研究工作簡報

破坏加氢条件下低級酚 生成的机理

我們以前証明^[1,2]撫順古城子烟煤低溫焦油的破坏加氢不論对国民經济和对理論研究都有重要的意义。即使在普通的殘油液相加氢过程中,由于高級酚的破裂就可以使宝贵的低級酚潜在量增加47%;也就是說,从該低溫焦油提取的低級酚总量可从6.0%提高到8.8%^[3]。

显然研究低級酚生成的机理,将会促进选择更好的加工条件,以便为生产塑料,人造纖維及其它化学

产品提供更多的化工原料。

为了这目的我們进行了殘油递降生成的三种組成不同的酚醌分以及某些模型單体高級酚的破坏加氢試驗。催化剂仍为普通工業用的鉄催化剂。三种酚醌分的加氢結果表明,还原产物量及 $\frac{\text{还原产物}}{\text{递降酚}}$ 的值是随着原料沸点的增加而增加。含有多量氯化茛酚类的酚醌分比單只是經基酚的酚醌分易还原而較难递降,前者生成低級酚14.9%(对沸点为151—175°/40毫米汞柱的原料酚),后者产生低級酚27.5%(对沸点为137—148°/40毫米汞柱的原料酚)。因此,不應該認為帶有聚次甲基环的酚类是制取低級酚的有利原料。这就需要対这种酚类的轉化特別加强研究。

將合成的三个單体酚——对-丙酚, 5-氯化茛酚及 β -四氯化萘酚分別在高压釜中破坏加氢。反应条件为: 90大气压(初压), 溫度475°, 恆溫3小时。用化学方法及物理方法(精餾, 部分再結晶, 紫外光譜及联合散射光譜等)詳細分析了加氢产物。在对-丙酚的加氢产物中鑑定出苯酚、对-甲酚、对-乙酚、对-異丙酚及对-丙酚, 以及苯、甲苯、乙苯和丙苯。在5-氯化茛酚的产物中鑑定出苯酚, 間-及对-甲酚, 間-及对-丙酚, 4-及5-氯化茛酚, 微量的双經基酚, 以及八氯化茛, 甲苯, 乙苯, 隣-二甲苯, 丙苯及氯化茛。在 β -四氯化萘酚的产物中鑑定出苯酚, 間-及对-甲酚, 間-及对-乙酚, 間-及对-丁酚, β -四氯化萘酚和 β -萘酚, 以及反式十氯化萘, 1-甲-2-乙-苯, 丁基苯, 隣-二乙苯, 四氯化萘及萘, 并且还观察到

图1 單体酚在破坏加氢条件下的轉化历程图

有甲基氮化茚酚的存在。由分析的結果，提出了它們在破坏加氢过程中轉化的可能历程，如图1。

对-丙酚加氢可得28.5%低級酚，5-氮化茚酚及β-四氮化萘酚加氢相应可得13.4%和10.5%低級酚。这与酚類分加氢試驗的数据很好地吻合。

至于酚类轉化的化学历程，我們首次提出了酚类在鉄催化剂上可以进行異構化反应。異構化的种类有：(一)側鏈羟基的異構化。(二)苯环上取代基(羥基)的移位異構化。(三)六員聚次甲基环变成五員聚次甲基环的異構化。

比較这三种單体高級酚的加氢产物組成，結果同样表明，还原产物(中性油)量及 $\frac{\text{还原产物}}{\text{还原酚}}$ 的值是随着原料酚沸点的增加而增加。反应稳定性的次序是5-氮化茚酚>β-四氮化萘酚>对-丙酚。所以羟基比聚次甲基环容易裂化。至于五員和六員聚次甲基环开裂的难易則相差很小。

