

CUBEN JIAGONG XIN FANGFA

Л. Я. 柯良德尔 著

张平生 史焕耀 甘泽湘 译

# 粗苯加工新方法

冶金工业出版社

81.647  
395

# 粗苯加工新方法

Л.Я.柯良德尔 著

张平生 史焕耀

甘泽湘 译

31348/13

冶金工业出版社

## 内 容 提 要

本书系根据苏联冶金工业出版社1976年出版的《НОВЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРОГО БЕНЗОЛА》一书翻译的。

本书是粗苯加工的专著,反映了七十年代粗苯加工的工艺水平。书中介绍了苯类产品品种,叙述了改善产品生产的经济性,研究并讨论了新的更加合理的粗苯加工工艺方法及其理论基础,描述并分析了制取优质纯苯的高温加氢精制工艺流程和过程(莱托尔法加氢),探讨了用硫酸法生产合成用苯的技术改造途径、蒸馏釜残油的加工利用以及其它现代粗苯加工过程。

本书对从事焦化工业设计、研究和生产的工程技术人员有一定参考价值,也可供高等院校有关专业的师生参考。

本书共分五章,第一章由张平生翻译;第二、三章由史焕耀翻译;第四、五章由甘泽湘翻译;全书由任庆烂校对。

## 粗 苯 加 工 新 方 法

Л.Я.柯良德尔 著

张平生 史焕耀 甘泽湘 译

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 6 3/8 字数 166 千字

1982年9月第一版 1982年9月第一次印刷

印数00,001~1,500册

统一书号: 15062·3826 定价0.83元

## 序 言

粗苯加工的所有产品中，具有重要意义的是纯苯。它是生产聚合材料时用以制取苯乙烯、卡普隆单体、己二酸、酚及其它中间产品的初始原料。由于有机合成过程较复杂和贵重的不需再生的催化剂的被采用，以及为了获得优质的最终产品，促使必须使用不含任何杂质（硫化物、不饱和化合物、饱和烃和甲苯等）的原料苯。

生产这种优质的实际上是试剂纯的苯，是一项复杂的任务，这项任务在精苯车间利用普通工艺流程是不能完成的，因此，要求采用新的工艺过程。

新的工艺过程，首先应当把硫化化合物（也包括噻吩在内）的加氢分解和饱和烃的加氢裂解结合在高温催化加氢精制的这一工艺过程中，这样就能制得不含硫化物及饱和烃杂质的苯。

萃取精馏工艺对于深度净化苯中的饱和烃杂质，具有重要的意义，它无论是与中温加氢精制法还是与硫酸精制法以及与其某种程度的补充净化都能很好地结合。这对于制取高质量的苯来说，都是必需的。

目前，粗苯加工主要是采用硫酸精制法，这种方法将长期存在下去。在今后的长时期内，催化加氢精制工艺将得到广泛的发展。因此，焦化工业制取优质纯苯的任务，不仅采用高温加氢精制法和萃取精馏法能够解决，而且采用改良的硫酸精制法也能解决。

在制取优质纯苯过程的同时，焦化工业现在也掌握了制取二聚环戊二烯的初馏分分离法。这种方法是以充分利用比较有限的环戊二烯资源和生产优质的最终产品——二聚环戊二烯为基础的。由于环戊二烯—二聚环戊二烯系统的平衡条件、二聚环戊二烯的氧化过程倾向以及其它许多原因，这两方面的任务是相当复杂的。

现在，已洗粗苯馏分的最终精馏残油和再生煤焦油洗油时分离出的聚合物（被称为粗苯工段的聚合物）的利用方法得到了发展。不久前，这两种产品实际上还属于废料。利用这种废料困难很大，并且不久前还没有多大用途。但在最近，由于大量用来作为橡胶混合物中优质的树脂软化剂，并已取得较好的经济效果，所以得到广泛的发展。

所有上述过程（制取现代先进工艺所用的优质纯苯、能够比较充分地利用环戊二烯资源和同时得到高质量的二聚环戊二烯产品以及加工精馏残油和粗苯工段的聚合物），在各焦化厂内目前还没有全部采用，或者只得到有限的发展。所以，现在焦化工业的任务之一是掌握制取优质纯苯的方法，扩大二聚环戊二烯和树脂软化剂的生产。

