

高等学校教学用书

石油工學

第二卷 石油的催化破坏加工及热破坏加工

第二分册

苏联 С.Н.奥布良德奇可夫著

石油工业出版社

高等學校教學用書

石油工學

第二卷 石油的催化破壞加工及熱破壞加工

第二分冊

蘇聯 С.Н.奧布良德奇可夫著

原石油設計局工藝室譯

蘇聯高等教育部審定作為高等石油學校教材

石油工業出版社

統一書號：15037·140

石 油 工 學

第 二 卷

石油的催化破坏加工及热破坏加工

第二分冊

原石油股社局工艺室編

*

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業局內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第 086 號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

850×1168 $\frac{1}{32}$ 开本 * 印張6 $\frac{1}{2}$ * 199千字 * 頁5,031—7,020册

1955年2月北京第1版第1次印刷

1958年11月北京第1版第3次印刷

定價 1.80元

目 錄

第五章 催化裂化	183
裂化用催化劑及其作用機理	183
催化裂化的化學原理和動力學	195
用鹵化物催化劑的裂化	210
用矽酸鋁催化劑的裂化	212
用固定床催化劑的輪換周期式裂化	218
用移動床粒狀催化劑的裂化	232
用流化粉狀催化劑的裂化	244
用矽酸鋁催化劑裂化的其他工業化流程	260
催化裂化的流程和操作條件的選擇	263
汽油的催化精製	267
用接觸式催化劑的工業過程	268
第六章 選擇性催化過程	278
六碳環烷的催化脫氫	278
直鏈（石臘）鏈的催化脫氫	280
烷烴的催化環化	285
烯烴的加氫	288
異構化	292
第七章 燃料的破壞加氫	297
破壞加氫的化學原理及動力學	297
工藝問題與工業裝置流程	304
第八章 烴氣體的加工	319
氣體化學加工的方法和任務	319
氣體的預備	323
石油加工氣體的分餾	325
疊合汽油的製造	334
異辛烷的製造	341

異丁烷的氫化	344
苯與乙烯和丙烯的氫化	354
第九章 石油破壞加工的熱效應	356
熱效應及反應熱	356
在過程的操作條件下的反應熱	359
燃料破壞加工過程的熱效應	362
第十章 石油破壞加工的產品	372
裂化汽油及用其他方法所產汽油的質量	372
石油破壞加工氣體的組成	376
裂化殘油及焦炭的性質	380
第十一章 石油化學加工的遠景及其發展途徑	384

第五章 催 化 裂 化

裂化用催化劑及其作用機理

在石油裂化加工中，很久以前就曾使用催化劑。但所有這方面的嘗試，都由於膠質或炭的沉積使催化劑迅速中毒而未獲成功。因為裂化時沉積之生成實際上是不可避免的，故利用催化劑以加速裂化反應之可能性長期地被懷疑着。Л. Г. 古爾維奇^①寫道：「……有沒有具有足夠活性的，便宜的，而主要是在工作中不被破壞的催化劑呢？根據所有文獻中的資料來判斷，對這個問題的回答在目前還必須是否定的；對石油高溫熱解提供了很多催化劑，但是無法使用。」這主要是由於表面上的炭沉積使催化劑被迅速破壞。這種說法在1925年以前維持了一個很長的時期。烴類催化轉化時，催化劑迅速中毒的原因首先是由謝林斯基闡明的。他並且研究出了廢催化劑再生（正確些說，是再活化）的方法，即是用吹過熱空氣的方法燒去催化劑表面的炭沉積。

謝林斯基在他1925年發表的論文，「含碳化合物轉化中的接觸及催化」^②中寫道：「……我願對接觸轉化的很重要的一方面——催化劑活性消失的原因予以注意……，這是由於有機化合物的深度分解，其分解生成的分裂物、炭粒蓋住了催化劑的反應表面，而降低了它的活性……。如此看來，催化劑在長期使用中活性消失已為一必然的現象（在劇毒的影響下則不在此例）。在這種情形下催化劑的活性是可以再生的，只要將它表面上遮蓋着的一層薄薄的炭膜除去即可。去掉這個膜——一層鬆鬆的含炭物質並不困難，已經初步證明，在鉑黑或鈀黑存在下，純粹木炭的氧化可在較低的溫度（和沒有這些金屬時的溫度比較）下進行……」。

