

烃类催化异构化

Ал.А.彼得罗夫

科学出版社

烴类催化異构化

Ал. А. 彼得罗夫 著

林 励 吾 等 譯
张 馥 良

林 均 勇 校

科·学·出·版·社

1 9 6 3

Ал. А. ПЕТРОВ
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Академия Наук СССР
Москва 1960

內 容 簡 介

烴类的催化异构化是国际新兴的石油加工工业方法,用了此法,可从高凝固点煤油馏分来制取高品质的噴气燃料及改进汽油的抗爆性,还可提供有机合成工业的原料。

书中着重介紹 C_6-C_{16} 烴类在酸性及多重性催化剂上的催化反应机理,詳尽地从热力学观点进行了討論,对于在工业上的应用也很重視。

烴 类 催 化 异 构 化

Ал. А. 彼得罗夫 著

林 勵 吾 等 譯
張 馥 良

林 均 勇 校

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 4 月第 一 版

书号: 2710 字数: 150,000

1963 年 4 月第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 0001—1,600

印张: 5 13/16

定价: 1 00 元

序

現代石油煉制工業的特征是日益增多地應用各種催化過程。

目前，在蘇聯正廣泛地採用與石油煉制有關的各種催化方法。正如 1959—1965 年國民經濟發展的控制數字中規定，催化重整的能力要增加到 16—18 倍，並指出應進一步發展用硅酸鋁的催化裂化過程。

在國外各國的實踐中，對石油烴類的催化亦得到很大的注意。例如，美國三分之二的現代石油產品，是利用各種催化反應得到的。

石油工業中採用的各種催化過程中，以碳氫化合物分子碳骨架異構化起主要作用的過程（催化裂化，催化重整）發展得最為迅速。然而，如果說象在氯化鋁、硫酸等作用下烴類異構轉化的特性，已在伊哥勞弗(Egloff)、胡勒(Hulla)和科馬列夫斯基(Komarewsky)的著名專著以及一系列近時綜述中有了報導介紹的話，那么在現代多相催化過程中進行的烴類反應歷程問題，即在硅酸鋁和多效催化劑上進行的化學反應問題，報導介紹的還極為不足。

出版本專著的目的便是填補這一空白。編寫過程中，因為現有的資料甚是多，作者僅能力求全面地把烴類異構轉化方面的某些問題反映出來。

書中主要論述多相催化條件下的烴類異構化反應。

本書中的材料以作者十年來在蘇聯科學院石油研究所做的實驗研究工作為基礎。編寫過程中，作者力求採用各種單個烴類轉化舉例說明的方法，闡述反應機理、烴類反應性能的动力學和熱力學變數等理論問題，並同時介紹一些主要的實驗材料。

目 录

序.....	v
緒論.....	1

第一部分 不飽和烴类的异构轉化

第一章 C_6-C_8 組分的烯烴的异构轉化、反应的机理.....	6
第二章 环烯烴的异构轉化.....	44
第三章 $C_{12}-C_{16}$ 不飽和烴組分的异构轉化	56
結 語.....	73

第二部分 飽和烴类的异构轉化

第四章 C_6-C_8 組分的烷烴的异构轉化	75
第五章 环烷烴的异构轉化.....	119
第六章 $C_{12}-C_{16}$ 烷烴的异构轉化	137
第七章 多重性催化剂工业应用的若干問題.....	148
結 語.....	178

緒 論

远在上世紀七十一八十年代,在 A. M. 布特列罗夫(Бутлеров)的卓越发现——同分异构现象之后不久,异构化反应,即烴类分子結構的变化反应就已发现了。誠然,在这些早期的工作中,异构化反应还没有作为一个独立反应提出,而是作为伴随醇类脱水而生成的一种现象。