●作者多年来在煤化学研究所工作，专门研究粗苯加工问题，所研究的课题有：加氢精制产物的精馏过程、苯中非芳香烃杂质的净化方法、硫酸精制法的改进以及二聚环戊二烯和树脂软化剂的制取等。实验室内以及工业条件下的研究工作，都是与焦化企业的工作人员共同进行的。

本书批判地总结了已完成的研究工作并参考国内外的文献资料以及实际设计中的分析数据，作出了系统的论述。这将有助于焦化企业的工程技术人员掌握并改进新的工艺过程。

此外，本书对设计和研究机构的工作人员在制定更完善的新产品制取工艺流程，以及为了克服现有工艺流程的缺点而研究采取必要的措施时可能是有帮助的。

关于煤化学研究所所进行的高温加氢精制研究方面的资料，是承蒙В.И.舒斯契科夫（Шустиков）和М.М.波德罗然斯基（Подорожанский）将其研究成果提供给作者的。

В.С.安德列耶娃（Андреева）对第五章“由最终精馏残油和粗苯工段的聚合物中生产苯乙烯—萘树脂”进行了审查，В.М.翟钦科（Зайченко）和舒斯契科夫阅读了全书手稿，并提出了意见。作者对他们表示真诚的感谢。

# 目 录

## 序 言

## 第一章 粗苯的催化加氢精制 ..... 1

一、催化加氢精制法 ..... 1

二、原料准备 ..... 3

三、催化加氢过程的基本反应 ..... 8

四、用催化加氢精制法加工粗苯 ..... 29

五、高温加氢精制 ..... 44

六、粗苯加工总系统中的加氢精制过程 ..... 54

## 第二章 用萃取精馏法制取深度净化的苯 ..... 58

一、纯苯中的非芳香烃杂质 ..... 58

二、精馏时纯苯中的非芳香烃杂质的作用 ..... 63

三、饱和烃和芳香烃的分离方法 ..... 69

四、用萃取精馏法净化苯中的饱和烃 ..... 80

## 第三章 粗苯加工工艺的改进 ..... 105

一、硫酸精制法在加工粗苯时的应用 ..... 105

二、净化苯、甲苯和二甲苯馏分时的主要反应 ..... 114

三、净化苯、甲苯和二甲苯馏分时的主要工艺因素 ..... 126

四、苯中噻吩的净化 ..... 129

五、制取合成用苯的工艺过程和物料平衡 ..... 136

## 第四章 二聚环戊二烯的制取 ..... 144

一、二聚环戊二烯的性质和应用 ..... 144

二、环戊二烯的资源及其分离为初馏分 ..... 148

三、从初馏分中分离二聚环戊二烯 ..... 154

## 第五章 由最终精馏残油和粗苯工段的聚合物中

生产苯乙烯—茚树脂 ..... 163

一、苯乙烯—茚树脂的质量和性质 ..... 163

二、生产苯乙烯—茚树脂的原料资源 ..... 166

三、由最终精馏残油中生产苯乙烯—茚树脂 ..... 169

四、用煤焦油洗油再生时分离的聚合物制取苯乙烯—茚树脂 ..... 184

五、制取苯乙烯—茚树脂的工艺流程 ..... 187

## 参考文献 ..... 189

36861

# 第一章 粗苯的催化加氢精制

## 一、催化加氢精制法

催化加氢过程的实质，是原料（任何粗苯馏分）蒸气与氢气（或含氢气体混合物）在一定温度和压力下通过相应的催化剂进行必要的反应。加氢过程前，必须先经过原料蒸发、原料蒸气与氢气混合以及净化过程前原料蒸汽的准备等阶段。此时应使催化剂不粘附有很快就产生催化剂结焦的树脂类物质。通过接触设备后，应将精制产物与气体分离，且产物应精馏，而气体则进行闭路循环。为了保持气体的组成不变，应从循环系统中抽出一定量的气体，而换以新鲜气体。与通常情况一样，过程的最后阶段是精馏，由此而制得最终产品。过程的系统如图 1 所示。过程的每一阶段都具有重要意义，并对整个过程产生影响，但催化加氢过程是系统的核心部分。

西德在1950年首先采用在工业条件下的粗苯催化加氢精制法<sup>[1]</sup>。最初，对采用这种方法是否合理，只是一个讨论课题。后来经过比较，认为这种方法的优点是最终产品的产率高，没有

