

B·T·布魯克斯等編

石油烴化学

第三卷 第一分冊

陈庆宁 孙 巨等譯

中国工业出版社

石油 烃 化 学

第 三 卷 第 一 分 册

B·T·布魯克斯等編
陈庆宁 孙 巨等譯

中 国 工 业 出 版 社

“石油烃化学”第三卷着重论述石油化学合成的原理和工业应用等问题。围绕有关烃类的某些化学反应阐述烃化学的合成机理、试验和工业过程。

第三卷第一分册共包括十五篇文章，阐述了饱和烃、烯烃的异构化，烷烃和环烷烃的氯化、氟化、硝化及特殊化学反应，烯烃的聚合，烯烃与卤代烷的缩合，烃类及各种油品的加氢，叠合汽油，天然及合成橡胶的化学等。

本书可供石油炼制工业和化学工业中的科学研究人员和工程技术人员，以及石油学院和其他高等学校有关专业的师生参考。

* * *

本书第1~8章由陈庆宁译；第9~14章由孙巨译，张乐澄校；第15章由周佩正译（曾在1957年第1期石油译丛上发表）。

Benjamin T. Brooks Cecil E. Boord
Stewart S. Kurtz JR. Louis Schmerling
THE CHEMISTRY OF
PETROLEUM HYDROCARBONS
VOLUME 3

根据 Reinhold Publishing Corporation 1955年纽约版翻译

* * *

石 油 烃 化 学
第三卷 第一分册
陈庆宁 孙 巨等译

*

石油工业部编辑室编辑（北京北郊六铺炕石油工业部）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{5/8}$ ·字数282,000

1963年8月北京第一版·1963年8月北京第一次印刷

印数001—720·定价（10—7）1.80元

*

统一书号：15165·1973（石油-141）

序 言

我們在考虑本书的編写計劃和范围时，发现已有許許多多精彩的研究报告，同时炼油工艺正在突飞猛进，若把所有材料都蒐罗进来，本书将会有百科全书那样庞大。为了保持合理的篇幅和出版費用，我們决定把本书內容限制在基本科学論述的范围内。这样，就不得不放弃大部分工艺过程，仪器設計，石油炼制中的分析方法和石油产品应用方面的論述。

书中有几章的內容，在其他著作中已記載过，有的甚至是出于同一著者的。但是，为了完成包括近代的重要科学貢獻的石油烴类化学大全，这样做似乎仍有其价值和意义。

由书中的內容可以看出，其中包括了許多有关烴类工业中所应用的基本化学知識。同时，由于人們关于烴类反应的知識，常是在理論探討中丰富起来的，因此我們將各种可能的反应机理也編纂在內。

一般來說，本书的目的在于討論烴化学，而不涉及其衍生物的化学，否則无限制伸延下去，其內容势必包括了全部有机化学。

近年来，有无数物理方法应用在石油成分的研究中，它們占有十分重要的地位。許多石油中复杂烴类結構，可借物理方法来加以解决。因此我們覺得，把用处較广的物理方法放在本书范围以內，也是必要的。

最后，我們要向各位著者致謝。由于他們的协助，才使本书得以如期出版。

B.T.布魯克斯
C.E.伯尔特
S.S.庫尔茲
L. 施麥尔林

目 录

序 言	
第一章	从邻二甲苯的氧化制造邻苯二酸酐..... 1
第二章	饱和烃的异构化..... 8
第三章	烷烃类和环烷烃类的氯化.....58
第四章	烷烃类和环烷烃类的氟化和氟衍生物的性质.....72
第五章	烷烃类和环烷烃类的硝化.....84
第六章	烷烃类和环烷烃类的特殊化学反应.....96
第七章	烯烃的异构化..... 114
第八章	烯类的聚合..... 127
第九章	聚乙烯..... 192
第十章	迪尔-阿尔德缩合反应及其他相关的反应 204
第十一章	迭合汽油..... 217
第十二章	天然及合成橡胶的化学..... 244
第十三章	烯烃与卤代烷的缩合..... 264
第十四章	烃类的催化加氢..... 277
第十五章	裂化汽油、催化裂化循环油及頁岩油的加氢... 322