但是不久后,Н. М. 基日涅尔(Кижнер)在用碘氢酸使苯加氢时发现了有甲基环戊烷生成,因而証明了烴类分子本身碳骨架有直接变化的可能。

廿世紀初叶,发表了不少关于烴类异构轉化的工作,大多属于重鍵的移动。属于这类的有 A. E. 法沃尔斯基(Фаворский)的乙炔和丙二烯烴类异构化的工作,以及 B. H. 伊巴契也夫(Ипатъев)的烯烴异构化的工作。

后来在烴类异构轉化的研究方面出現了一段相当“靜寂”的时期,据我們看,其原因并非是对这个有机化学中非常重要的反应失去了兴趣,而是因为异构化产品研究方面困难甚大(分析方面的困难)。

烴类单体合成和性质的研究方面的成就、烴类混合物研究新方法的制定、以及对高辛烷值燃料的日益增长的要求,就必然会給更为詳尽地研究烴类的异构轉化提供有利的前提条件。事实上亦确是如此,自本世紀三十年代中期开始,世界各国均对烴类的异构轉化进行了广泛的研究。

这~时期主要的注意力放在最易异构化的不飽和烴类,部分地也涉及到了最終产品化学分析(氧化)的可能性。而且已經不是用某些烴类进行异构化,而是用各种結構的整个烴类进行异构化。

具备了评价某种结构类型反应性能的动力学和热力学变数的可能性。这时的工作中,以惠特莫尔(Whitmore)的工作最为引人注意,他既做了炔类脱水时烯炔碳骨架改变的工作,也做了炔类的直接异构化的工作;A. B. 弗劳斯特(Фрост)的工作最先用正丁烯异构成异丁烯的例子证明了正构炔类可直接变为支链炔,A. Д. 彼得罗夫(Петров)做了正己烯,正庚烯及正辛烯碳骨架的异构化的工作。

四十年代初期,在用金属硅酸铝催化剂的催化裂化和催化重整的过程中,工业上应用了不饱和炔类的异构化反应。从这时起,异构化反应在石油炼制工业应用的催化反应中占着主导地位。

研究不饱和炔类的异构转化同时,也进行了饱和的烷炔及环烷炔的异构化工作。但是,由于过去这方面采用的催化剂具有严重的缺点,通常采用卤素的铝盐为催化剂。但是工业上广泛应用这一反应长时间受到了阻碍。然而,就是应用这样的催化剂也还成功地实现了许多个别炔的异构化反应。这方面的工作中,应首推H. Д. 泽林斯基(Зелинский)与其共同工作者及格利雅(Grignard)的环烷炔异构化工作,以及艾弗林格(Evering)和万-耶伊克(Van-Eijk)的烷炔异构化工作。

有可能大力研究饱和炔类的异构转化还仅是最近五一七年的事,这是由于已经建立了一些新的催化过程,这些过程是在氩压下和有含第八族金属的所谓多重性(双重性的)催化剂的存在下进行的。这些过程的工业利用(铂重整,催化(Cat)重整,胡得利(Houdry)重整等)已大规模地实现了,并常常早于相应的科学研究工作。在氩压下对各过程的科学基础建立方面有着很大作用的工作有:汉捷尔(Haensel),西雅彼特(Ciapetta),Г. Н. 马斯良斯基(Маслянский),Н. И. 舒依金(Шуйкин)与其共同工作者的工作,以及很多其他研究者的工作。

至1958底,美国催化重整装置的生产率已达年产7000万吨。各国都在大力建设催化重整的工厂,可以说目前重整装置的能力要远远超过这一数字。如果再加上催化裂化所得的年产3亿吨的

