

QINGZHI FANGTING WENZHAI

轻质芳烃文摘

(制取分离和精制)

中国科学院石油研究所 編

化学工业出版社

HUAXUE GONGYE CHUBANSHE

~~16517~~ ^{0625.1}
3854

~~16517~~

輕質芳烴文摘

(制取分离和精制)

中国科学院石油研究所 編

化学工业出版社

輕質芳烴文摘

(制取分离和精制)

中国科学院石油研究所 編

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街

北京市书刊出版业营业許可證 第 092 号

化学工业出版社印刷 副

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

开本: 787×1092毫米1/16 1960年11月第1版

印张: 10¹⁰/16

1960年11月第1版第1次印刷

字数: 310千字

印数: 1—3,000

定价: (10) 1.65元

书号: 15063·0677

目 录

序言.....	5
一、自石油制取輕質芳烴.....	6
1. 一般.....	6
2. 重整.....	9
(一) 重整一般.....	9
(二) 鉻催化剂.....	13
(三) 鈷催化剂.....	19
(四) 鉑催化剂.....	25
(五) 其他催化剂.....	35
3. 自天然汽油中回收.....	38
4. 自热加工产品中回收.....	39
5. 自炼厂气及其他石油气体中回收.....	47
6. 二甲苯异构化反应.....	48
7. 烴基芳烴脫烴基反应.....	52
8. 其他反应.....	58
二、自煤制取輕質芳烴.....	63
1. 一般.....	63
2. 自煤焦油中制取.....	67
3. 焦化化学产品收率的提高.....	70
4. 煤加氢制取輕質芳烴.....	73
5. 自煤气中回收.....	75
(一) 洗滌法.....	75
(二) 洗滌油及其再生.....	82
(三) 洗滌油和苯的分离.....	85
(四) 吸附法.....	86
三、其他来源.....	87
1. 自天然气制取.....	87
2. 自一氧化碳加氢过程制取.....	89
3. 自頁岩油制取.....	91
4. 其他.....	93
四、輕質芳烴的分离.....	95
1. 一般.....	95
2. 蒸餾.....	95
3. 抽提.....	99
(一) 縮二元醇类抽提.....	99

(二) 二氧化硫抽提.....	102
(三) 酚抽提.....	104
(四) 其他溶剂抽提.....	105
4. 抽提蒸馏和共沸蒸馏.....	111
5. 吸附法.....	119
6. 结晶分离和络合物分离.....	125
(一) 结晶法.....	125
(二) 氟化合物法.....	129
(三) 其他.....	132
7. 其他分离方法.....	134
五、轻质芳烃的精制.....	137
1. 一般.....	137
2. 硫酸洗涤.....	137
3. 加氢精制.....	142
4. 其他精制方法.....	146
中日文作者索引.....	154
俄文作者索引.....	156
西文作者索引.....	158
专利索引.....	167

序 言

輕質芳烴(苯、甲苯、二甲苯)的制取、分离和精制同国防工业、化学工业、燃料工业、冶金工业和輕工业等部門都有着密切的关系；特别是輕質芳烴作为化工原料的重要性日益增长，它在塑料、合成纖維、合成橡胶、染料、农药、藥物等制造工业中得到了广泛的应用。增加輕質芳烴的来源对于进一步发展我国的工农业生产以及滿足人民的經濟生活要求具有很重要的意义。

因此，如何生产更多的、质量好的輕質芳烴已經成为各方面重視的問題。

为了配合这一任务，使有关工程技术人員和科学研究人員便于查閱和更好地利用有关文献，以推动輕質芳烴的生产和科学研究工作的开展，我們搜集了近十几年来关于輕質芳烴的制取、分离和精制方面的文献文摘共1137条，并把它譯成中文汇编出版。

本专题文献文摘的主要来源为：

1. 苏联文摘的化学部分(1953年到1959年6期)；
2. 美国化学文摘(1946年到1953年，1959年1期到6期)；
3. 日本煤焦油杂志(コールタール)历年所載文摘；

并且就1952、1954、1955年“苯类工艺綜述”(Review of Benzol Technology)所引参考文献及我所1957~1958年的“图书馆簡报”中所报道的有关现期文献进行了增补。

参加本专题文献文摘选、譯、校、編工作的有本所图书馆工作同志及研究室王汾、叶学融、江成璋、吳景微、吳振德、宋永瑞、沈惠能、林勵吾、韦士平、袁权、章元琦、张馥良、梁东白、馮昌貽、杨亚书、蔡光宇等同志。

由于我們业务水平所限，在本专题文献文摘的选、譯、校、編等项工作中，一定会发生疏忽之处，尚希讀者多多批評指正。

中国科学院石油研究所

1959年12月

一、自石油制取輕質芳烴

1. 一般

1.001 烴类的催化裂化和热分解 (Appell, H. R., Berger, C. V., *Ind. Eng. Chem.*, 1958, 50, A29, 1330—1334)(英文)

本文总结了57年中到58年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和辐射分解等方面的文献, 附文献59篇。

1.002 烴类的催化裂化和热分解 (Berger, C. V., Appell, H. R., *Ind. Eng. Chem.*, 1957, 49, A29, 1478—84)(英文)

本文总结了56年中到57年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和辐射分解等方面的文献。附参考文献74篇。

1.003 烴类的催化裂化和热分解 (Berger, C. V., Appell, H. R., *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48, A29, 1566—75)(英文)

本文总结了55年中到56年中发表的有关热裂化、催化裂化和重整方面的文献。附文献97篇。

1.004 烴类的催化裂化和热分解 (Appell, H. R., Berger, C. V., *Ind. Eng. Chem.*, 1955, 47, A29, 1842—1848)(英文)

本文总结了54年中到55年中发表的有关热裂化、催化裂化和重整方面的文献。附文献83篇。

1.005 烴类的催化裂化和热分解 (Sterba, M. J., Haensel, V., *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46, A29, 1888—94)(英文)

本文总结了53年中到54年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和脱氢方面的文献。热分解的机理和速率的研究继续有所报导。在过去一年中出现了流化焦化过程。催化裂化方面, 虽没有新的过程出现, 但处理量仍有增长。用铂作为重整催化剂继续得到发展。附有文献95篇。

1.006 烴类的催化裂化和热分解 (Sterba, M. J., Haensel, V., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, A29, 2034—41)(英文)

本文总结了52年中到53年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和脱氢方面的文献。利用热加工制取乙烯和乙炔的问题得到了很大的注意。催化裂化方面, 很多作者对合适的催化剂和所含杂质进行了研究。贵金属特别是铂用作重整催化剂有了很大发展。附有文献65篇。

1.007 烴类的催化裂化和热分解 (Haensel, V., Sterba, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, A29, 2073—81)(英文)

本文总结了51年中到52年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和脱氢方面的文献。在这一年中发展了很多种制备芳烴或提高汽油质量的催化重整过程。有一部分文献是关于阐明裂化反应和催化剂参与反应的机理的。石油炼制工业中的石油化学产品的产量, 特别是芳香烴和乙烯有了增长。催化裂化的处理量也有所提高。在热裂化方面, 焦化得到了特别注意。附有文献124篇。

1.008 烴类的催化裂化和热分解 (Haensel, V., Sterba, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, A29, 2016—2022)(英文)

本文总结了50年中到51年中发表的有关热裂化、催化裂化和重整方面的文献。在热裂化和催化裂化方面, 都应用示踪原子进一步了解和说明反应机理。有好几篇文献谈到用各种热分解方法生产较便宜的乙炔。在催化重整方面, 注意力集中于从相应的馏分生产芳香烴, 特别是苯、甲苯和二甲苯。附有文献86篇。

1.009 烴类的催化裂化和热分解 (Haensel, V., Sterba, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, A29, 1739—46)(英文)