第一章 从邻二甲苯的氧化制 造邻苯二酸酐

伊尔文 E·列芬

在第一次世界大战以前，邻苯二酸酐是用汞催化剂加硫酸氧化萘而制成。在第一次世界大战期间，气相催化空气氧化法在德国和美国差不多同时被发现[3, 14, 15]，其结果是降低了生产成本而且增加了产量。1945年，这个方法以工业生产的规模转用于邻二甲苯的氧化[2, 6]。

邻苯二酸酐的主要用途是制成酯类作为增塑剂，以及制成醇酸树脂作为表面涂料。有一个看来有很快发展前途的新用途，就是制成聚合酯而用于强化塑料。美国的邻苯二酸酐产量已由1930年不满700万磅增加到1950年足足2亿磅以上。1954年计划的工厂生产力是3,7500万磅[11]。

这样的生产速度要求要有相应庞大而稳定的原料供应，例如萘或者是邻二甲苯^①。近几年来所生产的邻苯二酸酐，有90%以上是靠萘，但随着邻苯二酸酐需求量的增加，萘的供应量也是不可靠的。就邻二甲苯而言，情况也是一样，但是这种原料可以通过各种芳香化的方法，由石油中大量生产。因为邻二甲苯用作航空汽油时，燃烧性能并不好，用于生产邻苯二酸酐可能比较不受限制，即使在国家紧急时期也如此。

由邻二甲苯生产邻苯二酸酐时，第一步要求去掉其他八碳原子芳香烃，使邻二甲苯浓缩。要达到这一目的，可以将临氢重整或铂重整等芳香化车间生产的八碳芳香烃馏分加以分馏就行。这种馏分的组成以及相应的邻二甲苯浓缩物的组成如表1所示。

① 邻苯二酸酐也可以由甲基萘以及蒽等烃类得到。

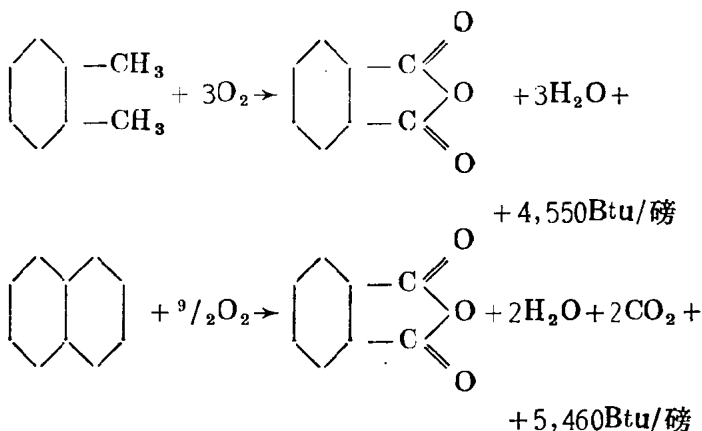
表 1

	临氢重整生产的C ₈ -馏分 (容积%)	邻二甲苯浓缩物 (容积%)
邻二甲苯	24.0	86.0
间二甲苯	40.1	7.3
对二甲苯	16.6	0
乙苯	8.7	0
非芳香烃	8.4	2.2
重芳香烃	2.2	4.5

由于芳香烃彼此之间的比，仅是芳香化时所采用的温度下的平衡函数，而所有目前采用的工业方法大致相同，所以非芳香烃的量决定于进入芳香化车间的进料以及所采用的特殊方法和条件。邻二甲苯被浓缩的程度当然是取决于分馏的效率，而实际上一方面要受总的蒸馏费用所限制，另一方面要受邻二甲苯以外组分的价值所限制，因为邻二甲苯以外的组分在邻苯二甲酸酐生产过程中大部被烧成碳的氧化物和水。