石油产品，則很显然目前約有开采来的原油之一半进行了催化加工，其中改变烴类碳骨架的反应占有頗为大的比重。

随着日益迅速增多的馬达数量的要求，初期发展阶段的异构化反应的实际应用，近十五一二十年有了很大的变化，毫无疑問，这种变化将会进一步发展。

最初（三十一四十年代），实际应用上仅为丁烯-辛烯的异构化，这与制取高辛烷值馬达燃料直接相关，尤其与用硅酸鋁催化剂煤油-粗柴油馏分催化裂化的方法有关。

由于这样，有关 C_4-C_8 不饱和烴类裂化生成物异构轉化研究的工作有着很大意义。

現時烴类的异构化反应已被用来解决更为复杂的问题。直馏低凝固点煤油是新型发动机（即噴气机）的燃料。已采用較重的石油馏分作为裂化原料，目的产品不是汽油，而是沸点为 $60-320^\circ$ 的寬馏分。所有这些便給科学和工业提出了新的更为复杂的 $C_{12}-C_{16}$ 的烷烴和烯烴异构化课题，以便取得优质噴气燃料。无疑，解决該问题的关键是选择特殊的、操作性能較温和的催化剂，是以具有良好选择性异构接触剂取代硅酸鋁催化剂。

高分子烴类异构化研究的另一个困难是几乎完全没有相应于异构化生成的烴类结构的合成单体烴。

因为没有关于相应的分析方法的詳細研究，控制甚为易变的氫压下之催化重整过程是不可能的，所以 $C_{12}-C_{16}$ 单体烴的合成工作，尤其是热力学上结构极为稳定的烴之合成，以及制定分析轉化产品的新方法是非常需要的。

对燃料新品种的需求，也不会从日程上除掉制取內燃机气化器用高辛烷值汽油的任务。

氫压下新的重整过程的应用，在美国的实践中，使以直馏里格罗因馏分和低辛烷值汽油为基础制取廉价高辛烷值燃料的问题，获得了迅速的解决。在該方向中，催化重整較之催化裂化过程有着不可比拟的优点。因此在重整条件下研究分子較低的单体烴（ C_6-C_8 ）的反应甚为重要，因为反应机理的知識，各种可能结构形

式的烴類之反應性能各種變數的知識，不僅對汽油-里格羅因縮分催化重整理論基礎的建立有意義，而且對了解分子較高的高分子原料的催化過程的機理也有意義。異構化熱力學可能性的評價，以及實驗驗證和外延法均特別重要，在羅西尼(Rossini)，辟采(Pitzer)和許多其他研究者的著名工作中介紹報導了单体烴類的熱力學數據和分子量較高的高分子烴類的工作。

但是，除了制取必要組成的馬達燃料外，目前烴類的異構化已有着其他甚為重要的實際用途。這便是利用異構轉化反應制取有機合成的半成品。如果說現在異構化反應還只用於制取異丙烷、異戊烷和對二甲苯的話，那麼無疑在將來異構化過程的應用，在質和量方面都將得到更大的擴展。事實上這一反應的採用，可在工業規模情況下取得幾乎所有必要結構形式的烴類。不過現實中的實踐暫時還受着把所需烴類由烴類混合物中分離出來的方法的限制。

自1948年開始，在A. B. 弗勞斯特的倡導下，我們進行了各類、各種結構和各種分子量的单体烴類轉化的異構化機理和規律性的研究。這些研究工作正是本書中的內容基礎。

第一階段的工作是在硅酸鋁存在下對不飽和烴類（烯烴和環烯烴）異構轉化的研究。其中包括研究了酸性催化劑存在下不飽和烴類的異構化機理，研究了各種結構形式烴類反應性能的問題。

也證明了與異構化平行進行的氫重排反應對最終產品組成的影響。

後來，也進行了不飽和烴類異構化反應中活化氧化鋁性質的研究工作，為此也研究了礦物質酸溶液對氧化鋁的活化。在這個催化劑上進行一系列 $C_{12}-C_{16}$ 烴類的異構化反應。

近幾年來，我們注意了氫壓下、各種多重性催化劑存在下飽和单体烴類催化轉化的問題。曾考察了不同分子量的单体烷烴和環烷烴的異構轉化（ C_6-C_{16} ），提出了對飽和烴類異構化機理的看法，並且還闡明了一些實際應用多重性催化劑的問題。