本文总结了49年中到50年中发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和脱氢方面的文献。最后提到了由临氢重整制备苯的过程。附有文献85篇。

1.010 烴类的催化分解和热分解 (Haensel, V., Sterba, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, A29, 1914—22)(英文)

文中总结了1948年到1949年上半年发表的有关热裂化、催化裂化、催化重整和脱氢等方面的文献, 还介绍了回收芳香烴的T.P.C.过程和Catarole过程。附有文献109篇。

1.011 最近有关芳香烴制备、分离和精制及反应的美国专利 (Heinemann, H., Shalit, H., *World Petrol.*, 1958, 29, A26, 66, 68, 70, 76)(英文)

1.012 美国石油化学品专利的综述 (Heinemann, H., Shalit, H., *World Petrol.*, 1956,

27, A66, 86)(英文)

关于石油化学品专利文献的前一篇综述已在 *World Petroleum* 1955年10月号发表, 主要涉及不饱和化合物的聚合。本文是关于烯烃的生产、精制和反应的综述。作者还论述了芳香烃的制造、分离、精制和反应方面的专利文献 42 篇(同上, 1956, 27, A612, 118)。

1.013 石油炼制方面的专利 (Heinemann, F., Heinemann, H., *World Petroleum*, 1954, 25, A68, 130, 132, 134, 136)(英文)

介绍了1953年5月到1954年4月期间内催化重整和脱氢, 催化裂化和热裂化, 异构化, 烃化, 脱硫, 精制, 催化剂, 石油化学产品以及润滑油、润滑脂方面的专利。

1.014 从石油制取化学品 (Bennister, H. L., *Manufact. Chemist*, 1957, 28, A62, 54—62)(英文)

综述了美国1955年的石油化学工业情况。列出1951—1955年芳香族烃和脂肪族烃生产数据和基本过程的简报。

1.015 从石油中所含成分合成芳烃的方法 (Thonon, G., *Rev. Inst. Frans. Petrole*, 1957, 12, 218—239)

综述性文章。介绍了从石蜡烃和环烷烃生成芳烃的热力学, 讨论了两种类型的芳烃化过程: 热裂化和催化, 由这些方法的比较和发展来看, 实际的趋势是铂催化重整最有希望。引有文献16篇。

1.016 芳香烃的制造 (雨宮登三, 藤井正一, *化学工业*, 1956, 7, A61, 73—81)(日文)

综述了从石油获得和分离芳香烃的方法。记述了美国和加拿大目前的生产情况, 设备能力, 流程和所得产品的一览表。

1.017 从石油获取对位二甲苯 (Haines, H. W., Jr., Powers, J. M., Bennett, R. B., *Ind. Eng. Chem.*, 1955, 47, A66, 1096—1103)(英文)

综述, 引有30篇文献

1.018 从石油制取芳香烃 (土屋敦彦, *燃料协会志*, 1955, 34, A634L, 525—539)(日文)

综述, 引有103篇文献。

1.019 从石油制取芳香烃 (土屋敦彦, *有机合成化学协会志*, 1955, 13, A612, 555—565)(日文)

综述, 引有19篇文献。

1.020 从天然烃类制备芳香烃 (Berti, V.,

Riv. combustibili, 1952, 6, 225—47)(意大利文)

叙述了从石油馏分制备芳香烃的过程。这些是在低温和高压或中压下的热催化芳烃化, 如临氢重整、铂重整和 Houdryforming 过程以及在高温、低压下的热芳烃化和热催化芳烃化, 如 Catarole, T.P.C. 和水蒸汽-裂化过程 (steam-cracking)。讨论了这些过程中的主要反应和四个基本的从脂肪族烃分离芳香烃的步骤。

1.021 从石油生产芳香烃 (Love, R. M., Pfennig, R. F., *Advances Chem. Ser.* A65, *Progress Petroleum Technol.*, 1951, 299—309)(英文)

综述了从石油生产芳香烃的进展史, 特别阐述了重整的芳香烃组成。有23篇参考文献。

1.022 从石油制取烯烃和芳香烃并精制为化工原料 (Steiner, H., *Riv. combustibili*, 1950, 4, 164—95)(意大利文)

综述了20年来从石油获得化学工业中间产品的各种方法。

1.023 从石油接触催化生产芳香烃 (Шуякин, Н. И., *Успехи химии*, 1946, 15, 343—58)(俄文)

综述, 引有37篇文献。 (材)

1.024 从石油生产甲苯 (Howes, D. A., *Ind. Chemist*, 1946, 22, 403—13)(英文)

综述。

1.025 石油精炼——化学工业 (Egloff, G., *Petrol. Engr.*, 1944, 15, A68, 98—112)(英文)

关于烃分离, 催化裂化, 防止汽油中胶的生成, 烯烃聚合以生产汽油, 丁烷的脱氢, 重整粗汽油以生产甲苯, 用 H_2SO_4 、加热和 HF 方法的异丁烷的烃化, 苯的烃化, 丁烷、戊烷和己烷的异构化, 柴油十六烷值的改进, 优质润滑剂的生产和石油的各种化学衍生物的制造等方面的综述。

* * *

1.026 苯的生产及其利用 (Хохряков, Н. А., Трутнев, Н. А., *Хим. и Технол. топлив и масел*, 1958, A612, 64—67)(俄文)

1.027 从石油中制取芳香烃 (O'Connell, J. J., *Petrol. Refiner*, 1957, 36, A611, 199—200)(英文)

美国重整工厂生产苯、甲苯、二甲苯的年产量估计为 1900 万吨, 其中大部分用来提高汽油的辛

烷值, 作为化学品出售的, 在 1956 年仅占总数的 7%。本文报导了有关石油苯、甲苯、二甲苯作为化学品的应用范围以及它们消费的发展远景。

1.028 从石油中制取芳香族化合物 (Bramston—Cook, *Petrol. Process.*, 1956, 11, A69, 110—111)(英文)

简述芳香族化合物在美国的生产和需求情况。在当前, 由石油中制得的苯占其总产量的 50% 以上, 甲苯则为 75%, 二甲苯在 90% 以上。1955 年从石油中制得的以上三种主要芳香族化合物共达 1,116,020 吨, 而销售额则仅为 778,640 吨。

1.029 有关苯类资源的一些问题 (安东新午, *コールドール*, 1956, 8, 377)(日文)

1.030 日本生产芳香烃作为石油化学品的计划 (川瀬义和, *コールドール*, 1956, 8, 428)(日文)

1.031 小型石油厂的石油化学产品生产 (Jackson, W. K., Krausse, D. M., *Oil and Gas J.*, 1955, 54, A69, 102, 104—105)(英文)

指出了美国一个石油加工公司进行石油化学产品生产及同时制取各种燃料的生产发展情况。已制成的产品有: 工业甲醇, 硫醇(天然气硫化用), 生产碳黑用的残油, 单体芳烃, 如对位二甲苯等, 以及聚丁烯。

1.032 石油化学品 (堤繁, 化学の領域, 1955, 9, 26—36)(日文)

1.033 从石油制备芳香烃 (平野重远, 三菱石油株式会社研究资料, 1955, 5, 208—220)(日文)

1.034 从石油制取芳香族化合物 (Lutic, P., *Kemija u industriji*, 1955, 4, A67, 128—132)(南斯拉夫文)

考察了从石油原料获取芳香烃及其从其他烃类分离的基本方法和技术原理。

1.035 Marcus Hook 厂中的芳香烃生产 (Guthrie, V. B., *Petrol. Process.*, 1954, 9, A61, 83—85)(英文)

1.036 石油化学报告: 获得苯、甲苯和二甲苯的装置 (Resen, F. L., *Oil and Gas J.*, 1954, 52, A640, 127—128, 131)(英文)