5-氮化茚酚及β-四氮化萘酚的裂环产物中主要是單羟基酚，再比較这三个單体酚的加氢产物中苯酚，甲酚，乙酚，丙酚和丁酚的含量(分子百分数)，以及比較对位和間位異構物的关系后，可指出羟基酚类和帶聚次甲基环的酚类的C—C鍵断裂时有二个重要的普遍規律：(一)在这二种酚类中取代基上最弱的碳键是連接苯环的C_{芳香}—C_{飽和}键。(二)在这二种酚类中对位(或隣位，皆对羟基言)的C_{芳香}—C_{飽和}键比間位的鍵弱。上述二个規律可以用电子概念来解釋：即某个C—C鍵的电子密度越大，則此鍵就愈容易加氢裂化。对于第(一)規律，是由于羟基或次甲基的推电子效应，它与苯环产生了δ—π共轭，使得連接苯环的C_{芳香}—C_{飽和}键的电子密度增加。对于第(二)規律，众所周知，是由于羟基的氧原子上未共享的电子对与苯环的π-电子共轭，使得在其隣位或对位的电子密度增加所致。在聚次甲基环开裂生成羟基酚时，側鏈上各个碳键的强弱关系和对-丙酚的完全不一样，此时5-氮化茚酚生成的較低分子的羟基酚中以甲酚为最多，而在β-四氮化萘酚生成的較低分子的羟基酚中以乙酚为最多。也就是說，此时从側鏈末端算起的第二个C—C鍵最易断裂。这个现象可以解釋为聚次甲基环裂开后，可能先变成帶自由基的聚次甲基酚，然后一方面加氢变成与原料酚碳原子数相等的羟基酚，另一方面在自由基的β-位置加氢裂化生成低級酚。

奚祖威 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月19日

[1] 奚祖威，依·瓦·卡列契茨，燃料学报，2，№2，152(1957)。

[2] 奚祖威，依·瓦·卡列契茨，燃料学报，2，№4，333(1957)。

破坏加氢条件下硷性氮化合物的轉化

I. 几个單体氮化合物的轉化历程

由撫順古城子煤低溫焦油小型連續液相加氢試驗結果^[1]表明，氮化合物在过程中起了复杂变化，低沸点强硷性分有很大增加，但其中低級吡啶碱不多，伯、仲胺类約佔42—46%。为了进一步了解这些反应，进行了某些模型單体氮化合物加氢轉化的研究。

試驗是在容积約1.5立升，迴轉臥式高压釜中进行。試样一般为100克，置于玻璃套管中，加鉄-活性炭催化剂5克，初氢压为85气压(0°时)，予热時間2小时，反应時間一般为1小时，反应溫度460°。液体产物用10% H_2SO_4 抽提分为强硷性分(I)及中性油(II)，应用精密分餾、衍生物再結晶、色譜及紫外光譜等方法进行研究。試驗結果如下：

2-甲基吡啶加氢生成物含(I)72.5%，(II)27.5%，由(I)分离鑑定出吡啶、2-甲基吡啶、2-甲基哌啶、环己胺；(II)中<85°烃类佔45%，以环己烷为主，其次为正己烷，由此提出图1轉化流程。應該指出的，我們首先发现了一个新反应，即脱氮环化生成环己烷，特称它为脱胺基环化反应，是值得引起注意的。

图1 2-甲基吡啶破坏加氢轉化流程

喹啉进行了反应時間影响試驗，時間愈長，生成(II)愈多。反应4小时，生成物中含(I)75.8%(II)24.2%，由(I)分离鑑定出苯胺、鄰-苄胺、喹啉、5,6,7,8-四氮化喹啉(III)、1,2,3,4-四氮化喹啉(IV)及四个未知物，紫外光譜定性証明含少量吡啶同系物；(II)中証明含有苯、甲苯、乙苯、丙苯及相应的环烷烃，还含有少量吡啶或其同系物。值得指出的，我們首次发现喹啉的苯环可加氢^[2]，且随反应時間增加，生成愈多[反应時間1小时約5.4%，4小时約6.7%轉化成(III)]。又由在340°，0小时条件下，喹啉已大部分加氢轉化为(IV)的結果看来，显然(III)有可能由(IV)轉化来。为此又进行了(IV)的加氢試驗，結果于生成物中获得(III)，完全証明了这一推論。由此提出喹啉的轉化流程如图2。

2-甲基喹啉加氢生成物含(I)84.9%，(II)15.1%，由(I)分离鑑定出5,6,7,8-四氮化-2-甲基喹