包括大量不同結構的单个烴异构化結果的實驗資料，在本书中分为两部分：第一部分是各种不同催化劑（硅酸鋁和活化氧化鋁）存在下的不飽和烴类的异构轉化；第二部分是氬压下多重性催化劑存在时飽和烴类异构轉化的研究結果。

〔林均勇譯〕

第一部分 不飽和烴类的异构轉化

第一章

C₆—C₈ 組分的燐烴的异构轉化. 反应的机理

鏈狀烯烴和环狀烯烴系的不飽和烴可以进行下列的异构轉化:

- a) 双鍵的轉移,
- b) 碳骨架的改变,
- b) 原子或原子团繞着一个碳原子的轉变 (順-反式的异构化).

上述各种类型的异构轉化現在都是实验上可以实现的, 而且它們都是可逆的. 下面将只研究前两种类型的异构轉化.

很容易进行的第一种类型的异构轉化(双鍵的轉移)的特征是 C-H 鍵的断裂和生成, 而烴类碳骨架的改变則往往涉及 C-C 鍵的断裂和生成.

本书的重点放在涉及 C-C 鍵断裂的多种多样的第二种类型的异构轉化. 这里将包括: 正构烴类轉变为支鏈烴类; 环上碳原子有改变的反应, 三員环烴异构成乙烯类烴的反应等等.

正如已經指出的, 鏈狀烯烴碳骨架直接改变的可能性直到最近, 差不多是同时地在四个不同的实验室里, 在实验上才被証实的. 这里包括惠特莫尔的研究^[1], 其中証实, 当有載于硅胶上的磷酸存在下, 叔-丁基乙烯 (I), 不对称甲基异丙基乙烯 (II) 和四甲基乙烯 (III), 这三个烴之中的任何一个, 在 300° 下进行异构化时, 都是得到相应地含有 5% 的烴 (I)、31% 的烴 (II) 及 61% 的烴 (III) 的平衡混合物. 叔-丁基乙烯及甲基叔丁基乙烯的类似轉化也可在天然硅酸鋁上的接触反应中观察到^[2].

正常結構的烯烴變為支鏈烯烴的轉化(以丁烯為例)在弗勞斯特、Д. М. 魯特科夫斯基 (Рудковский) 及 Е. К. 謝列伯拉科夫 (Серебряков) 等的工作中作了詳細的研究^[3]。他們指出, 在載于耐火磚 (шамот) 上的磷酸存在下, 所生成的丁烯混合物中異丁烯達到 50%, 他們還研究了這一反應的平衡。為弗勞斯特所測定的, 在 265—426° 範圍之間的正丁烯 $\rightleftharpoons$ 異丁烯混合物的反應平衡常數, 直到目前仍然是最準確的。更有, 在考慮到實驗所給出的平衡常數與計算值之間的顯著偏差時, 弗勞斯特指出, 偏差的可能性在於計算值中含有丁烷異構化為異丁烷的熱效應數值, 而這些計算值是被作為丁烯異構化的計算的基礎^[4]。最近羅西尼及其共同工作者^[5]對丁烷及異丁烷的生成熱的測定完全証實了弗勞斯特的推測。

彼得羅夫及其同事的工作^[6,7]曾研究了氯化鋅存在下更高分子量烯烴 (己烯-1, 庚烯-1 及辛烯-1) 的碳骨架的變化。

如果說, 對於雙鍵的轉移, 有時甚至在中性化合物, 例如硅膠或純氧化鋁作很短速的接觸即可發生^[8], 那麼, 對於烴分子碳骨架的改變, 卻需要活性高得多的催化劑。作為一個規律, 這些轉化要在酸的存在下進行, 使用的可以是純粹的酸 (亞硫酸, 磷酸), 也可以是載有這些酸的相應載體 (耐火土, 浮石, 氧化鋁等等)。

