氫反應(生成芳香烴, 特別是在甲基環戊烯和環己烯的試驗中), 后者能生成少量異構化產品(由甲基環戊烯和甲基環戊烯中生成芳烴和環己烯)。很显然, 对于 $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 脫氫反應更显著一些(在 $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上比在 $\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上从六員環烴及環烴中得到更多的芳烴), 而对于 $\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 異構化反應更显著一些(从五員環烴中得到更多的芳烴和環己烯)。把鉑和氟氫酸結合在一个催化劑內, 能同时加强異構化和脫氫反應。因此更正确的观点應該認為在氟氫酸和鉑同时存在的催化劑上生成的活性中心不是无联系的, 而是相互影响, 相互活化, 形成一种复合的双功能中心。这样, 脫氫和異構化反應都同时在这种复合体上进行。这样的观点, 也符合关于过程条件对于環烴的芳烴化及異構化影响的共同性的数据, 以及这些反应的力学共同性的数据和这些反应間相互竞争的数据^[1,2]。

現提出从甲基環戊烯中生成苯的可能途徑:

根据途徑(1), 每一阶段产品的芳烴化应逐步增加(环己烯的芳烴化 > 甲基环戊烯的芳烴化 > 甲基环戊烯的芳烴化)。而我們的数据不論在 $\text{Pt}-\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化劑上都是如此(在 $\text{Pt}-\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上为 72.8%, 18.8%, 14.1%)。同时这些数据証明途徑(1)中最难进行的阶段是甲基环戊烯異構成环己烯, 在进一步改进催化劑时应考虑加速这一阶段。

張晏清 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月22日

[1] 張晏清, 依·瓦·卡列契茨, 科学通报, 475(1958)。

[2] 張晏清, 依·瓦·卡列契茨, 科学通报, 476(1958)。

[3] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, Ind. Eng. Chem., 45, 134(1953)。

硫化物和氮化物在鉑重整条件下 对脫氫和異構化反应的影响

鉑重整的原料經常帶有少量的硫化物和氮化物。为了考察这些化合物对各种重整反应的影响, 我們選擇了几种硫化物与氮化物, 把它們分別加入試驗用的單体烴中。这些試驗对于研究鉑重整催化劑活性中心特性以及过程机理的某些問題都有意义。在試驗中采用了硫酚, 噻吩, 二丙基硫醚, 正丁基硫醇, 二丁基二硫化物, 吡啶和吡咯等作为环己烯和正庚烯的添加物。

硫酚加在环己烯中进行脫氫的試驗証明, 甚至加 0.01% 硫(按元素硫計算)就可使脫氫程度降低一半。

进一步提高硫的濃度会更多地降低芳烴收率。在提高压力(10—40 大气压范圍內)时中毒效应直綫上升, 在提高温度增加接触時間时(430—490°C 和 1.0—6.0 小时⁻¹)中毒效应减弱。硫的中毒作用是可逆的。例如用含毒物的环己烯(S 重为 0.3%, 以硫酚形态存在)代替純环己烯反应三小时后, 芳烴收率从 57.0% 降低到 1.7%, 而重新換純的原料后, 經過七小时芳烴收率达到 41.6%。各种硫化物中毒作用的次序是:

环己烯中加入吡啶、吡咯的試驗証明: 少量的吡啶和吡咯不仅沒有毒性, 反而稍能促进脫氫反应。当加入 1.0% 和 3.0% 以吡啶形态出現的氮时(即 5.6% 和 17% 的吡啶)芳烴收率降低了。显然, 这不是去活化現象, 而是反应的竞争作用。庚烯中加入硫化物对正庚烯異構化沒有毒性, 反而使異構化加强 $1\frac{1}{2}$ —2 倍。只有二甲基二硫化物例外, 当它加入时異庚烯收率降低。几种硫化物对異構化反应的促进作用大小如下:

庚烯中加入氮化合物降低異構化反应(加入 0.05 %N 时降低到 60%), 氮越多, 中毒越厉害。提高压力和温度或减低空速可以減輕中毒作用。看来这可能由于在較强烈的条件下氮化物的氫解速度加快, 因而氮化物的中毒作用降低。

这样, 証明了硫化物和氮化物起相反的作用: 硫化物减弱脫氫反应, 加强異構化反应; 氮化物减弱異構化反应而加强脫氫反应。因为氮化物具有硷性, 它們主要吸附在包含氟的酸性中心上。所以这些試驗証明了下面的观点: 在鉑重整催化劑的活性中心上鉑主要起脫氫反应作用, 氟主要起異構化反应作用。

当环己烯中加入氮化合物时芳烴收率提高, 很明显这可以用異構化活性中心被封闭, 环己烯在更大程度上吸附在脫氫活性中心并发生轉化來說明。同样也可以解釋硫化物对庚烯異構化的影响。关于封闭的假設与硫化物中毒的可逆性也是符合的。但是, 当異構化中心失去作用时倘能加强脫氫性能, 为什么異構化中心完全不存在时(不含 HF 的催化劑, 見上一报^[1]), 脫氫性能却那么低? 我們可以用前文所述的复合活性中心假說來解釋这一点。显然, 在复合活性中心的某一組成部分被封闭时, 它对另一組成部分的活化作用仍然存在。至于在氟中心被封闭的复合体上鉑中心的脫氫作用比不封闭的复合体还要强, 这可能由于在氟被封闭的复合体上, 环己烯可以有更多的机会吸附在鉑中心上进行脫氫之故。这样看来, 加入氮化物与硫化物的試驗, 与以前提出的鉑重整催化劑复合活性中心的假說不但沒有矛盾, 反而发展了这个假說。

張晏清 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月22日

[1] 張晏清, 依·瓦·卡列契茨, 科学通报, 477(1958)。