从粗苯和粗二甲苯的混合物获得苯、甲苯和二甲苯在二个精馏柱中进行, 或者串联, 或者并联操作。

1.037 Marcus Hook 炼油厂中芳香烃的生产 (Brien, E. B., *Petrol. Engr.*, 1954, 26, A65, C-33-C-36)(英文)

1.038 世界石油化学工业展望 (T. I. コールドール, 1954, 6, 526)(日文)

1.039 关于石油化学品 (横田晋, 中山国男, *コールドール*, 1954, 6, 519)(日文)

1.040 从石油制备纯芳烃 (池边清, 化学工业, 1954, 5, 3—9)(日文)

1.041 Marcus Hook 地方的石油精炼厂中芳烃的生产 (Weber, G., *Oil and Gas J.*, 1953, 52, A632, 84—85)(英文)

叙述了美国太阳油公司(Sun Oil Co.)在 Pennsylvania, Marcus Hook 地方的石油精炼厂中芳烃的制取, 其目的是生产苯、甲苯、混合二甲苯和三硝基甲苯。设备包括原料的拔顶蒸馏部分, 和装有八个铂催化剂反应器的胡得利重整(Houdriformer)部分, 以及芳烃浓缩物的分离部分(Udex)。

1.042 生产硝化级芳香化合物 (一, *Petrol Ref.*, 1953, 32, A62, 50)(英文)

1.043 从石油获取芳香烃 (Maisel, D. S., *Petrol. Process.*, 1953, 8, A68, 1185—1192)(英文)

1.044 石油化学产品 (Tracy, O. V., *Chem. Engng. News*, 1952, 30, 4240—4243)(英文)

从石油中生产苯(可用抽提蒸馏法从水蒸汽裂化, 铂重整, 临氢重整等馏分中取得)以满足合成橡胶、合成洗涤剂、合成树脂和其他应用苯乙烯和苯的衍生物的工业的需要。讨论了从石油中生产苯以满足邻苯二甲酸衍生物的需要, 从铂重整生产的 H_2 用作氨的合成, 以及从石油馏份制备苯腈呋喃-茚树脂的组分的可能性。

1.045 从石油烃类制备化学品的近况 (Grimm, W., *Brennstoff Chem.*, 1952, 33, 37)(德文)

1.046 作为燃料的苯(一, *コールドール*, 1952, 4, 275)(日文)

1.047 从石油得苯的方法和产量 (Gustav, E., *Can. Chem. Processing*, 1951, 35, 573, 574—5, 576-7)(英文)

估计了 C_6H_6 的需要量并讨论了可能的来源, 用 C_6H_6 作化学原料在 1940 至 1950 年间已增加 5 倍, 加上以后几年军事动员规划, 势将奇缺。指出了甲苯和 C_8 芳烃的重要性。苯生产的扩展将促使天

然和直馏汽油的加工成为其主要来源。参见 *Oil and Gas J.* 50, №18, 96, 99, 101; *Petrol Ref.* 1951, 30, №7, 127—9。

1.048 甲苯 (Johnson, A. J., Souders, M.,

Jr., Marsland, J. E., 英国专利, 573,776, 1945, 12.5., 美国专利2,420,883)(英文)

参见 2.057。

2. 重 整

(一) 重整一般

1.049 直馏狭馏份汽油脱氢制备芳香烃 (Шуйкин, П. И., Миначев, X. M., Ряшенцева, M. A., ДАН Аз СССР, 1958, 14, № 10, 769—75)(俄文)

1.050 从石油中制取芳烃 (McGrath, H. G., *Petroleum*, 1958, 21, № 3, 95—96)(英文)

提到了美国到1960年将生产苯2160万吨, 甲苯4140万吨, 二甲苯和乙基苯2610万吨。生产芳烃的工艺方法基本上有临氢重整和催化重整。当单体环烷烃在Pt-, Cr_2O_3 -, MoO_3 -催化剂上进行芳构化比较试验时指出主要的一点: 在这些催化剂上由环己烷生产苯的收率达95%分子, 而当由甲基环戊烷反应时, 只有50%分子。环己烷在三种催化剂上转化时效应相同; 当甲基环戊烷转化时其效应对Pt催化剂来说, MoO_3 为它的60—90%, 而 Cr_2O_3 催化剂仅为其50%。当正庚烷转化时, Cr_2O_3 催化剂的效应最大, 与此同时, 铂催化剂在一般的反应条件(14—21压力)没有完全转化。

1.051 烃类的转化 (Frey, F. E., Hopp, H. J., 美国专利 2,803,634, 1957.8.20)(英文)

叙述了烃类与预热石子接触以进行芳构化的方法。烃类经石子加热至680—1000°C后经过一浸渍区(soaking zone), 在那儿不和石子接触的情况下维持在680°C。含有芳香烃的物料经过一热交换器, 冷却这产品同时预热了石子。54500 公斤丁烷原料可产生10200升的苯馏份。

1.052 七碳烷烃经催化芳构化的反应速度 (陈英武, 张晏清, 谢安惠, 燃料学报, 1956, 1, №1, 3—22)(中文)

1.053 制备及分离芳香烃的方法 (Watkins, C. H., 美国专利 2,766,303, 1956.10.9.)(英文)

由烯烃及低分子烷烃转化成富含芳烃并含很少量共沸物的混合物的过程, 是将预热的低分子烷烃(C_2 及高于 C_2)与热的空气或含氧气体(20%体积

O_2)混合(其混合比例应保证烷烃转化成烯烃不少于90%), 并在760—871°C进行氧化裂化。生成的烯烃气流(II1)送入28气压下的裂化及芳化段, 在II1进行过程中, 在几个地方混入温度低于870°C的得自热或催化重整, 或脱氢等装置的富含芳烃的油(II2)。控制生成芳烃的放热反应使II2中的大部分非芳烃转化为烯烃与芳烃, 而其中的烯烃转化为芳烃。从这个段得到的基本上是芳烃的气流, 经过冷却, 然后与沸程为93—204°C的芳烃吸收油逆流接触, 并蒸馏分离为实际上纯净的芳香烃馏分。

1.054 氢压下的加工 (Sittig, M., *Petrol. process*, 1956, 11, № 4, 67—68)(英文)

简要的总结了重整方法应用的结果(I), 汽油的辛烷值通过重整有相当大的提高, 例如对典型的直馏汽油来说, 从53升到90。同时进行了重整产品的脱硫, 硫含量为原有的 $\frac{1}{400}$ 。从1951年到1955年

美国的重整设备增加了8倍, 在1955年处理量达每日140,000吨原料以上, 每个立方米的原料重整后可以产生90立方米的氢气, 它可以用在化学品的制备(主要是氢气)和其他石油馏分的加工。美国在1955年从重整产品中抽提了1,000,000吨苯、甲苯和二甲苯, 相反地从煤里得到的是950,000吨。

1.055 环辛烷的芳烃化 (松田勘, 山下源太郎, 秋吉三郎, 工业化学杂志, 1956, 59, № 3, 373—5)(日文)

1.056 2-乙基己烯-1和3-甲基庚烷的芳烃化 (秋吉三郎, 松田勘, 山下源太郎, 藤井正彦, 工业化学杂志, 1956, 59, № 4, 446—8)(日文)

1.057 催化重整过程环烷芳烃化的热力学计算 (Trevisoi, C., *Metano*, 1956, 10, № 1, 3—13)(意大利文)

采用下列对于工业条件具有代表性的原始数据, 原料含 C_6 + C_7 环烷的总和 $\text{C}=50\%$ (分子), C_6

环烷在这总和中的分子分数(n_{c6})由0变化到1, $T=723^{\circ}K$, 压力 $P=20$ 大气压。过程由下述反应组成: (1) 脱氢或芳烃化, 环己烷(I) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$, 甲基环戊烷(II) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$, 甲基环己烷(III) $\rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + 3H_2$, 二甲基环戊烷(IV) $\rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + 3H_2$ 及, (2) 异构化, I $\rightleftharpoons$ II, III $\rightleftharpoons$ IV。苯、甲苯及其总的收率的相对数值由其反应速度之比值或其平衡常数的相对值来确定。常数的计算值用来组成一系列方程式, 以连系芳香烃产率和反应开始及平衡条件下的混合物组成。