根据报告，大部分用于从苯或邻二甲苯生产邻苯二甲酸酐的催化剂，都以含五氧化钒为其主要活性成分。虽然反应变数和收率，在某种程度上取决于是否采用了“助催化剂”，以及所取的物理形态，特别是表面/容积比，但此处只取一种纯化的五氧化钒催化剂作为说明的例子，这种催化剂是熔于惰性担体上的，例如通过14孔目筛而不通过30孔目筛的粒状铝[5]。在进料速度每小时0.12克分子烃，每克分子烃携带103克分子空气时，在直径0.5吋的管中，用催化剂51 cc，催化剂的空隙占48%，如催化剂的最高温度控制在500到600°C，可以得到理论值68%的收率。这样的一些条件相当于大约0.12秒的接触时间。

在邻二甲苯转化为邻苯二甲酸酐时，虽然理论上放出的热量比苯转化时要小，但实际上，邻二甲苯中的杂质含量，以及收率上的差，使得在两种情况中所放出的总热量大致相等，或者说达到大约10,000Btu/磅进料。为了去掉这么多的热，就得采用小管径的催化剂管，外面浸以沸汞或熔盐混合物等类有效换热介质。



引发氧化所必需的最低温度，主要决定于催化剂，被氧化的特殊烃是次要的〔4〕。用钒酸锡催化剂时，邻二甲苯可在低到270℃的温度下氧化，而用纯的熔化的五氧化钒时，最低温度约需425℃。发散出来的热，很快就将催化剂床升到比较高的温度，反应通常是用调节冷却浴的温度来控制，这样在催化剂床里面所量的最高温度就保持在所需要的范围以内。当催化剂的最高温度在大约525℃以下

时，像醛类这些具有比邻苯二酸酐氧化状态低的产品容易产生。当温度远远超过600℃以上时，就会发生过度的过氧化作用，反应变得难以控制。

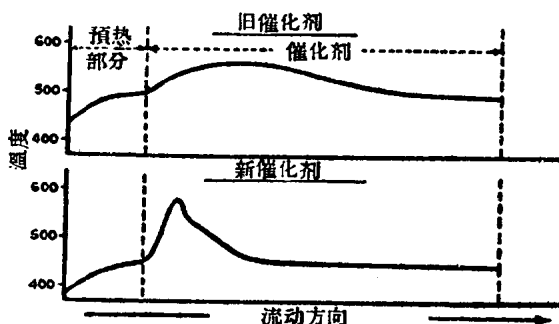


图1 邻二甲苯氧化时催化剂床的温度纵切面图
盛有新旧催化剂的催化剂床温度纵切面图如图1所示。可用少量的二氧化硫将纵切面图加以扩展〔12〕。

所需要的接触时间决定于催化剂的新陈及其活性，如图1所示。用新催化剂时，在上述例子的条件下，接触的时间可减少到0.01秒而对邻苯二酸酐的收率还不会有不利的影响。当催化剂经

过几个月的时期而活性降低时，就需要大約 0.1 秒或者更长的接触時間。不論怎样，接触時間能增加好几倍而不会对收率有显著的降低，因为在上述的条件下，邻苯二酸酐是相当稳定的。

氧化钒催化剂是有效的，因为在反应条件下，它能可逆地由一种氧化状态变到另一种氧化状态。較高的氧化物可氧化烴类，而其本身在过程中被还原，但是馬上又被空气中的游离氧再氧化。必需用过量的空气使平衡趋向氧化物的最高价状态。否則催化剂会失去其活性。虽然大大低于 100 克分子空气/克分子烴的过量会得到很好的收率，但从实际情况看，希望的是在爆炸范围以外，或者在空气中邻二甲苯的容量百分数低于 1.7 时操作。当空气对烴的比比較低时，可采用流体化催化剂，因为在这种情况下，爆炸的危险因催化剂的分布而減低[4]。据报导，在 480 到 550°C，以及空气中含 2 到 2.5 克分子百分数的邻二甲苯时，用流体化催化剂床可从邻二甲苯得到 60 克分子百分数的收率[10]。