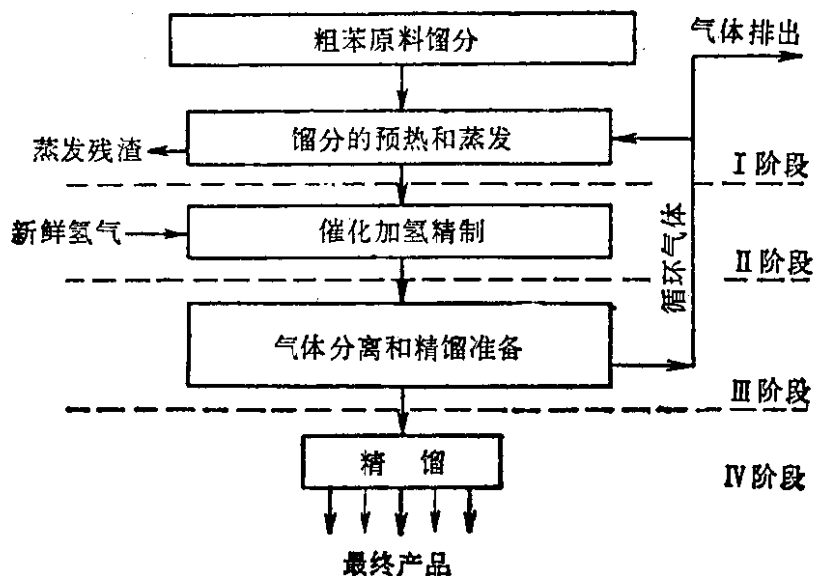


图 1 催化加氢精制过程的系统

废物产生，而缺点则是投资高、能量消耗大。

但是，很快就证实，产品是具有经济价值的，因为增加的产率的价值大大地超过附加的折旧费和能量消耗的费用。因此，催化加氢精制法与普通的硫酸精制法相比，在经济上是比较合理的〔2〕。

产品能深度脱硫，是催化加氢精制法的一个附带的非常重要的优点。在那时，硫酸精制法是达不到深度脱硫的。后来，硫酸精制法有了改进，也能进行任何深度的净化。但是，催化加氢精制过程有更大的改进。

西德、美国、日本已经用催化加氢精制工艺完全代替了硫酸精制工艺，而在英国和法国也将这种工艺优先推广。

粗苯的催化加氢精制应具备下列条件：

(1) 硫化化合物，包括其中所含的噻吩，应全部除掉，以适应对苯质量的现代要求。目前，对苯的质量要求是很高的，以致实际上必须生产无硫苯。

(2) 应使不饱和化合物实际上完全加氢，否则就不能制取优质的苯和甲苯。

(3) 使硫化化合物破坏和使不饱和化合物加氢时，必须防止苯族烃受到破坏，因为苯族烃被破坏会使纯产品的产率降低，并使精馏难于进行。

研究粗苯催化加氢精制过程时，要在一个工艺过程中使上述条件相结合是有不少困难的。选择催化剂以后，就能使这个过程得以进行。这种催化剂能保证在苯族烃存在的同时，对不饱和化合物的加氢和硫化化合物的破坏过程有足够的选择性<sup>①</sup>。

1954年，西德生产的全部粗苯的一半左右还是用硫酸精制法加工的，而到1960年，催化加氢精制就几乎成为唯一的加工方法〔3,4〕。1957年，法国建成第一套催化加氢精制装置，生产能力为60000吨/年，而到1960年，英国则已建成几套能力稍小一些的装置，但原料的准备更加完善〔5,6〕。在美国，煤焦油粗苯多半与