與這些催化劑有些相異的是硅酸鋁, 雖然在后者的組成中一般並不含有礦物酸, 但是, 正如下面將要指出的, 它們卻具有很明顯的酸性。硅酸鋁催化劑和基於氧化鋁的催化劑具有很大的科學意義和工業上的應用。雖然同樣的烯烴在活化氧化鋁催化劑上的轉化, 與在硅酸鋁催化劑上的轉化是有些差別的, 然而在某些情況下, 為了敘述這些問題更方便一些, 我們考慮將它們平行地論述以比較它們的性質。關於活化氧化鋁催化劑的本質的問題將在以後涉及在這一類催化劑上的高分子烴類反應的章節中論述。

應該特別注意到在硅酸鋁催化劑存在下不飽和烴類異構轉化的特殊性和複雜性。它使我們一開始就得去搞清楚一系列與這類催化劑的催化活性的本質, 以及在它們上面進行反應的化學機理

有关的問題。

硅酸鋁催化劑催化活性的本質

在 Л. Г. 古爾維奇 (Гурвич) 的關於烯烴聚合的工作中可以找到關於硅酸鋁(天然白土)的催化活性的最初始的資料^[9]。С. В. 列別捷夫 (Лебедев) 及其共同工作者進一步完成了不飽和烴類催化聚合的更廣泛和有趣的研究^[10]。在四十年代,稍晚於催化裂化過程的工業化之後,出現了特別大量的硅酸鋁對各種烴類的催化作用的研究工作。

在硅酸鋁催化劑的領域中,科學研究進展的巨大功勞應屬於弗勞斯特。就在1940年,即硅酸鋁剛開始在工業上應用時,弗勞斯特就在大量的評述性論文中論證了這類催化劑的所有的性能^[11]。往後在他的指導下,在莫斯科大学和蘇聯科學院石油研究所還完成了大量涉及在硅酸鋁存在下各種烴類的反應,和在同樣條件下各種有機化合物(醇類,酸類,酮類,胺類)反應的工作。這些工作不僅在應用硅酸鋁於工業過程的科學根據上起了重大的作用,而且還使得弗勞斯特能夠提出一系列關於白土對石油生成過程影響的有意義的推論。這些工作後來還培養出了數十個有機催化各個領域的科學工作者。

硅酸鋁能對不飽和烴類的下列反應起催化作用:

- 1) 裂化-烷基化,
- 2) 異構化,
- 3) 聚合-解聚,
- 4) 氫的再分配。

但是,在對硅酸鋁存在下的不飽和烴類異構轉化進行研究之前,必須對硅酸鋁催化劑的催化活性的本質作簡單的論述。

正如由名稱所已表明的那樣,任何天然的和合成的硅酸鋁催化劑的基本組成都是氧化硅和氧化鋁。除此之外,在任何一个活性硅酸鋁中都毫無例外地存在着一定量的水,這些水直到700—800°的溫度仍然牢固地保留着。其他金屬的氧化物往往並非必

需的，它們通常或者是白土的天然組成，或者加入合成的催化劑中，以改進其性能。具有催化作用的硅酸鋁催化劑和天然白土的典型組成列於表 1。

表 1 合成硅酸鋁及天然白土的組成(重量%)

催 化 劑	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	H ₂ O
胡得利 (Houdry) 合成類型	75.23	12.11	—	0.45	1.70	2.23	8.05
膨潤土 (бентонит)	68.2	13.59	1.36	0.90	0.41	0.05	16.02
斧石土 (асканит)	52.58	9.18	2.3	0.38	1.09	0.43	17.96

然而，氧化鋁和氧化硅本身都不是裂化的催化劑，更不能催化烴類碳骨架的異構化或者氫的再分配的反應^[12,13]。可是將這兩種組分中之一的極小量(~1%)加到另一個當中去，就劇烈地提高這複合物的催化活性。根據已發表的文獻數據，當 Al₂O₃:SiO₂ 的比例相應地等於 16:84 及 30:70 時，催化劑具有最高的活性^[14]。有趣的是，後一個比例相當於高嶺土 (монтмориллонит) 中氧化鋁與氧化硅的比例。對人造硅酸鋁所作的 X 射線分析也發現其中存在著高嶺土的晶體結構^[15]。