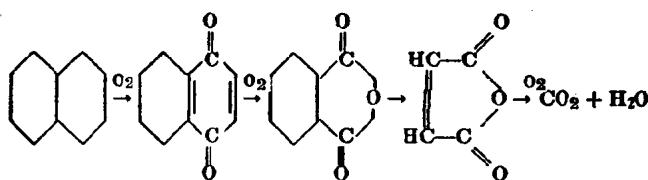
达到任何一个可能的中間产物的氧化作用，都是高度的放热反应，沒有直接显著的理由能說明为什么氧化会在某一特殊反应时停止，或者为什么生成二氧化碳和水的完全氧化，不会作为唯一的反应而发生，像在稍稍高一点的溫度下那样。白果英及其同事們[1]曾在比較低的溫度和 4.6 大气压力下，研究用空气对邻二甲苯进行緩慢的、非催化的氧化。他們的数据如表 2 所示。从表中看不出什么显著的选择性。在生产邻苯二酸酐时所采用的条件下，邻二甲苯氧化机理或反应动力学的研究未曾有人发表过。这样的研究会有很大的困难，因为反应的不均相性，反应的時間极端短促，以及溫度太高。然而，通过对这种反应以及类似反应的产品和副产品的研究，是能够得到反应过程的某种观念的。

据报告，萘可生成三种主要的部份氧化产物，萘醌、邻苯二酸酐、以及順丁烯二酐。在萘氧化为邻苯二酸酐的催化剂床溫度纵切面图中，有两个明显的最高点，其中第一个最高点相当于萘醌的生成，第二个相当于进一步氧化成邻苯二酸酐。增高溫度，就減少了可分离出的萘醌产品的产生，同时增加順丁烯二酐，二

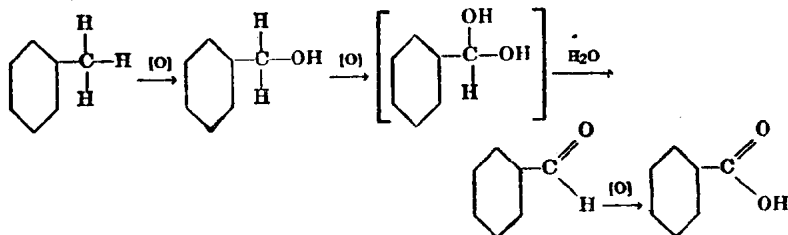
空气中含 5% 邻二甲苯反应产品中氧的分布 表 2

温度°C	340	400
燃烧性质	冷焰	缓慢燃烧
氧的百分数, 按		
酚类计	9.3	20.7
醇类计	18.6	36.2
醛类计	18.6	22.6
酸类计	53.5	20.5
CO/CO ₂ 比	0.08	5.03
氧的百分数, 出现于:		
环破坏的产物	95.7	98.1
侧链氧化的产物	3.9	1.5
核氧化的产物	1.4	0.4

氧化碳, 以及水的生成。可以看出, 最稳定的中间氧化产品不含游离羧基。



在类似邻苯二酸酐生产时所采用的条件下, 苯被氧化成为顺丁烯二酐, 这也是人所共知的[13], 因此若干环的破裂几乎是不可避免的, 但可能的是在邻苯二酸酐一旦生成之后, 环就不像以前那么容易受氧化。有人曾提出, 通过在催化剂表面上一系列的羟基化作用, 借由催化剂来的原子氧, 可以发生甲苯的催化氧化[9]。在用于邻苯二酸酐的条件下, 没有发现苯基醇这样的氧化产品, 但在较高的压力下是可以分离出来的。在某些条件下, 苯