---

① 专利(德国)，No.550123，1927。

数量很大的石油化学苯一起采用催化加氢精制法加工，所用的氢气由重整装置供给〔7〕。

在过去20多年内，对催化加氢精制工艺多次进行较大的改进。这些改进基本上可以归纳为催化加氢精制原料的选择和准备，以及与时代表要求相适应的产品制取条件的研究。

有机合成工业在很多情况下要求原料苯完全不含噻吩，而只允许含极少量的残余硫化物以及饱和烃。用一般的加氢工艺来制取这种苯类产品是非常困难的，且实际上也是不可能的。因为噻吩完全氢解与芳香烃加氢过程的某些发展是相联系的，且制取苯时，加氢产物（环己烷和甲基环己烷）的含量略有增加。因此，曾对催化加氢精制工艺进行过研究。在研究中，饱和烃的分解反应（加氢裂解）得到发展，于是能制取不含饱和烃杂质并因而具有高结晶点（不低于 $5.4^{\circ}\text{C}$ ）的苯。这种工艺方法虽然比较复杂，但在脱除苯中的非芳香烃杂质时，不需采用如萃取精馏法和结晶法等专门的方法。由于苯与共同系物相比，是较稀少的贵重产品，所以加氢精制过程才能与苯的同系物脱烷基过程相结合。这个被称为“莱托尔”（Литол）法的工艺过程比较复杂，现在还未普遍采用，主要是在同时加工煤焦油粗苯馏分和石油系粗苯馏分时采用。

## 二、原料准备

粗苯馏分含有不稳定的化合物，这些化合物在加热时便形成各种聚合物，粘附在换热设备的表面上。此外，聚合物在某种程度上被蒸发的原料气流所带走，而落于催化剂上，并迅速地使催化剂的活性降低。这些困难，起初想用下述办法来克服，即将原料预先热聚合，而在最终加热前将所生成的聚合物加以分离，然后再将原料送入接触设备〔8〕。为了简化热聚合过程和减少聚合物的生成量，总是使蒸发在不太高的温度下进行〔9〕。

但是，热聚合过程总是不能脱除不饱和化合物杂质，这种现象已由И.И.叶鲁（Еру）和Л.И.马利奇（Марич）在空心设

备中，于180°C下延续1.5小时的苯、甲苯和二甲苯馏分（以下简称BTX馏分）聚合试验得到的结果所证实<sup>[10]</sup>：

|                 | 聚合前  | 聚合后  |
|-----------------|------|------|
| 溴价，克/100毫升      | 8.44 | 7.1  |
| 含量，%            |      |      |
| 苯乙烯             | 1.08 | 1    |
| $\alpha$ -甲基苯乙烯 | 0.17 | 0.14 |
| 茚               | 0.9  | 0.73 |

甚至在大大地增加聚合时间和温度时也不能完全或大部分脱除不饱和烃杂质。

各种不饱和化合物在加热时以不同的方式生成树脂类物质。二烯烃以及环烯烃和环二烯烃是最容易生成树脂类物质的。例如，在固定的试验条件下（碳氢化合物在中性汽油中的浓度为10%的试验溶液在120°C下受热4小时），戊烯和己烯不生成树脂，而环己烯生成25毫克树脂，苯乙烯生成3034毫克树脂，茚生成4085毫克树脂<sup>[11]</sup>。

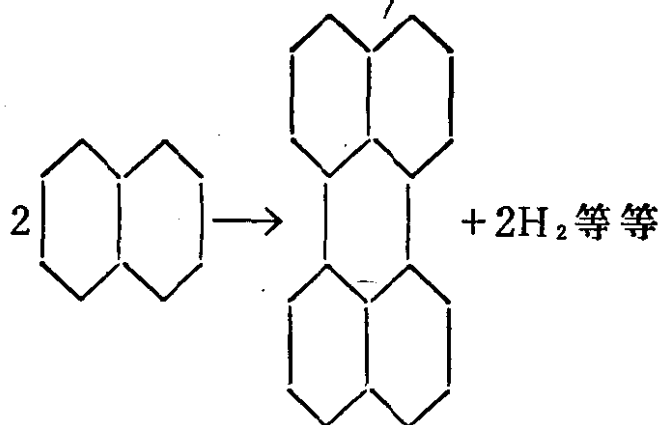
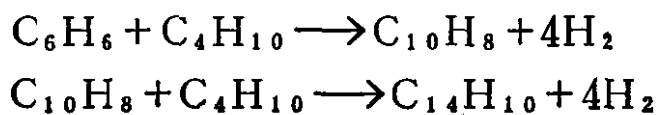
因此，不同的粗苯馏分生成树脂的方式不同。各种馏分在蒸发时所生成的树脂量为：

|               | 馏出范围，°C | 树脂含量，毫克/100毫升 |
|---------------|---------|---------------|
| 180°C前粗苯      | 0~180   | 48            |
| 180°C前粗苯的单个馏分 |         |               |
| 初馏分           | 79~180  | 38.0          |
| 苯、甲苯、二甲       |         |               |
| 苯和溶剂油馏分       | 79~150  | 18.5          |
| 苯—甲苯馏分        | 79~120  | 3.5           |

