图2 喹啉破坏加氢转化流程

喹啉、2-甲基喹啉及1,2,3,4-四氢化-2-甲基喹啉。可以指出的, 2-甲基喹啉苯环加氢产物, 较喹啉的更多 (21.7 比5.4)。(I)的低沸点分解产物及(II)均未进行研究。

2-甲基喹啉加氢生成物含(I)24.0%, (II)76.0%, 由(II)分离鉴定出吡啶、3-甲基吡啶及2-甲基吡啶; 由(I)分离鉴定出苯胺、邻-苄胺、二氢化-2-甲基吡啶及一个未知物, (I)中喹啉及1,2,3,4-四氢化喹啉存在的可能性很少, 说明此项环扩张异构化反应可能性不大。它的破坏加氢转化流程见图3。

图3 2-甲基喹啉破坏加氢转化流程

叶祖衡 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月22日

[1] 叶祖衡, 依·瓦·卡列契茨, 燃料学报, 2, №4, 341 (1957)。

[2] И. Б., Рапопорт, Искусственное Жидкое Топливо, ст. 42, Москва, 1955。

破坏加氢条件下硷性氮化 化合物的转化

II. 氮化合物结构对它们转化的影响

前报^[1]提出了几个单体氮化合物的转化历程, 今再讨论一下结构对它们转化的影响。首先比较一下2-甲基吡啶、喹啉、2-甲基喹啉结构对加氢、还原(转化或氢)、分解、缩合等反应的影响(见表)。

反应产物	%重(对加氢原料)		
	2-甲基吡啶	喹啉	2-甲基喹啉
未变化的原料	44.9	4.6	5.1
加氢反应	1.9	35.6	50.8
其中吡啶环加氢	—	(30.2)	(29.1)
苯环加氢	—	(5.4)	(21.7)
还原反应	13.9	3.8	10.1
分解反应	5.0	22.7	19.7
缩合反应	8.4	25.6	5.9

我们知道, 一般双环化合物较单环的容易加氢(如蒽>萘>苯, 萘酚>苯酚等), 不久前, H. B. 卡列契茨等^[2]为了解释这一现象, 提出了关于键长或电子密度和水氢速度关系的假说: 任何键的电子密度越大, 或键的长度越短, 即它越具有不饱和键性质, 就越容易加氢。苯的C—C键距为1.39Å, 吡啶的最短键距(C—N键)为1.37Å, 因此吡啶较苯易加氢。由于吡啶氮原子上的未共享电子对的转移, 使得环上电子密度增加, 有利于加氢。

虽然很遗憾, 我们不知道喹啉键长的数据, 但是根据喹啉比吡啶硷性弱的事实, 可以认为喹啉氮原子上的未共享电子对, 有更大趋势跑向环上, 即喹啉环的电子密度应较吡啶的要大, 因此喹啉较吡啶易加氢。同样, 因喹啉的吡啶环上电子密度较苯环上的要大, 因此喹啉的吡啶环较苯环易加氢。

当喹啉的α-位置上引入甲基, 由于+I效应, 使得整个喹啉环的电子密度增加了, 因此2-甲基喹啉较喹啉更易加氢, 但是, 这里出现了第二个因素——空间阻碍, 使得2-甲基喹啉中吡啶环加氢的有利和不利因素, 相互抵消, 因此它主要显示了苯环加氢生成物的增加。空间阻碍还说明了为什么2-甲基喹啉生成较少的缩合产品, 因为喹啉α-位置被甲基占据, 生成联喹啉的可能性减少了。

2-甲基吡啶及2-甲基喹啉脫甲基的可能性很少；

喹啉及2-甲基喹啉轉化为吡啶同系物的可能性很少。这就說明了在破坏加氢条件下，高級吡啶鎔轉化为低級吡啶鎔，喹啉鎔轉化为吡啶鎔的可能性是很少的。对于还原反应來說，以2-甲基吡啶为最大，这又說明了吡啶鎔較喹啉鎔易于还原。这些結論，和工業試驗所得到的結果^[3]，是完全一致的。

比較2-甲基吡啶与2-甲基喹啉的轉化結果，表明在破坏加氢条件下，五員氮杂环較六員氮杂环稳定，較不容易加氢，但較容易縮合。2-甲基吡啶在此条件下，約1/4轉化为强硷性分。

此外，我們还进行了咪唑、苯腈及2-苯乙炔喹啉的破坏加氢試驗。咪唑非常稳定，未反应的約佔90%，轉化成强硷性分的佔1%。苯腈加氢生成强硷性分的約佔1/5，可以說明中性的腈类化合物轉化成胺类的可能性不大。这些結果，可以証明由工業試驗所获得的推論^[3]：极弱硷性氮及中性氮化合物均不是焦油加氢时强硷性分增加的主要来源。