甲醛和苯甲酸曾以相当的收率而分出。在高温度下，在有些金属和氧化物存在时，游离羧基颇容易分解，这也是人所共知的。所以苯甲酸可产生苯和二氧化碳，而苯可进一步氧化成为顺丁烯二酐，最后成为二氧化碳和水。

将这一系列的反应，应用到邻二甲苯的甲基上，就出现了引向生成相当稳定的酐环的两条可能途径。第一条是每一个甲基同时氧化成羧基，接着马上脱水而成酐。在第二条可能的途径中，一个甲基氧化成羟基甲基，而另一个则成羧基，接着失去水而生成环酯、苯甲酸甲醇酐。然后，苯甲酸甲醇酐经过连续的羟基化而成邻苯二酸酐。像这样的第二条途径在邻甲基苯甲酸氧化时，可能是主要的一条途径，据报导，在类似邻二甲苯氧化时所采用的条件下，由邻甲基苯甲酸可得到85克分子百分数的邻苯二酸酐的收率〔8〕。在这些条件下，若干邻苯二酸酐也许与水反应而生成二氧化碳和苯甲酸。然后，苯甲酸就能遵循前述的反应系列。

在所讨论的催化气相氧化条件下，间或对二甲苯都不能生成可观量的相应苯二酸，但产生了顺丁烯二酐，算是部份氧化的主要产品，并有少量的甲苯甲醛。这里，想像到的间苯二酸和对苯二酸不能生成稳定的酐的构型，游离的羧基失去了二氧化碳，而环的氧化继之而起。

类似表1中所列的邻二甲苯浓缩物氧化的典型产品，列举如表3。一般，邻苯二甲内酯与醛的比例在低温和低空气/烃比时增加，而顺丁烯二酐与二氧化碳在高温和高空气/烃比时增加。

邻二甲苯浓缩物氧化产品中碳的分布

表 3

作为下列各化合物而回收的碳：	%
邻苯二酸酐	60.2
顺丁烯二酐	7.5
二氧化碳	19.0
一氧化碳	7.5
芳香烃类醛	3.4
苯甲酸及甲基苯甲酸	0.2
邻苯二甲内酯	0.2
烃类	2.0
丙烯醛及 α -甲基丙烯醛	0.04

邻苯二酸酐能用各种方法，从反应器的流出物中回收，包括在大的空气冷却器中冷凝成为固体，或者将催化反应器中出来的含邻苯二酸酐的气体用水洗涤。在后种情况下，酐被水化成酸，由溶液中沉下，形成一种含水淤浆。酸可用过滤或离心法分出，再经加热脱水重新变成酐。很高纯度的邻苯二酸酐是用常用蒸馏法得到的。精制品结晶成无色针状物。作为商品，一般是薄片状，是由熔化的馏出液经常用成片设备而制成。

参考文献

1. Burgoyne, J. H., Tang, T. L., and Newitt, D. M., *Proc. Royal Soc., A*, 174, 379 (1940).
2. Callahan, J. R., *Chem. Eng.*, 116-119 (Aug. 1946).
3. Gibbs, H. D., and Conover, C. (dedicated to the public), U. S. Patent 1,285,117 (Nov. 19, 1918).
4. Lee, J. A., *Chem. Met. Eng.*, No. 7 (1945).
5. Levine, I. E. (to California Research Corporation), U. S. Patent 2,438,369 (March 23, 1948).
6. Levine, I. E., *Chem. Eng. Progress*, 43, 168-171 (1947).
7. Marted, E. B., *J. Soc. Chem. Ind.*, 101T-105T (April 20, 1938).
8. Morrell, C. E., and Beach, L. K. (to Standard Oil Development Co.), U. S. Patent 2,443,832, (June 22, 1948).
9. Parks, G. W., and Katz, J., *Ind. Eng. Chem.*, 28, 319-323 (1936).
10. Rollman, W. F. (to Standard Oil Development Co.), U. S. Patent 2,604,479 (July 22, 1952).
11. Sayre, J. E., *Chem. Eng. News*, 30, 5138 (1952).
12. Toland, W. G. (to California Research Corp.), U. S. Patent 2,574,511-2 (Nov. 13, 1951).
13. Weiss, J. M., and Downs, C. R. (to The Barrett Co.), U. S. Patent 1,318,633 (April 8, 1919).
14. Wohl, A. (to I. G. Farbenindustrie A.-G.), U. S. Patent 1,787,416 (Dec. 30, 1930).
15. Wohl, A. (to I. G. Farbenindustrie A.-G.), U. S. Patent 1,971,888 (Aug. 28, 1934).