甚至在蒸汽—煤气混合物中没有聚合物时，催化剂上也会慢慢地积累深度聚合的化合物，即发生所谓催化剂的结焦现象。若氢源是焦炉煤气，则催化剂的结焦过程将强化，因为新生成的含氧化合物，特别是氮的氧化物，是聚合过程有效的引发剂<sup>[12]</sup>。

催化剂上的焦炭沉积现象，也是由芳香烃与不饱和化合物的缩合、芳香烃的缩聚、不饱和化合物的聚合，以及碳氢化合物少量

分解为碳和氢气的反应引起的<sup>[13]</sup>。在高温加氢精制条件下,焦炭的生成也与由碳氢化合物C<sub>4</sub>构成的缩合分子的直接增长相联系:



碳氢化合物的某些缩合反应的平衡常数表明,在温度为500~800K的范围内,它们的流动不受热力学限制,且平衡组成很少随温度而变化。芳香烃的缩聚反应(例如由苯生成联苯)是受热力学限制的,因此不会有更大的发展<sup>[14]</sup>:

| 反应                                                                                                                                                  | lgk <sub>p</sub> , 温度, K |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|------|------|
|                                                                                                                                                     | 500                      | 600  | 700  | 800  |
| 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>6</sub><br>-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>                                   | -1                       | -1.2 | -1.2 | -1.2 |
| 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> + 3H <sub>2</sub>                                  | 5.5                      | 5.3  | 5.3  | 5.3  |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>10</sub><br>+ 3H <sub>2</sub> | 7.8                      | 7.6  | 7.5  | 7.3  |

不饱和化合物深度聚合而生成焦炭的热力学可能性,一般按以下系统来研究:烯烃转变为二烯烃,然后,二烯烃再聚合。两个过程都在催化剂上进行,并导致焦炭逐渐地沉积在催化剂表面上。

很快就证实原料的预先聚合达不到所要求的效果,因为产物中仍含有不稳定的化合物。这种不稳定的化合物在以后加热和蒸发时就形成聚合物,而沉积在加热器的表面和催化剂上。

现在可以断定,粗苯的宽馏分不能在加热到360~380°C的情况下进行不生成聚合产物的加氢精制过程。

也有下述可能，即如果相应地改变加氢精制原料的供给、使用馏出范围窄的苯馏分甚至使用苯—甲苯馏分（这些馏分含有非常少的不饱和化合物），则原料预热和蒸发的问题就不再那么复杂〔15、16〕。由于加氢精制原料为普通的苯、甲苯、二甲苯和溶剂油馏分（以下简称BTKC馏分），甚至为180°C前的粗苯，而热不稳定化合物的含量是显著的，所以催化加氢精制过程的原料准备便具有重大的意义。目前，对催化加氢精制装置的这一问题是按下述方式解决的。

为了防止管壁过热，原料在循环气流中的预热和蒸发是在液体激烈搅动的条件下进行的。由于在几个阶段内进行预热和蒸发，使管壁与物料间的温度差减少，从而创造了阻止聚合过程发展和保证原料完全蒸发的条件。把蒸发的原料予以稳定加氢，是在尽可能低的温度条件下的加氢过程。稳定加氢（或叫做预接触净化）的目的是变不稳定的不饱和化合物为热稳定的饱和化合物。由于稳定加氢时温度低和容积速度大，因此催化剂上的结焦过程便进行得缓慢。

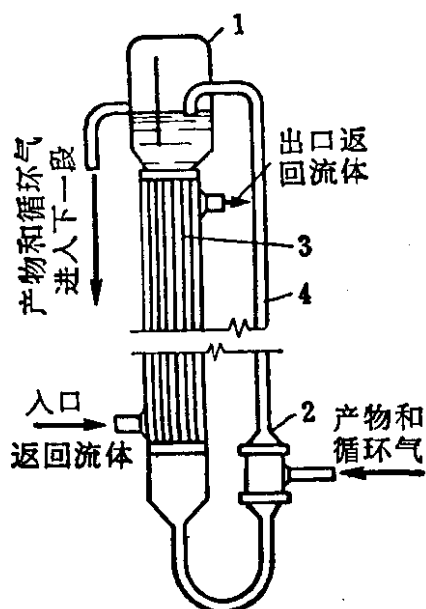


图2 具有气体升液循环装置的蒸发系统图

1—分离容积；2—混合器；3—管式预热器；4—升液管

原料是在管式预热器与气体升液器结合的设备中进行预热和蒸发的（图2）。气体和被预热的液体进入混合器后，沿气体升液器升起并在分离器中分开。然后，从分离器出来的蒸汽—煤气混合物和产物便进入下一个蒸发阶段，而部分未蒸发的产物则经过预热器返回混合器。预热器是用接触设备后的蒸汽—煤气混合物，也就是返回流体进行加热的。