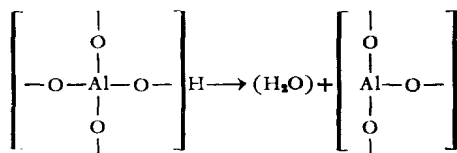
在硅酸鋁的化學性質中，主要一點是它們表現出明顯的酸性。由乙基正硅酸及丙基鋁製備的明顯地不含任何礦物酸的催化劑，卻具有酸性，而且能夠用鹼來滴定，滴定硅酸鋁最好用胺類的溶液^[16,17]。硅酸鋁的酸性經常是和它們的催化活性有關的。因此，用鹼(吡啶)或鈉離子處理過的催化劑就變成沒有活性^[18]。

後一情況表明，在它們的組成中有可游离的(陽離子交換的)氫離子存在。在 K. Г. 米耶謝羅夫 (Миессеров) 的工作中清楚地顯示了在催化劑上可游离氫的取代程度與催化劑的活性之間的定量的依賴關係^[19,20]。

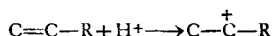
因此，硅酸鋁催化劑乃是氧化鋁和氧化硅的化合物，而且在它們的組成中含有可游离的(質子化的)氫原子可以與鹼相互作用和與金屬陽離子進行離子交換。這裡有必要提及由 K. Г. 米耶謝

罗夫所假设的硅酸铝催化剂活性中心的原始结构式^[20]，这令人信服地指出了在硅酸铝上与可交换的氢存在的同时，还存在着可进行阳离子交换的铝。尽管在硅酸铝催化剂的研究领域中已经取得了很显著的成就，但是关于它们的活性中心的结构仍然没有得到统一的见解。

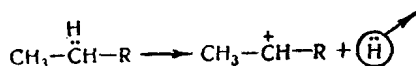
关于硅酸铝的催化活性的本质的一些问题是复杂的，例如，可以看到，即除了认为由于在四面体铝的存在和在相邻的硅原子的影响下而生成的质子的酸性外，很多研究工作者^[21]还设想有所谓的非质子的（апротонной）或路易斯（Lewis）酸存在，这一酸的产生是来自按照下列的图式由于三价铝的生成而产生的质子酸酐，其中的铝原子可以接受电子对。



因此，铝离子*的生成不仅可以按已知的图式进行，即与质子酸结合。



而且还可以生成氢化离子（гидридон），然后在催化剂表面上转换：



这是很重要的情况，因为这样就不仅仅在不饱和烃的基础上，而是在饱和烃中也有铝离子生成的可能性。

与硅酸铝催化剂的结构及性质有关的问题在本书不予更详细的论述，因为涉及这一主题的文献是极其广泛的。此外，这些问题已经在一些专著和总结性论文中论述了^[22-24]。

在回过头来论述硅酸铝与不饱和烃类互相作用的机理时，应该

* 关于铝离子在烃类反应中的作用将在后面论述（见第 24 页）。

強調这些烴类在双鍵的位置上与催化剂发生可逆結合的可能性——按照不饱和烴与酸互相作用这样的形式进行的反应:



这是由于催化剂与烴类之間氫的(質子的)交換的結果,并且是借助于重氫原子而被反复証明了的^[21]. 虽然,在最近 Г. М. 潘欽科夫(Панченков)的一些有意义的工作中对于催化剂和烴类之間氫交換的情况提出了疑問^[26,27]. 在研究含有重氫的硅酸鋁催化剂存在下,异丙苯的裂解和环己烷的异构化中,他没有获得异构化及裂化反应速度与氫交換速度之間直接关系,而且也没有得到含有重氫的轉化产品,因而这一工作指出,氫交換的进行与催化轉化沒有依賴关系. 但是,这仍然不足以根本上否定这样的假設,因为在硅酸鋁及其他酸性催化剂存在下所进行的大多数催化反应都帶有离子性質,而这是由于催化剂表面上有可游离的氫离子的存在所引起的.