第二章 饱和烃的异构化

赫尔曼 派恩斯和鳩利安 M.馬菲迪

引 言

二十多年来，经过愈来愈多的试验，对饱和烃异构化的研究，已得到很多在技术上和理论上的重要知识。烃化过程对进料异丁烷的需要，以及希望将汽油范围内的直链烷烃转化为具有较高抗爆性的支链异构物，又刺激了这方面的研究。烷基环戊烷转化为环

己烷或其烷基衍生物的类似异构化的实际重要性，主要是由于这些化合物是可通过脱氢而生产相应芳香烃的中间产物。环己烷本身也是制造尼龙用的己二酸原料的来源。除了这些实际应用以外，对于这些反应的研究，还能够对烃类的活动状况给予有价值的说明，而且可以达到解释催化反应机理的目的。

此处所讨论的烃的类型，将局限于烷烃以及那些含一个单环的环烷烃。属于后一类的，是环上含三到八个碳原子的化合物。

早期的研究已指出，一般与氯化氢相结合的氯化铝，是一种有效的异构化催化剂，而且得到了重要的工业应用。这种催化剂不仅能这么简单地应用，而且也可与担体，以及在通常称为氯化铝浆的、与烃类不相溶混的复合物中应用。后来用高度精制的物料所作的工作指出，通常在工业原料中存有适当浓度的链引发剂，是异构化反应的一种必须具备的特点。与溴化氢相结合的溴化铝，其作用与氯化铝-氯化氢相似。也有用与氟化氢或烷基氟化物相结合的氟化硼进行异构化的。

硫酸是近几年工作中所用的催化剂，在这项工作中发现，在有限的浓度范围以内，硫酸比原来在异构化方面所实现过的应用范围要广，原来认为在这种异构化中，除了甲基沿着碳链变换位置以外，没有更深奥之点可谈。在效果上相同的，还有氯磺酸和氟磺酸。

最近一些重要的文章指出，特制的酸性担体上的加氢催化剂，对于饱和烃的异构化具有多效的特性。含有第八族中的某些金属的催化剂配方，如铂-氧化铝-化合卤素和硅酸铝上面的铂，镍或钴，都显出高度的活性。这些催化剂是在有氢存在下发生作用的。

在用某些如钨或钨的金属氧化物或硫化物时，曾观察到某种程度的异构化。一般说，这些物料没有像专门用作异构化的催化剂那么大的力量。用这类催化剂所需要的高温既无助于烷烃的支化，也无助于环烷烃从五员环加大成六员环，因为平衡研究已经证实较低的温度对这类反应是有利的。而且，在比较高的温度