1.058 从粗汽油制取芳香烃 (Fragen, N., Hopkins, M.C., 美国专利 2727077, 1955, 12. 13.)(英文)

叙述了从粗汽油中增加苯和其他芳香烃产率炼制步骤的改进。这些步骤是: (1) 蒸馏粗汽油得到沸程为65—85°C的中心馏份; (2) 加进循环产品; (3) 在第六族金属氧化物—氧化铝的催化剂上脱氢; (4) 再蒸馏得相同沸程的中心馏份; (5) 抽提蒸馏回收苯; (6) 用活性不太高的三氯化铝催化剂将残余粗汽油中的甲基环戊烷异构化而得环己烷; (7) 除去沸点 $< 69^{\circ}C$ 的组份。第(7)步的产品送去脱氢。

1.059 芳香烃的制造 (Standard Oil Development Co., 西德专利924382, 1955, 3,3)(德文)

在催化转化主要由 ≥ 6 碳组成的正烷及环烷成为同碳数的芳香烃时, 一分子蒸汽状态的原料烃类(特别是 $n-C_6H_{14}$, 环己烷或 $n-C_7H_{16}$, 甲基环己烷和甲基环己烷)和0.2—20分子主要由 $C \leq 4$ 的烷烃组份的稀释剂在高温下通过通常的芳烃化及脱氢催化剂, 然后反应产品分成富于芳烃的液体及富于 H_2 的烃类气体。特别是1分子富于 $n-C_6H_{14}$ 的原料及1—4分子稀释剂(主要由 CH_4 组成并有少量 C_2H_6 及 C_3H_8) 的混合物在 ≤ 3.4 气压, 482—566°及空速2的条件下通过催化剂, 得到富于 C_6H_6 的液体及富于 H_2 的烃类气体。同样的烷烃及六环烷的混合物用 C_4H_{10} 稀释, 不含高沸点杂质, 这种混合物在538—621°及压力 ≤ 3 气压的条件下通过催化剂, 除了得到富于芳香烃的液体以外, 若稀释剂富于 $i-C_4H_{10}$, 则得到气体主要为 $i-C_4H_{10}$, 若稀释剂富于 $n-C_4H_{10}$, 则得到气体主要为 $n-$ 及 $i-C_4H_{10}$ 。给出了设备的流程。

1.060 石油工业中芳烃化过程。纯芳烃的制备 (Rivas-Capdevila, Ni-Colas, Combustibles, 1955, 15, №.77, 14—29)(西班牙文)

158篇文献的综述。

1.061 由石油制造芳香烃 (Whalley, H.K., Coke and Gas, 1954, 16, №.184, 363—368., 372)(英文)

给出烃类芳烃化的主要反应及由石油馏份制备芳香烃及其精制所应用的工业过程的综述。

1.062 借助于 SO_2 使环烷催化脱氢 (Danforth, J.D., Bondar, M.J., Ind. Eng. Chem., 1954, 46, №.8, 1701—1708)(英文)

由于环烷脱氢为吸热反应, 在过程进行时必需补充大量的热。提出了把脱氢反应和由放出的氢气与 SO_2 作用生成 H_2S 及 H_2O 的放热反应相结合以补充热量的方法。 SO_2 和环烷在500°不起反应, 而在硅酸铝催化剂存在下则进行反应, 但催化剂迅速中毒并丧失活性。应用活性炭则不中毒, 反应顺利进行。文章给出应用活性炭在 SO_2 存在下环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、十氢萘以及甲基环己烷和环己烷的混合物的脱氢试验结果。试验在常压下在石墨炉中进行。当环烷对 SO_2 的分子比为3—5时, 可保证 SO_2 完全转化成 H_2S 。研究甲基环己烷脱氢的温度影响后指出, 在420°产品中含有19%甲苯及少量 SO_2 , 产品有颜色。460及499°的脱氢产品不含 SO_2 , 而甲苯含量各为19.2及22.4%。乙基环己烷在490°脱氢得到27.4%乙苯, 而十氢萘在490°脱氢得到32.5%萘, 若无 SO_2 则十氢萘脱氢只得到4.5%萘。把 SO_2 改为 CO_2 则不进行脱氢反应。在 SO_2 存在下的环烷脱氢反应是有选择性的。在493°在0.4分子 SO_2 存在下把22.2%正己烷及77.8%甲基环己烷混合物通过活性炭得到的催化产品含22.5%甲苯、21.4%正己烷及56.1%甲基环己烷。对于参加反应的 SO_2 来讲甲苯的收率为85%, 而对甲基环己烷则为28.5%。

1.063 芳烃汽油的生产 (Shepardson, R.M., 加拿大专利 499,930 1954, 2,9)(英文)

用高温高速裂化方法生产高含量芳烃的航空汽油组份的方法特点是: 催化临氢重整含芳烃75—85%(体积)的120—205°C馏份, 在650—870°C下加热10秒到十分之几秒。由于高温需要较短接触时间使非芳烃转化为烯烃和双烯烃, 而高沸点芳烃转化为低沸点芳烃。高温裂化反应生成物经过瞬时冷却。然后从裂化产品中抽出非芳烃组份, 并分离出沸点相当于航空汽油而含有大量芳烃的馏份。这馏份的沸程为75—170°C, 含芳烃 $> 95\%$ 。本文给出了过程的原理流程。

1.064 從粗汽油的臨氫重整制取較多的芳香烴 (Hemminger, C.E., Taff, W.O., 美國專利 2697684, 1954.12.21)(英文)

為了從臨氫重整粗汽油中獲得更高產率的苯和甲苯, 未轉化的非芳香烴或 C_{9+} 芳香烴再循環回去反應。循環的 C_{9+} 芳香烴在較高溫度下, 例如 650° , 代替以前的 480° , 在另外的反應器或第一反應器的底部進行反應。循環的 C_{9+} 芳香烴是在重整產品蒸餾時塔底或塔底側綫獲得的。用作循環原料的未芳烴化的烴類(相當苯、甲苯的沸程)是從重整蒸餾產品中分離芳烴的溶劑抽提中獲得的。

1.065 石油工業的芳烴化過程。制取純芳香烴 (Rivas-Capdevila, N., *Combustibles*, 1954, 14, A6, 75—76, 235—248)(西班牙文)

評論性文章, 80篇參考文獻。

1.066 烴類催化重整的進展 (Morton, F., *Chem. Age*, 1953, 63, A6, 17-18, 71—78)(英文)

由劣質粗汽油(沸點 $93-218^{\circ}$)生產高辛烷值汽油或芳香烴的重整方法根據催化劑的性質及過程的某些特點有所不同, 但一般總具有下列諸反應: 環烷烴脫氫生成芳香烴(預先使烴基環戊烷异构成環己烷), 正烷烴的環化及脫氫, 脫硫(把有機硫化化合物轉化成 H_2S)。循環第一個反應放出的氫氣使催化劑的活性得以保持并抑制副反應。鉑重整使用的催化劑含有 0.1—1.0% 鉑或鉑担載在 Al_2O_3 上, 担体用鹵化物或其混合物(鹵酸鹽)處理。過程的反應溫度為 $232-425^{\circ}$, 由辛烷值為 25—56 的原料可得到 90.5—94.1% 的辛烷值為 80.6—85.0(研究法不加鉛)的發動機燃料。發現烴基苯裂解生成苯及烷烴的副反應。“Atlantic”過程基於同時採用加氫催化劑 Ni、Co、Pt 和大表面积的硅酸鋁。“Atlantic”過程的催化劑沒有引起烴基苯的裂解。臨氫重整過程在固定的酸性金屬氧化物催化劑上進行。過程向環己烷的脫氫、烴基環戊烷的脫氫异构化及正烷的异构化的方向進行。近來在工業規模實現了懸浮催化劑床層的重整過程(流體化臨氫重整及 Thermoform 式催化重整 T.C.R.), 這種過程不需要把原料預先加熱。

