$

现将上式用图表示之，（图47），从此图中可以看出，这个反应最好在 800°－850° 的范围内进行。

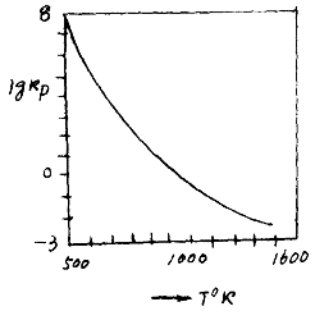


图 47

对于其它烃类的脱氢反应，也从相反的方向研究了它们的平衡关系。对异丙烯和异丁烯加氢反应 A，A 维金斯基给出了 A 和 B 的值为下：

	A	B
异丙烯	5660	2.19
异丁烯	5660	1.55

B.P. 麦尔科娃（Марковва）找出了丁丁烯加氢反应的 Kp 和温度的关系：

$$lg\,Kp = \frac{A}{T} - 2.031\,lgT - 0.0459$$

式中 A 等于：对 α-丁烯来说　5697.2

对顺-β-丁烯来说　5591.5

对反-β-丁烯来说　5484.2

脱氢催化剂是各种氧化物的混合物，为氧化铁和氧化镁，氧化锌，氧化铝，氧化锆和氧化铬；氧化铬和氧化铝等。前已指出，在每一种催化剂中都必须有过渡元素的氧化物。实验中已经证明，最活泼的烃类脱氢反应的催化剂是载在氧化铝上的氧化铬。

烃类脱氢反应的动力学和机理研究得还不多。现在仅有丁烷脱氢的几篇材料。关于这个问题 C.З. 波雷斯科娃（Поверских）和他的同事们阐述得最详细。

上述研究者研究了丁烷在催化剂上（氧化铬沉淀在氧化铝上面的催化剂）的脱氢反应，并找出了为下的反应速度方程式：

$$-\frac{dC}{dt} = K\frac{C_1}{C_2^{0.5}}$$

式中　C_1 —— 丁烷的浓度

C_2 —— 丁烯的浓度

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com