与气体升液循环相结合的分段蒸发原理，是西德在1957年提出的，并取得了专利权。这一成就广泛地应用于粗苯加氢精制的全部装

置中。

与气体升液循环相结合的分段蒸发方法，是M.П.奥尔洛夫(Орлов)研究的。他曾提出过程的计算方法，并证明只用三段串联蒸发就能代替通常所采用的5~6段蒸发，可以大大地减轻操作<sup>[17]</sup>。

在蒸发段之后，蒸汽—煤气混合流与所生成的聚合物分离。聚合物的产率主要是随原料的组成而变化的，当精制BTKC馏分时，通常波动于0.4~0.7%之间。分离后气体便进入预接触净化装置，在此装置内予以稳定加氢。

原料的稳定加氢净化，无论在苏联或在其他国家的实践中，都得到了普遍的推广<sup>[18,19]</sup>。BTK馏分稳定加氢的效率列于表1中。

稳定加氢时，苯乙烯转变为乙基苯，甲基苯乙烯转变为乙基甲苯，以及茚转变为茚满。因此，不饱和化合物的总含量可以从2.12%降至0.04%。稳定加氢时，噻吩几乎没有变化，它应在加氢精制的主要过程中，如像残留的不饱和化合物一样全部予以除掉。

虽然稳定加氢过程是在铝钼钴催化剂上于不很高的温度(220~250°C)下进行，但聚合物的生成过程还是发生了。因此，必须定期地将催化剂加以再生——进行沉积物的煅烧。再生周期主要决定于被精制馏分的组成，以及过程中随焦炭沉积程度而提高的操作温度。因此，人们对于应用钨催化剂的建议很感兴趣。钨催化剂能使过程在100~150°C下进行，并能阻止聚合物产生沉积现象<sup>[20]</sup>。

不论加氢过程怎样进行，稳定加氢都不能完全防止加氢精制催化剂的结焦。在细心进行稳定加氢的情况下，沉积物的形成过程是十分缓慢的。但是，经过大约一年的作业时间，催化剂就必须再生。积炭的原因之一是稳定加氢时，未能完全地除掉不饱和化合物，而在稳定加氢之后进行升温。

因此，有人建议将蒸汽—煤气混合物经过精馏塔，在一般的

温度和压力制度下操作并喷洒回流，这样，高沸点化合物和聚合物便从塔底排出<sup>①</sup>。

表 1 BTK 馏分稳定加氢对组分含量的影响

| 组 分          | 组 分 含 量 ， % |                            |       |       |
|--------------|-------------|----------------------------|-------|-------|
|              | 稳定加氢前       | 稳定加氢后，容积速度，时 <sup>-1</sup> |       |       |
|              |             | 1.0                        | 1.5   | 2.5   |
| 苯            | 75.17       | 75.76                      | 75.23 | 75.33 |
| 甲苯           | 17.00       | 16.61                      | 16.90 | 16.83 |
| 二甲苯（所有同分异构体） | 3.42        | 3.37                       | 3.42  | 3.45  |
| 乙基苯          | 0.07        | 1.20                       | 1.18  | 1.04  |
| 对位乙基甲苯       | —           | 0.19                       | 0.17  | 0.15  |
| 噻吩           | 1.47        | 1.23                       | 1.37  | 1.47  |
| 苯乙烯          | 1.13        | 0.01                       | 0.02  | 0.16  |
| 对位甲基苯乙烯      | 0.15        | 0.01                       | 0.02  | 0.04  |
| 茚            | 0.80        | 0.03                       | 0.08  | 0.29  |
| 全部不饱和化合物     | 2.12        | 0.04                       | 0.13  | 0.51  |
| 茚满（2,3-二氢茚）  | —           | 0.78                       | 0.72  | 0.51  |