1.067 芳烴生產 (Oblad, A.B., Mills, G. A., 美國專利 2,639,909 1953.4.28)(英文)

專利的方法是將含有 C_7 環烷的里格羅因餾份轉化為甲苯, 同時亦生成其他芳烴(苯, 二甲苯)。方法的特点是: 將里格羅因蒸餾分離出一相應于甲苯沸點 $\pm 5.6^{\circ}C$ 的窄餾份, 余剩的里格羅因在脫氫條

件下進行重整, 使得甲基環己烷變成芳烴, 將重整生成油蒸餾, 分離出含甲苯的窄餾份。

1.068 烷烴的催化芳烴化(芳烴航空汽油的半工業生產一文的附錄) (Guillemin, A., *Proc. 3rd. World Petroleum Congr., Hague*, 1951, Sect. IV, 244—53)

介紹了 French Petroleum Institute 應用的試驗裝置。比較了實驗室和小型工廠(原料速率 5—10 升/時)實驗的結果。并討論了精制芳香烴產品的气相滲濾過程。

1.069 由石油餾出物制取芳香烴 (Layng, E. T., 美國專利 2,545,153, 1951.3.13.)(英文)

含大量非芳香烴的粗汽油在氫壓及高溫下并在芳烴化催化劑的作用下可生成芳香烴。敘述了得到高產率的单体芳香烴(例如甲苯)的方法。

1.070 轉化礦物油中的液體烴為芳香烴和含烯烴體 (Petrocarbon, Ltd., 英國專利 650485, 1951.2.28)(英文)

非吸收性的陶瓷填充物應用到烴類芳烴化的反應器可以改進再生時的抗分裂性。舉有一個例子說明。

1.071 烴類的芳烴化 (Komarewsky, V.I., *Chimie & Industrie*, 1951, 66, 480—7)(法文)
綜述性文章, 附有 27 篇文獻。

1.072 芳烴化催化劑 (一, *Rev. Inst. franc. Petrole*, 1950, 5, 358—362)(法文)

法國石油研究所對下述問題組織了討論: (1) 對芳烴化催化劑 Al_2O_3 載体的制備、活性以及物理性質的考察; (2) 催化劑的制備、組成以及物理性質的考察; (3) 環化反應包括感應期、反應效率、焦的形成和反應動力學; (4) 在低於裂化溫度條件下的正十一烷的非芳烴化 (nonaromatization), 對這些領域進一步的研究工作亦有述說。

1.073 礦物油餾出物的芳烴化 (Rabo', G., *Magyar. Kém. Lapja*, 1950, 5, 8—12)(匈牙利文)

討論芳烴化的各種工業方法, 包括催化劑的合適性和有效性。

1.074 烴類轉化過程應用的催化劑 (Layng, E.T., 美國專利 2,487,563, 1949.11.8.)(英文)

在高溫條件下利用合成的催化劑可改善烴類轉化過程, 例如加氫、脫氫、重整、芳烴化及環化等。這個催化劑是由 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 及周

期表Ⅳ, V及Ⅵ族左边的金属氧化物(除去氧化鈦)所组成的混合物。

1.075 芳香烃 (Johnson, P.H., Parker, R.R., 美国专利, 2,439,934, 1948.4.20.)

高石蜡烃原料通过交替热裂化及催化转化的反应区域可部分转化成芳香烃。在热裂化区域生成的烯烃在催化转化区域变成芳香烃。若反应器设计合适(有图说明), 则可能利用烯烃变成芳烃反应所放出的热量来维持烷烃变成烯烃(吸热反应)时的合宜的温度。引入惰性稀释剂过热蒸汽可更进一步地控制温度及接触时间。使用普通的催化剂。有一个例子, 净生成芳烃约可达11%。

1.076 从石油中制取芳烃 (Steiner, H., J. Inst. Petroleum 1947, 33, 410—35) (英文)

除了用抽提的方法将已经形成的芳烃抽出来取得芳烃外, 有二个方法可以从石油中制取芳烃, 那就是临氢重整或是催化重整以及在高温时, 催化剂作用下的重油裂化。烷烃或是环烷转化成烯烃或环烯所需的平衡温度比转化成相应的芳烃所需的温度高 400—500°C。苯核的共振降低了以上转化的需要能量。抗硫的金属氧化物催化剂目前对于脱氢、环化、异构化是有利的。当六元环脱氢时, 芳烃是一步生成; 少量的环烯和环二烯在产品中经常可以找到。对于烷烃来说无论是直链的或是有支链的只要在直链上至少有五个碳原子存在, 就可以转化成相应的芳烃。在脱氢和环化反应同时, 异构化反应亦在进行。有二类碳氢化合物可以进行异构环化, (1)六个或更多碳的烷烃而在直链上有4个碳原子 (2)至少为六个碳原子的烷基环戊烷。环化所需的温度比异构反应高出 80°C。临氢重整的方法为战争期间制取甲苯的主要方法。反应过程放出的大量氢气这可延长催化剂的寿命。甲基环己烷是这个过程的理想原料。在高温芳构化时, 很可能是二烯与烯烃形成环烯, 在催化剂存在下, 它们进行脱氢成芳烃。环烷烃在裂化时亦会产生芳烃。不超过300—350°C的任何馏份都可以采用作为进料油。石蜡基煤油比环烷基汽油所生产的烃基苯多, 而苯及甲苯的生成量却少于后者。高温裂化液体产品中包含了少量的主要是由环戊二烯、异戊烯、环戊烯和戊烯所组成的第一个馏份, 纯度通常为 92—95% 的苯馏份, 纯度为95—98%的甲苯馏份, 含有20%乙烯苯的二甲苯馏份, 烃基苯馏份, 以及萘, 烃基萘, 蒽, 蒽和蒽青馏份。

1.077 碳氢化合物同时加氢和脱氢 (Barron, J.M., 美国专利 2,416,894, 1947.5.4) (英文)

叙述直馏粗汽油的脱氢和裂化粗汽油加氢同时在一个反应段中进行的流程, 发现在普通反应段中, 加氢脱氢催化剂的混合物将促进直馏和裂化粗汽油的混合物中每一原料进行反应。在 425—470°C 反应时直馏粗汽油中的含氢芳烃进行脱氢, 而裂化粗汽油中的烯烃进行加氢, 而没有发生显著的裂化。在这样的条件下这二个反应进行时没有或很少碳沉积。粗汽油可预先混合再通过催化剂柱, 或者直馏粗汽油向下通过装着催化剂床层的容器, 而裂化粗汽油通过普通的多支管线加到几个催化剂层的每一层中去。催化剂的温度是很易控制的, 因为裂化粗汽油加氢时所产生的热可以和直馏粗汽油脱氢时所需的热相抵销。这种粗汽油的混合物的溴价是35, 而处理后为1。芳烃含量由8.9增加到85.4, 原料油的辛烷值 AFD-1C 加4毫升的四乙铅后是85, 而处理后之产品是87.3。

1.078 马达燃料的芳构化 (Киселюшников, М.А., Чижеевский, Н.П., Агроклин, А.А., 苏联发明 66,862, 1946.8.31) (俄文)

烃类在进入异构化反应炉前, 先进行热处理, 例如, 在560—600°C于气相裂化。

1.079 裂化粗汽油的加工 (Anderson, J.A., 美国专利 2,405,935, 1946.8.20) (英文)