2-苯乙炔喹啉与殘油中性油混合后的苯溶液，用10%H₂SO₄抽提时，生成沉淀不被抽出，此情况与殘油族分析抽提时所发生的情况很相类似^[3]。它可被过氨酸所滴定，因此可作为弱硷性分代表性化合物（虽然它是否存在于焦油中未被証实）。加氢結果表明，它的58%轉化成强硷性分。因此，它可以証明由工業試驗所获得的推論^[3]：生成强硷性分的最可能途径是弱硷性分子結構的簡化，即吡啶环或喹啉环上复杂取代基的断裂。

叶祖衡 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月22日

- [1] 叶祖衡，依·瓦·卡列契茨，科学通报，473(1958)。
[2] И. В. Калечин, З. А. Окладникова, Тр. Восточно-Сибирского Филиала АН СССР, вып. 18, Сер. хим., 1958, (在印刷中)。
[3] 叶祖衡，依·瓦·卡列契茨，燃料学报，2，№ 4，341 (1957)。

六員环烷在鉑重整条件下的轉化

甲基环己烷与环己烷，在430°~470°C，20气压，空速2.0~15.0小时⁻¹，氢油分子比6:1等条件下分別通过鉑催化剂，將几次所得的产品合併用硅胶脫去芳烴后，进行精密分餾。精餾所得窄餾份，用联合散射光譜进行定量分析。現將产品分析結果列于表1及表2。

反应条件对甲基环己烷及环己烷的影响：发现延長反应時間，脫氢，異構，氢解三种反应都逐漸增加，

表1 甲基环己烷产品非芳烴部分單体組成

組 分	重量%	組 分	重量%
1,1-二甲基环戊烷	2.4	3-甲基己烷	定性
2-甲基己烷	1.2	1,2-二甲基环戊烷 (順式)	2.2
1,3-二甲基环戊烷(反式)	3.4	正庚烷	1.7
1,3-二甲基环戊烷(順式)	6.3	3-乙基戊烷	1.7
1,2-二甲基环戊烷(反式)	6.5	甲基环己烷	74.6

表2 环己烷反应产品單体組成

組 分	重量%	組 分	重量%
环戊烷	0.1	正己烷	1.5
2,2-二甲基丁烷	0.2	甲基环戊烷	18.7
2,3-二甲基丁烷	0.2	环己烷	4.1
2-甲基戊烷	1.2	芳烴	74.1
3-甲基戊烷	0.6	共計	100.0

但甲基环己烷異構化程度增至某一数值又开始下降，說明異構化产品二甲基环戊烷有进一步的轉化发生；升高溫度，三种反应同时增加；催化剂使用時間延長(50~300小时)，三种反应同时降低；催化剂粒片愈小(从2mm~14—20目)，脫氢反应增加，而氢解反应，对甲基环己烷來說是增加，对环己烷來說是减少；改变环己烷在催化剂床中的綫速度，不变空速(即改变催化剂体积)，对反应沒有影响，說明在試驗所用的条件范圍內，膜扩散效应可忽略不計。

反应动力学計算：用一般已知的积分动力学公式不能得到滿意的結果，因而用图解微分的办法，来考察反应的形式与次数以及計算动力学常数。从动力学曲綫上求出各反应時間的各种反应产品生成的微分速度，然后考察反应原料及产品濃度与微分速度的关系，来求得动力学微分方程式。对于甲基环己烷的鉑重整：設 γ_{ArH} ， γ_{C_7-} ， γ_T 分別表示芳烴生成、氢解及总轉化的微分速度。 C_{MCH} ， C_{ArH} ， C_{DMCP} ， C_{C_7-} 分別表示甲基环己烷、芳烴、二甲基环戊烷以及小于七碳烷烴等在反应物中的濃度(重量%对原料)。結果求出：

$$\gamma_{ArH} = K_1 \frac{[C_{MCH}]}{[C_{ArH}]} \quad (1)$$

$$\gamma_{C_7-} = K_2 [C_{MCH}] \quad (2)$$

$$\gamma_T = K_3 \frac{[C_{MCH}]}{[C_{ArH}]} \quad (3)$$

K_1 ， K_2 ， K_3 为反应速率常数。

$$\gamma^0_T = \gamma^0_{ArH} + \gamma^0_{C_7-} + \gamma^0_{DMCP} \quad (4)$$

γ^0 为反应的最初瞬速， γ 的單位是每小时对每單