注：工艺条件：铝钨钴催化剂温度为250℃，焦炉煤气压力为40 大气压，氢分压为20大气压<sup>[10]</sup>。

### 三、催化加氢过程的基本反应

被精制原料的蒸汽和含有其它杂质的氢气混合物通过催化剂时，在温度和压力的影响下进行各种反应。这些反应是<sup>[21]</sup>：加氢脱硫反应；不饱和化合物的加氢；芳香烃的加氢；饱和烃的加氢裂解；苯的同系物的脱烷基反应等。

催化剂的加氢脱硫反应是很重要的，因为在过程的任何方案和条件下，精制产物完全脱硫是必需的条件。所有的加氢脱硫反应都是放热反应。下面列出有关主要加氢脱硫反应的热效应数据。从这些数据可以看出，噻吩及其同系物的加氢分解反应是最

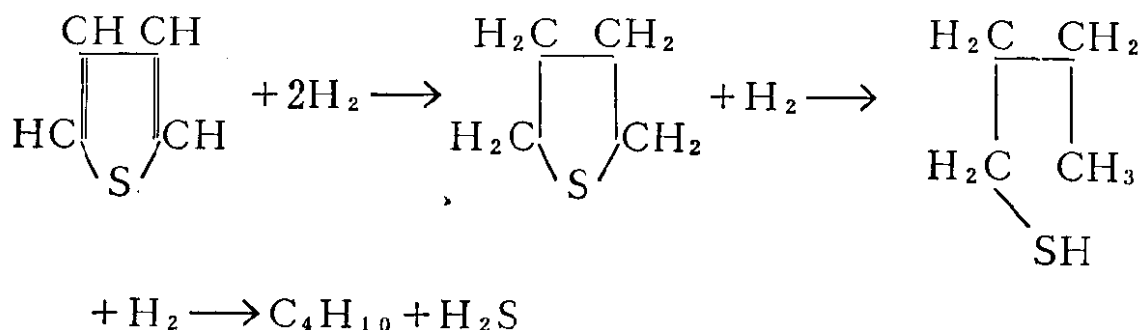
① 专利(西德)，No.1273539，1959。

困难的<sup>[22]</sup>：

| 化合物  | 反应                                                                                                                   | $\Delta H^\circ$<br>(在700K时)<br>千卡/克分子 |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 二硫化碳 | $\text{CS}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$                                        | -12.85                                 |
| 乙硫醇  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_6$               | -16.77                                 |
| 乙硫醚  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{C}_2\text{H}_6$ | -27.99                                 |
| 噻吩   | $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_{10}$            | -66.98                                 |
| 甲基噻吩 | $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}_3 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_5\text{H}_{12}$        | -65.79                                 |

加氢时，粗苯中所含的硫化合物是最稳定的，而在加热处理时，则噻吩又是最稳定的<sup>[23]</sup>。二硫化碳和硫醇等硫化合物在温度为300°C、氢压为5大气压下能被充分转化<sup>[24]</sup>。噻吩及其同系物在高温下十分稳定，甚至在800°C下也不分解，这就是它在高温炼焦粗苯中含量高的原因。但是，当有氢和相应的催化剂以及有一定的压力时，噻吩的分解便进行得十分完全，并具有令人满意的工艺过程模式所容许的速度。

现在通用的噻吩分解图式，是Б. Л. 莫尔达夫斯基 (Молдавский) 和 Н. С. 波罗科波楚克 (Прокопчук) 提出的<sup>[25]</sup>。按照这个图式顺次进行噻吩的加氢和氢化噻吩的生成，然后，氢化噻吩环破裂并生成丁硫醇，最后生成丁烷和硫化氢：



上述过程由下列阶段组成：噻吩在催化剂（钼的二硫化物）表面上吸附，噻吩分子由于与吸附在催化剂上的氢原子互相作用而部分加氢，于是碳—硫的结合键破裂，硫原子与催化剂的金属原子化合，吸附的硫加氢便成为硫化氢，并同时生成丁烷（或丁烯）。

柯马列夫斯基 (Комаревский) 及其同事们研究了 容积速度对裂化汽油充分脱硫的影响。这种研究是用硫化钼作催化剂, 过程是在400°C下进行的<sup>[26]</sup>。所得数据明显地表现出容积速度的意义:

|                       |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| 容积速度, 时 <sup>-1</sup> | 0.25 | 0.50 | 0.70 | 0.90 | 1.25 |
| 脱硫作用, %               | 100  | 60   | 40   | 25   | 20   |