此外,也不排除这样的可能性,即由于催化剂的部分結焦而对氫的交換产生阻碍. 根据我們的以及文献上的数据,这类型的催化剂在一定的范围內保持着它的活性,而仅仅是由于結焦(或者为吡啶、鈉离子所毒化)才会改变它的选择性^[28,29]. 正如下面将要指出的,由于結焦(或中毒),首先削弱的是氫的再分配过程,然后才是异构化和裂化过程. 在結焦的催化剂上,显然,可游离的氫原子可能成为牢固地結合在催化剂上的凝結产物(焦炭)的氫原子,这是早已为 С. В. 奥布拉特契柯夫(Обрядчиков)所指出过的^[30]. 自然,在这样的情况下,即使在含有重氫的硅酸鋁存在下,反应产物也可能不含有重氫原子.

这样,对硅酸鋁以及其他酸性的催化剂与不饱和烴类相互作用的特点的基本观点方面,我們提出如下的規則:

1) 硅酸鋁的酸性特点,它的經驗式可以用 HAlSiO_4 这样的形式,或者簡單地用 HA 这样的形式来表示,这里 H 代表硅酸鋁的可游离原子(离子);

2) HA 酸参加和不饱和烴类起化学作用的性能;

3) HA酸將它的氫原子(離子)和與它相互作用的烴類的氫原子進行交換的性能。

在對單個的烴的異構轉化進行研究之前，先對在硅酸鋁上進行的其他反應稍作論述。正如已經指出過的，硅酸鋁能催化裂化、烷基化、聚合、氫的再分配和異構化等反應。

前兩個反應這裡將不予討論，因為它們在一些專著中已有足夠詳細的論述^[31, 32]。此外，這兩個過程對異構化（在一般研究這個反應的情況下）並不產生直接的影響。雖然，在工業生產的條件下和硅酸鋁的存在時，裂化過程本身是不飽和烴的“供給者”，也就是說，供給可以直接進行異構化的產物，但是不飽和烴却是可以直接進行異構化而並不伴隨有裂化現象。

至於聚合和氫的再分配的過程則通常是不飽和烴類在硅酸鋁存在下異構轉化的不可避免的同伴，因為所有這些反應（都是按離子機理進行的）的基礎都是同一活性中心——催化劑的可游離的氫原子（離子）。氫的再分配反應對異構化產物的組成有特別大的影響。這一極其有趣的過程的實質在於當不飽和烴與硅酸鋁接觸時，一部分原始產物（可能都是以聚合體的形狀）不可逆地吸附在催化劑上，並逐步地給出它們的氫以使其餘的烴分子飽和。這樣，在硅酸鋁上異構化的最終產物的組成乃是異構化和加氫（通過氫再分配的方式）這兩個平行反應的結果（氫的再分配過程的更詳細的論述可以參考一系列的報告^[33-36]）。

這裡希望引起注意的是在硅酸鋁作用下多少總影響到產物的組成的此過程的一些特點。

首先是在叔碳原子上有雙鍵的烯烴和環烯烴的選擇性飽和。當考慮到烷烴和環烷烴的相對的化學穩定性時，在這些條件下現在所指出這一情況對於在催化裂化和重整過程中飽和的支鏈烴類的積累和保留具有重大的意義*。對支鏈烴類的選擇性飽和的有趣的例子是在硅酸鋁催化劑上丁烯轉化產物的組成。例如根

* 換句話說，關於烷烴及環烷烴類的化學可變性的概念，僅僅是對不含叔碳原子的烴類才是完全適用的。關於一些飽和烴類的異構化將在第四章中詳細論述。