将94—150°C的裂化汽油馏份在如下的条件下再次热裂解, 使非环状烃比芳烃及环烷烃更易于裂化。从产品中分离94—150°C馏分并进行临氢重整, 及蒸馏取得富于芳烃的馏份。

1.080 消耗氢气的芳烃化过程 (Burk, R.E., Hughes, E.C., 美国专利, 2,405,184, 1946, 8.6) (英文)

非芳香烃在 455—590°C 催化转化成芳香烃, 采用的氢气分压在 20.4 气压以下, (调节到使在反应过程中消耗氢气), 生成的甲烷由产品中分离出来, 并且同水蒸汽一起催化分解成氢气, 以用于芳烃化过程。

1.081 芳香烃 (Meier, H.H., 美国专利, 2,400,363, 1946.5.14) (英文)

裂化汽油中由于高含量的烯烃, 使得重整过程时引起在催化剂上沉积焦炭量增加, 因此不适宜作为制取甲苯、二甲苯的原料油。适宜的原料油量将裂化汽油与直馏汽油混合, 在50塔片和1.6—1.7:1的回流比的分馏塔中, 分馏出的 94—116° 或 94—

132° 馏份。这种馏份的选择是根据所要生成的芳烃而决定，终点切到132°时该原料油馏份中不包含原有的二甲苯，但可以重整得到纯度很高的二甲苯和乙基苯。低于94°的环烷如果切在进料油馏份中，重整条件下可以得到芳烃，但是他们的缺点是引起大量的焦炭沉积在催化剂上。裂化汽油与直馏汽油的最好比例为20%与80%。由于烯烃加氢是放热反应，补充了环烷脱氢所需要的热量，因此原料油中烯烃的存在可以减少重整过程中中间加热炉的再加热量。掺有裂化汽油的直馏汽油作为原料所得到的甲苯收率比纯直馏汽油为大，同时所得到的芳烃也比从含在油中的甲基环己烷和乙基环戊烷转化而得到的芳烃为多。环烷和烯烃的比例不要太多，但不能小于1:1。

1.082 化学过程的实现及其设备 (Weizmann, C., Bergmann, E., Steiner, H., Charlton, H. E. 英国专利575,383, 1946.2.15) (英文)

完全或主要是非芳烃的烃类化合物以蒸汽状态通过金属加氢及脱氢催化剂在500—750°，常压和空速为0.1—0.5条件下转化成芳香烃产物，分析这个反应需要的热量，并依此设计反应设备。反应设备包括：(a) 加热段，原料在加热段变成蒸汽并加热到略低于裂化时的温度，(b) 第一反应段，包含一个反应室，这个反应室只占总反应空间的一小部分，室内装入上述催化剂，尺寸大小应足以供应吸热的裂化反应所需的大量热量，(c) 第二反应段，包含一个反应室，占总反应空间的大部分同时具有小的表面积对体积比，在这个反应器中发生不吸热不放热的再合成反应。

1.083 芳香烃 (Standard Oil Development Co., 英国专利 577,282, 1946.5.13) (英文)

除了由含环烷量多的原料以外，由任何来源的烃类化合物全可得到高产率的几乎纯的苯及甲苯类型的芳香烃，原料烃类沸点为66—290°，原料在氢气及脱氢催化剂存在下在290°以上的温度经受热处理。把液体产品精密分馏得到三个馏份，一个馏份的沸程在所要的芳香烃范围内，另外二个，一个高于芳香烃馏份，而另一个低于芳香烃馏份，循环后面二个馏份进行催化处理；利用对于芳香烃有选择能力的溶剂和提芳香烃馏份，便生成第一提余相及第

一抽提相，分离这两相，把第一抽提相和大量含烷烃的烃类化合物进行逆流抽提，烷烃的含量要足以把第一抽提相分离成第二提余相及第二抽提相，把第二抽提相的溶剂和烷烃分出，剩下的化合物进行酸处理，然后分馏得到实际上纯的芳香烃。

1.084 石油炼制工业重要的加氢-脱氢及芳烃化催化剂 (Foster, A. L., *Oil Gas J*, 1945, 44, A6.23, 109—113, 131—4) (英文)

文献总结说明其中所介绍的大多数催化剂为周期表第3、4、6及7族的金属氧化物及盐类。氧化铬是最广泛应用的一个。活性物质担在比较不活泼的担体上。参考文献122篇。

1.085 甲苯 (Shell Development Co. 英国专利 570,651, 1945.7.17) (英文)

由环烷馏出物生产甲苯要首先把环烷馏出物分馏，得到一个实际上含有所有的二甲基环戊烷和甲基环己烷的低沸点馏份及一个实际上含有全部甲苯的馏份。低沸点馏份经过异构化处理以增加甲基环己烷含量，分馏异构化生成物，分出低沸点的二甲基环戊烷及高沸点的甲基环己烷，二甲基环戊烷进行第二次异构化处理，分馏第二次异构化处理的产物，分出低沸点的二甲基环戊烷馏份和高沸点的甲基环己烷，把由两次异构化处理所得高沸点的甲基环己烷进行催化芳烃化处理，由生成物中分出芳香烃。

1.086 环烷烃转化为芳烃 (Standard Oil development Co., 英国专利 565,875, 1944.12.1) (英文)

含有相当量环烷的沸点为138—177°的溶剂油馏份预先蒸馏分出沸程不大于22°的馏份，最好是5.5—21°的溶剂油馏份。这样得到的各汽油馏份在氢气下分别进行催化重整以转化环烷为芳烃。将产品蒸馏分离出含大量未转化的原料部分和芳烃部分。烷基环己烷因此转化成为烷基苯，它具有良好的溶剂性质和高辛烷值。

* * *

煤焦油芳烃化见2. 自煤焦油中制取类

页岩油芳烃化见3. 自页岩油制取类

合成油芳烃化见3. 自一氧化碳加氢过程制取类

(二) 铬催化剂

1.087 烷烃在固定床和移动床催化剂上于SO₂存在下的芳构化 (Toplitz, M., Reed, R., Mai-

oney, J. O., *Riv. Combust.*, 1957, 11, A64, 231—244) (意大利文)

在 SO_2 参加下正构烷烃和正构烯烃在催化剂， $\text{Cr}_2\text{O}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (I), Al_2O_3 , $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, 活性炭等上放热地进行芳构化，得到高收率的芳烃。在催化剂(I)， $500-515^\circ\text{C}$ ，空速 $0.75-1.03$ 下， SO_2 与原料碳氢化合物分子比为 $0.70-1.25:1$ 时芳烃收率，从 C_6 原料得到26.5， $\text{C}_6^=$ —1得到38.2， $\text{C}_7^=$ —2得到45.0% (体积)。

1.088 路催化剂的组成对于庚烷芳构化反应的影响(郭熒賢, 潘华山, 燃料学报 1956, 1, 461, 23—30) (中文)

1.089 研究环戊烷烃类对于石油馏份在路铝催化剂上芳烃化反应的影响 Цытович, П. Э., Авт.-реф. дисс. канд. хим. н., Ин-т Нефти АН СССР, М., 1956 (俄文)

1.090 烃类在氧化物催化剂存在下的转化。Ⅳ. 烷烃和芳香烃二元混合物在路催化剂上的芳烃化 (Усов, Ю. Н., Сидорова, Н. В., Жур. Общей Хим., 1955, 25, 1702—4) (俄文)

研究了在 490° 下的不同比例已烷和苯混合物的芳烃化，庚烷-甲苯系统和异辛烷-邻位二甲苯系统芳烃化的研究分别在 475° 和 500° 下进行，进料空速都是 0.5 。图表表示的结果说明，随着原料中烷烃含量的降低，新生成的芳香烃的量减少，但收率是增加的。对于后面二个系统，新生成的烯烃的量和原料中烷烃的含量成比例，但其收率不变。对于已烷-苯混合物，新生成的烯烃的量和产率都随原料中烷烃含量的降低而降低。