下，消耗于脱氢、热裂解，以及加氢裂化等方面的原料所占的比例，也趋向于增大。

异构化反应曾用不同类型的设备作过研究，这些类型的设备是适合于某特殊目的和所要求的条件的。间歇式的反应，曾在需要高压下的搅拌或迴轉式的高压釜，直到低压試驗下的常用玻璃用具等设备中进行过。用极其純淨的物料所进行的工作，要求采用高度真空的系統，配有附屬装置和专门技术。这些可以和采用密封管在常压以上压力下的反应合并使用。曾經有人介紹过不同类型的連續或半連續操作设备，可用于固体和液体催化剂。固体催化剂通常用于固定床系統。在广泛用于实验室研究和工业的一种特殊操作中[10]，氯化鋁是保存在一个“携取”段，然后再由这个段被适当溫度下的烴类进料流溶取，并連續供給反应器。

在早期烷烴异构化工作中，唯一可用的分析方法，是以产品的仔細分餾和物理常数的測定为根据的。环烷烴类是一种特殊情形，其分析可以根据烷基环己烷类的选择脱氢而成为相应的芳香烴类来进行。近年来，紅外光譜与质谱法对异构体复杂混合物的整套分析的发展，已成了异构化反应研究中一种不可少的方法。

烷烴与环烷烴的异构化是可逆的反应。所以，一种异构体轉化为另一种异构体决不会进行到底，而是受到存在于有关的一些特殊条件下的平衡所限制。通过辛烷类[68]計算出一些异构烷烴的平衡数据，同时也計算出某些异构的环烷烴的数据[68]。这些計算是根据燃烧热的差。在某些情况下，这种差很小，要想使計算的平衡浓度和实验測出的平衡浓度一样准确可能是困难的。然而，除了少数例外，計算的和实验的数据是很相符的。

烷烴的异构化

卤化鋁催化剂 在烷烴异构化催化剂中最富于多效能的，要算由氯化鋁或溴化鋁制成的催化剂。除了少数只含伯和季碳原子的烷烴，如新戊烷以外，这些催化剂能够在所有可能結構架的异构体之間促进平衡。这种类型的烴为何不參與作用，在下面要加

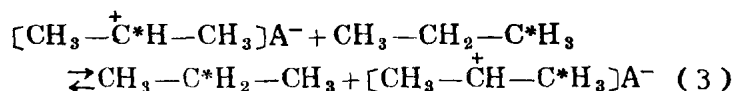
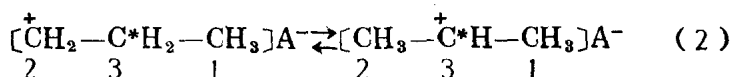
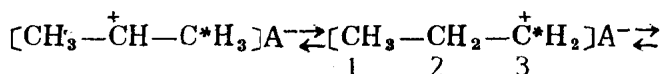
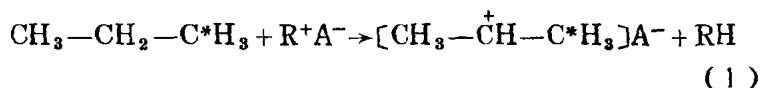
以討論。

成功的異構化，有賴于將其他像裂化和變比等反應限制在合理的範圍以內，因為烷烴隨着其分子大小的增加，逐漸變得易受這些反應的影響。對於丁烷類，只要控制條件的激烈程度，這點是容易辦到的。丙烷的結構架異構化也容易發生，當然，只有在採用了標記的碳原子時，這種異構化才可以察覺得出來。對於丁烷類以上的烷烴，純異構化是通過加進某些物料以防止副反應來完成的。這種辦法對戊烷類和己烷類是有效的。對庚烷類和更高的烷烴就沒有效，這些烷烴至今仍在產生異構物的同時，產生出大量的副產物。

丙烷

在有助催化劑的溴化鋁催化劑存在下，由丙烷-1- C^{13} 變為丙烷-2- C^{13} 的異構化實驗證明，異構化是通過分子內部再排列而進行的〔2〕。沒有發現一個分子中含有一個以上 C^{13} 碳原子的丙烷。據證明，丙烷-1- C^{13} 變為丙烷-2- C^{13} 的異構化速率，比得上在相似條件下正丁烷變為異丁烷的異構化速率。據發現，丙烷-1- C^{13} 和-2- C^{13} 的平衡分配是屬於統計學的，也就是說，丙烷-1- C^{13} /丙烷-2- C^{13} = 2。