然而, 有人认为, 要到大约450°C时加氢过程的 动力学 才有重要意义, 此时才能有这样大的容积速度, 而且仅在采用能决定整个过程速度的高温 (500°C或更高) 时, 噻吩才吸 附在 催化剂上<sup>[27]</sup>。

С. С. 那麦特金 (Наметкин) 及其同事们在 研究 硫化页岩汽油的脱硫过程后指出, 二硫化钼是最好的催化剂, 其操作温度不得小于350°C<sup>[28]</sup>。皮兹 (Пиз) 和凯斯统 (Кейстон) 从所研究的一系列催化剂中确定出硫化态的钼钴催化剂对脱除苯中的噻吩是最有效的<sup>[29]</sup>。此外, 他们还指出, 为了完全脱除噻吩, 氢气压 力不应小于 18 大气压, 温度不应低 于325°C 左右。Ф. П. 伊瓦诺夫斯基 (Ивановский) 和 В. А. 顿佐娃 (Донцова) 也指出, 在全部有机硫化物中, 噻吩是最难分解的, 噻吩的转化是一个控制反应。按照这个反应, 通常可以判断硫化物是否完全分解<sup>[30]</sup>。

Б. Л. 莫尔达夫斯基 (Молдавский) 和 З. И. 库马利 (Кумари) 用二硫化钼作催化剂, 在氢压为30大气压下研究过噻吩的加氢动力学, 并确定, 反应速度常数随温度而增加, 而这种增加大约服从阿尔尼乌斯定律<sup>[31]</sup>。作者得出结论, 噻吩 的氢解反应是分步发生的, 并且噻吩在催化剂 表面上产生强 大的吸 附力。这一结论与下述情况有关, 当噻吩浓度增加1.7倍时, 反应速度常数降低85%, 而反应的噻吩绝对量仅增加18%。

以后又发表过类似的意见, 认为反应进行得是这样快, 以致在实际上过程仅受阻于扩散因素, 即且受到向催化剂孔隙中的渗透作用以及噻吩分子与最后活性中心的接触的影响<sup>[32]</sup>。因 为噻

吩的强烈吸附作用和催化剂表面被噻吩所饱和，所以提高苯中噻吩的原始含量，就能使噻吩不会完全分解。基于同一原因，容积速度的提高就会产生不起反应的通道。噻吩的强烈吸附作用不仅能使其不完全氢解，而且还可改变其性质。柯马列夫斯基和E. A. 克涅奇 (Кне́йч) 研究了噻吩有钒催化剂存在时的氢解作用，并在常压、温度为350°C、氢对噻吩的克分子之比为8:1时得到下列研究结果<sup>[33]</sup>：

|                      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|
| 容积速度，时 <sup>-1</sup> | 0.02 | 0.04 | 0.10 | 0.20 |
| 噻吩氢解深度，%             | 75   | 58   | 47   | 42   |
| 碳氢化合物的组成，%           |      |      |      |      |
| 丁烷                   | 80   | 71   | 55   | 45   |
| 丁烯（链烯烃）              | 18   | 26   | 40   | 50   |
| 二烯烃                  | 2    | 3    | 5    | 5    |

随着容积速度的增加，发现噻吩的氢解作用降低，而反应产物中的不饱和化合物的含量则增加，这就说明：加氢过程的滞后引起氢气吸附作用的滞后。

P. Д. 奥包连采夫 (Оболенцев) 和 A. B. 马什基娜 (Машкина) 完成了噻吩氢解为硫化氢和丁烷反应的热力学计算，其方程式为<sup>[34]</sup>：

$$K_P = \frac{p_6 p_c}{p_r p_h^4} = \frac{x^2 (5-3x)^3}{4p^3 (1-x)^5}$$

式中  $K_P$ ——平衡常数，用分压力表示；

$p$ ——系统内的总压力；

$p_6$ 、 $p_c$ 、 $p_r$  和  $p_h$ ——分别表示丁烷、硫化氢、噻吩和氢气的分压；

$x$ ——噻吩的转化率。

平衡常数和噻吩的平衡转化率的计算，在反应组分的化学计量关系中表明，随着温度的升高，平衡常数和噻吩的氢解程度降低，而当增加压力时，噻吩氢解率提高（表2）。

噻吩氢解为硫化氢和丁烷的平衡深度，在不同温度下与压力