1.091 芳香烃 (Standard Oil Development Co., 英国专利722824, 1955.2. 2) (英文)

主要采用不含水分的、不超过4碳的烷烃作为稀释剂，可以从烷烃和环烷烃制取芳烃浓缩物而焦炭生成极少。原料是含有至少6个碳的烷烃和在环上至少有6个碳的环烷的液体烃类。同时对每分子原料采用 $0.2-20$ 分子的稀释剂。稀释剂离开反应器时已是富含氢的烃类气体。以纯已烷作为原料，在含 Cr_2O_3 15、 Al_2O_3 80以及助催化剂 SiO_2 5、 K_2O 1.1和 Ce_2O_3 0.9份的铝胶催化剂上进行芳烃化时，当用 CH_4 代替氢作为稀释剂，则可以采用较高的进料速度。焦炭的生成并不比用氢作稀释剂在空速为 $\frac{1}{3}$ 时更多些。比较了采用 CH_4 稀释剂和不用稀释剂，在一定的进料速度时，前者焦炭生成大大降低而不影响产率。这种过程也可用来生产比原料芳烃含量较多和辛烷值较高的轻汽油馏份。

1.092 煤油的催化脱氢转化 (Николеску, И.

В., Попеску, А., Хим. ж. Акад. РНР, 1954, 3, 107—108) (俄文)

为了把催化裂化及其产品的芳烃化过程联合起来，研究了下列催化剂对于煤油的影响：(1) $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ，含有11.5及25% Al_2O_3 ；(2) $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，含有10.5% Cr_2O_3 ；(3) $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ，当 Cr_2O_3 含量10.5%时，含有1、5、20及70% SiO_2 ；(4) Cr_2O_3 —白土，含5% Cr_2O_3 。在 $480-530^\circ$ 及空间速度 $0.3-0.85$ 的条件下进行试验。试验结果说明，含11.5% Al_2O_3 的第一类催化剂在最合适的条件下(515° 及空间速度 0.5)生成30%汽油及35%芳香烃，增加催化剂中 Al_2O_3 的浓度，则汽油收率及其中芳香烃含量降低。第二类催化剂生成少量汽油(19.4—23.5%)，含芳香烃50—54%及大量气体。第三类催化剂 SiO_2 的最合适的含量为20%，在 520° 及空间速度 0.7 的条件下用这个催化剂得到28%汽油，含有62%芳香烃及14%烯烃。在最合适的条件下(520° 及空间速度 0.5)第四类催化剂单程可得30%汽油，若循环则可得42%汽油，汽油含芳香烃61%、烯烃8%。每个周期的时间及再生时间(包括用 H_2 还原催化剂)为2小时，催化剂上碳沉积量为4.7%，催化剂再生后保持原来的活性。液体产品收率为81—82%，生成气体含不饱和烃22%。分析结果证明，芳烃中以二甲苯及乙苯为主，也含有三甲苯及甲、乙苯。甲苯收率为9—10%。讨论了过程中发生的主要化学反应，发现主要的芳香烃是由烷基六碳环烷转化而生成的。由煤油或索拉油制备芳烃化的汽油的过程是催化裂化及芳烃化的混合过程，作者建议称为催化脱氢转化。

1.093 Казахстан 石油馏份在氧化物催化剂上芳构化，报导 1 (Буваткина, Л. А., Соколовский, Л. В., Волкова, Л. И., Уч. зап. Казахск. Ун-та, 1954, 16, 50—57) (俄文)

研究了 Kazakhstan 石油馏份在混合氧化物催化剂上的芳构化。指出，所采用的三种催化剂 Cr_2O_3 (I), $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加了 CeO_2 , K_2O (II), 和 V_2O_5 , Al_2O_3 (III)，对于 $145-215^\circ\text{C}$ 和 $110-230^\circ\text{C}$ 馏份的芳构化，以II的活性最高。证明，当 $145-215^\circ$ 馏份在催化剂I于 470°C 芳构化时，随着空速从 0.739 降到 0.159 ，生成物中的芳烃数量从20%升到39%。升高芳构化温度到 550°C ，使可磺化油收率增加到43%。当 $110-230^\circ\text{C}$ 馏份在II上，在 530° 进行芳构化时，随着液体空速从 0.106 增到

0.353, 可磺化油收率增加到54.2%。催化剂的处理量为153克/升催化剂/小时。同样的馏份在Ⅲ上芳构化, 空速从0.6降到0.18, 可磺化油收率提高到49%。

1.094 T.C.R. 重整过程(—, *Petrol. Congr.*, 1954, 26, A24, C—34—C35)(英文)

叙述了提供低辛烷值汽油加工为高辛烷值汽油(98—100)的T.C.R. (Thermoform Catalytic Reforming)过程。T.C.R.可以制备芳烃。提出了T.C.R.的操作流程。操作进行的条件为: 温度538°C, 压力12.3大气压, 空速0.7, 循环气和油的分子比为6:1。装置的生产率为每昼夜3160立方米, 催化剂在反应器内移动的速度为5—50吨/时。催化剂在427—538°C再生。所应用的人造铝-铝球形催化剂具有下列特点: 当每升汽油添加0.7毫升四乙铝后能够增加原料的辛烷值到研究法100或更高; 在低的氢分压下操作; 容易再生、脱硫。正在建立二台生产率为每昼夜3000立方米的T.C.R.装置。

1.095 烃类脱氢及芳烃化过程 Rottig, W., 西德专利 917,026, 1954, 8, 23. (德文)

在400—600°进行烃类的芳烃化及脱氢过程。催化剂为 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的混合物并含有少量碱及1—3%左右的锰的氧化物(比例如下: Al_2O_3 80%(重), Cr_2O_3 20%(重), 每一百克分子这种混合物加入2—7克原子K和(或)Na, 和(或)少量碱金属)。

1.096 氯化物催化剂存在下的烃类转化, 在铝和钼催化剂上2,2,4-三甲基戊烷的芳烃化(Оболонцов, Р. Д., Усов, Ю. П., Музовский, В. В., *Сб. статей общ. хим.*, 1953, 2, 1483—92)(俄文)

研究了在常压、510°或550°温度和空速0.5或0.7的条件下, 2,2,4-三甲基戊烷在铝和钼氧化物催化剂上的芳烃化。在这样的条件下, 芳烃化是有选择性的, 在铝催化剂上生成对位二甲苯, 而在钼催化剂上生成间位二甲苯, 产率各为18和8%。反应的主要产物是各种丁烯和焦炭, 达反应了的原料的68—70%。得自钼催化剂的产品含有约70%芳香烃如甲苯和苯, 它们是由脱甲基产品的芳烃化所生成的。认为起始的产品是: 环辛烷、异丁烷、异丁烯、辛烯和庚烯, 然后进行脱氢反应, 也指出了反应中间物环丙烷的存在。

1.097 烃类芳烃化的混合催化剂 (Rottig, W., 西德专利894,596, 1953. 10. 26.)(德文)

所提出的催化剂由 Al_2O_3 及其他金属的氧化物

所组成, 例如氧化铬。用 CO_2 在50°C由铝酸钾溶液中沉出 Al_2O_3 , 然后用水洗到洗涤水的pH值不变(等于8.3—8.5)为止, 并进行烧灼。

1.038 烃类的脱氢和芳烃化(Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges. 西德专利 855705, 1952, 11, 17)(德文)