丙烷的異構化，可以用類似關於丁烷類那一部份中所討論的鏈鎖機理來說明。代表各個步驟的方程式如下：



鏈引發離子， R^+ ，可能是由 $HOAlBr_2$ 對丙烷分子作用而產生。

A^- 代表由催化剂来的阴离子。

丁烷类

早期的研究 早期的研究指出，正丁烷变为異丁烷的異构化及其逆反应，是在含有氯化鋁或溴化鋁的催化剂存在下进行的。后一种催化剂，因其在烴类中的高溶解度及其較高的活性，使異构化能在室溫下进行。不久就認識到，氯化鋁只有在氯化氢存在下才是有活性的。

使正丁烷与氯化鋁和氯化氢在高压釜中相接触，可以得到含異丁烷高达62.9%的产品[72]。由20到120°C的溫度范围都試过，最好的产率是在100°C下得到的。当溫度降低时，反应速率迅速下降，当溫度升高时，副反应变得显著起来，在120°C下产品中就有70.5%的丙烷。

平衡的研究 經過由正构和異构烷烴双方来研究丁烷类的異构化，确定了在25、100和150°C下正构和異构丁烷的平衡常数[57]。由所得到的实验結果，将異丁烷在液相与气相中的浓度，作为溫度的函数計算出来。总括在表1里面的結果，与其他研究者[31, 40, 41, 80]的平衡測定以及由燃烧热計算的数据是很相符的[68]。

丁烷的異构化

表 1

溫度 °C	異丁烷的克分子%	
	液相	气相
20	81.7	86.3
40	78.4	83.0
60	75.2	79.6
80	72.1	76.2
100	69.2	72.9
120		69.6
140		66.5

在組成上，全部数值与根据下列方程式[57]算出的数值相符，最大偏差在3%以內：

$$R \ln K_g^0 = (2318/T) - 4.250,$$

式中 K_c^0 是压力等于零时的气相平衡常数, T 是以 $^{\circ}\text{K}$ 表示的温度。

烯烃和烷基卤化物的影响 早期的一些研究工作者在利用高真空技术, 试图说明由正丁烷变为异丁烷的异构化机理时, 可能没有认识到由他们所用的试剂中去掉微量杂质的重要性[36]。后来用严格净化的物料所作的高真空工作(原意是为了研究反应动力学), 才证明了少量烯烃[62]及某些其他物质的存在, 对异构化的速率和程度有深刻的影响。这些发现对以链锁机理来解释异构化反应提供了一个基础。

在有溴化铝-溴化氢存在时, 在 25°C 下, 丁烯类对正丁烷异构化程度的影响, 如表 2 所示。对于用氯化铝-氯化氢催化剂在 100°C 下的异构化, 也得到同样的一些数据。仲或叔烷基卤化物有类似丁烯类的作用。

烯烃对溴化铝-溴化氢催化下的正丁

烷异构化的影响

表 2

实验号	1	2	3	4
正丁烷中丁烯类的克分子%	0	0.03	0.08	0.58
所产的异丁烷, %	0.2	2.1	19.3	65.0

异构化的温度: $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。每个实验的延续时间: 15 小时。所用试剂的克分子比: 正丁烷/溴化铝/溴化氢 = 100/9.3/2.3。

机理 为了解释烯烃在异构化中的作用, 就提出了一种链锁机理[3]。这种机理假定, 正丁烷的异构化是在卤化铝和卤化氢存在下, 通过一连串的反应而进行的, 这些反应可用镆离子表示如下。为了书写的简便起见, 阴离子在方程式中通常加以省略。不过, 应该记住, 镆离子除非和阴离子一起, 是不会存在的[69]。