改进了在含有铬化合物和碱金属的氧化铝催化剂存在下的烃类脱氢或芳烃化过程。当应用这种氧化铝催化剂时大大减少了不希望有的碳沉积。这种催化剂是从可胶溶的(Peptizable) $Al(OH)_3$ 制备的, 含有少量(0.1—10分子%)的不挥发无机酸(H_3PO_4 , $B(OH)_3$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , 或Mo, W, U, V, Sn或Pb的酸), 最好是1—5分子%(对除活化剂以外的 Al_2O_3)。69.5份(重量)含水30—5%的可胶溶的氧化铝(得自按照瑞士专利 185935 方法在pH 7—8用 HNO_3 沉淀铝酸钠溶液)经干燥、磨细, 并和154.1份同一种类的氧化铝(曾在500°煅烧几个小时, 含水量降到10%)用1.8份硝酸和足够的水调成均匀浆状物质(I)。I和2.8份新沉淀的磷酸铝揉和在一块, 这种混合物在105°下仔细地干燥, 在500°下煅烧, 磨细, 用 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 的溶液浸渍, 再在500°下煅烧。得到的催化剂(II)的组成为 Al_2O_3 86.8, Cr_2O_3 7.5, K_2O 3.8 和 P_2O_5 1.9分子%。正丁烷在545°和25升/小时/50毫升II的空速下通过II, 得到含有25.7%丁烯的气体产品37.8%(7小时反应的平均产率)和1.7%的碳沉积(对没有反应的丁烷)。用不含 $Al_2(PO_4)_3$ 的催化剂使气体脱氢产品中的平均丁烯含量降到18.3%, 而产品总收率降到24.9%, 同时碳沉积增加到4.8%。

1.099 用智利石油的石蜡馏份芳烃化制得苯及甲苯 (Schleicher, J., Chacón, E., *Bol. soc. chilena quim.* 1951, 3, A21, 19—24.)(西班牙文)

将原油精馏并收集0—120°馏份。其量为原油10%; 含有: 烯烃3.5%, 芳烃13.0%, 环烷25.1%及烷烃58.4%。将其用 H_2SO_4 及 $NaOH$ 洗涤, 除去烯烃及芳烃, 然后精馏。得到五个馏份: (1) <63°(4.4% 体积); (2) 64—89°(31.0%); (3) 90—98°(26.2%); (4) 99—150°(20%); (5) 150°以上残油(18.4%)。64—89°馏份大部分是己烷(I); 90—98°馏份几乎是纯庚烷(III)。装置主要是一连接着250毫升蒸馏瓶的装有催化剂并放在电炉内的石英管。温度借放在石英管及炉壁间的Pt-Pt-Rh热电对来控制的, 同时用另一支热电对

得到石英管內的校正溫度。蒸汽在用水冷却的銅質盤管中冷凝，冷凝物收集在有刻度的試管中。轉化率用苯(II)及甲苯(IV)相對密度的重量來表示。研究的變數是：催化劑組成，五)試驗在500°和空間速度*為1.5升條件下進行；用13%Cr₂O₃時，I變成II的轉化率為69%；用15%Cr₂O₃時，III變成IV的轉化率為65%。這些是用NH₃沉淀適當量的AlCl₃與硫酸鉻而制得的，並在100°干燥和在粘土坩堝灼燒0.5小時。加5%可溶的玻璃作為粘結劑粘結所得的粉末狀產物。用13%Cr₂O₃催化劑，在525°時I變成II的轉化率為70%；用15%Cr₂O₃催化劑，在575°C時III變成IV的轉化率為68%，空間速度均為1.5升。空間速度的影響如下，在525°用13%Cr₂O₃，空間速度為50升/小時，I變成II的轉化率為71%；在575°用15%Cr₂O₃，空間速度1.50—2.05升/小時，III變成IV的轉化率為68%。為了確定環烷存在的作用，樣品在反應前先送到Distex塔精餾除去環烷，則I變成II的轉化率增加0.5%，而III變成IV的轉化率沒有改變。隨着時間增長，含13%Cr₂O₃的催化劑的活性在525°和空間速度為1.5升/時操作7小時之後，I變成II的轉化率降到17%，含15%Cr₂O₃的，催化劑在575°及空間流速1.5升/時，操作8小時後，III變成IV的轉化率下降到21%。在空氣氣流中把催化劑在500°加熱可以恢復到原來的活性。71%(重量)轉化率時，I變成II的收率是78.5%，70%(重量)轉化率時，III變成IV的收率是76%。反應的混合物經過Distex精餾，能回收芳烴98%。對所用的汽油為基礎的收率II是17.9%，IV是14.9%。用表與圖列出了試驗結果。

1.100 烴類轉化應用的催化劑 Fleck, R.N., Nahin, P.G., 美國專利 2,500,146, 1950. 3. 14.)(英文)

一個烴類轉化的催化劑(包括重整、脫硫、脫氫及芳烴化等)包含有1—15%催化物質担在80—95%担體物質上。催化物質是原子序數22—42中的一個重金屬的氧化物，特別是Cr₂O₃或MoO₃。採用的担體是含有Fe₂O₃小於1%，SiO₂小於7.5%，TiO₂小於4.5%，Na₂O小於0.1%(重)的鋁礬土，其水化度控制在1—8%。轉化是在260—650°和—0.95到102表壓的條件下進行的。

*“空間速度”按其前後單位來看，疑為“流量”，或者其單位有誤。

1.101 脂肪族烴類的脫氫環化 (Universal Oil Products Co. 英國專利 639,945, 1950. 7. 12.)(英文)

足夠高的質量速度使C生成減少和芳烴與C的比值增加；例如在6小時內1分子92—207°的粗汽油和8分子氫，在550°和3.5大氣壓下，液體空速為0.5，通過8%Cr₂O₃—92%Al₂O₃催化劑，質量速度為22毫克粗汽油/平方厘米/秒，可得到46%芳烴和0.54%的C(85克芳烴/克C)。

1.102 石蜡烴餾分芳烴化過程的催化效應 (Guillemin, A., Vincent-Genod, J., J. Chim. phys, 1950, 47, 483—8, 1950)(法文)

曾用石蜡基石油餾份為原料在500°測定了10%Cr₂O₃—90%Al₂O₃及12%MoO₃—88%Al₂O₃催化劑的芳烴化活性。在一些試驗中加入1%V₂O₅或1%KVO₃做助催化劑。固定床及流化床技術全都應用過。MoO₃—Al₂O₃催化劑被證明為比較滿意的。在最佳的操作條件，總液體收率可達70%(重量)，其中芳烴含量為75—85%。具有222平方米/克表面积的德國氧化鋁用做催化劑担體比具有80平方米/克的法國樣品稍稍好一些。

1.103 由阿根廷原油及氣體制備甲苯及苯 (Carrozzi, R.C., Bol. inform. petrol. 1949, 26, A2291, 33)(西班牙文)

用30種催化劑和担體的聯合方式研究從阿根廷原油催化制備甲苯的過程。將四個油田的每一個原油在30塔片的精餾塔切割得到的98—130°餾份和La Plata煉油廠裂化粗汽油的98—103°餾份，作為生產甲苯的原料，但大多數的實驗是用Comodoro Rivadavia原油的96—103°餾份。實驗時將200毫升原料油在540°及44毫升/小時條件下通過裝有133毫升催化劑的18—8Cr—Ni鋼的反應器管。浮石、耐火磚、皂土、煅燒的菱鎂礦及白土作為担體時催化劑沒有活性；礬土和合成的氧化鋁是合適的担體，當用20%鉻的氧化物作催化劑時，後者的收率比前者約多一倍。減少合成氧化鋁中的含鐵量由3.28%降到0.07%時產率顯著地增加。最有效的催化劑是含有20%氧化鉻担在合成的氧化鋁上。添加Co及K氧化物到其中僅僅稍稍好些。添加Mo, V和W的氧化物到氧化鋁—氧化鉻中沒有效果。一次通過時能得到38.9%(體積)甲苯收率，當低沸點組份循環時得到總產率為44.5%。用合成的氧化鋁—氧化鉻催化劑，使用原油的68—70°(C₆H₁₄)餾份生產苯的實驗得到最高的收率是6%。用生產甲苯