謝林斯基的這些研究解決了催化劑工業研究的最重大的問題——

① 見Л. Г. 古爾維奇「石油加工的科學原理」，第369頁，石油出版社，1925。

② 見Н. Д. 謝林斯基文選集，第二卷，第10頁以後，蘇聯科學院出版社，1940。

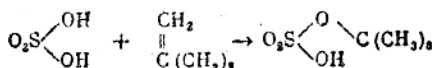
它的再活化。催化過程(包括催化裂化)用於石油加工中還是不久以前(十四年到十六年)的事,但在這短短的時期中已有了極大的發展與改進。催化法已成為石油破壞加工的最重要的方法了。前面在關於石油加工分類一章中,已講述了催化法的基本類型。此處我們敘述催化法與和它相近的純熱加工法的主要區別。如所周知,催化劑的存在並不改變反應的平衡。催化劑只是加速那些在該條件下熱力學上可能的反應,同時在可逆反應的情形下,它相等地加速正向和逆向反應,也就是不改變它們之間的平衡。不過催化劑通常都是具有選擇性的。如果物質的轉化能按照幾個平行的方向進行,我們採用只能加速平行反應中的某一個反應的催化劑,就能夠使在這一過程按我們所希望的方向進行。這時,按照別的未被加速的平行反應方向而轉化的物質為量極少,幾乎是只按照一選定之反應方向進行(所有的選擇催化過程都是這樣的,如脫氫、環化、異構化、加氫等)。在許多情形下,催化劑對那些在加熱過程中以極小的速度進行的,以致在長期的觀察中也不能發現的反應也可加速。所有的低溫過程都是這樣的,如疊合、氫化、異構化及氫的轉移。從反應動力學觀點來看,催化法與加熱法不同之處,不僅僅是催化法中的每一反應均或多或少的因催化劑之存在而被加速,同時反應的視級次(偽虛級次)通常均與其真實級次不符。僅當反應氣體被催化劑表面吸附極少時,非均相反應的視級次才與真實級次相符。若吸附量甚多時,則反應之視級次為零次而與真實級次無關。在大多數催化反應中反應的視級次都在零次與真實級次之間^①。吸附不只是改變了反應的視級次,而且能夠影響轉化速度的相對數值。催化轉化時混合物中首先轉化的不是那些具有最大反應速度常數的物質,而是那些吸附能力大的並且吸附在催化劑表面上的物質。如這個物質的轉化速度小,那麼開始時反應將以小的速度進行。當第一種物質轉化將完且並不妨礙其他物質的吸附時,反應的速度即行增大。

如所周知,如系統中有極少量的某種物質存在就可大大地加速或在某些情形下延緩(負催化作用)化學反應的進行,則此物質稱為催化

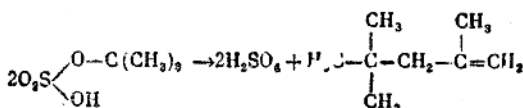
① 見 A. B. 拉考夫斯基[物理化學導論],第 634—635 頁,聯合科學技術出版社,1938。

劑^①。同時，催化劑的量及組成在反應終了時仍保持不變：在反應的計算式中催化劑也不參與。

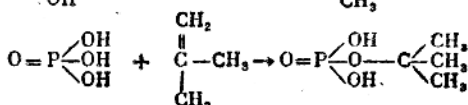
爲了查明催化劑的作用機理，已作過許多研究工作，並提出過若干假說。主張催化劑作用的化學論者認爲催化劑直接參加化學反應過程，並形成中間化合物。例如，烯烴在硫酸或磷酸存在下的疊合，就是通過生成酯的階段而進行的：



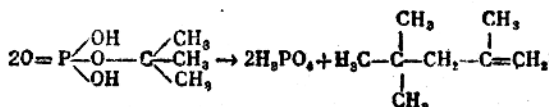
然後



或



然後



對於其他過程如烴化、加氫、脫氫等也都提出了類似的反應機理，在這些反應中催化劑都形成不穩定的中間化合物。

不能否認，這種反應機理對現象的實質上作了巧妙的描述，而且在個別的情況下，這個理論所假定的生成中間化合物實際也是存在

① 催化劑有時不只是一種物質。一般在使用催化劑時利用担體——一種惰性的多孔性的物質。用催化劑(如爲液體)將担體浸漬，或者將催化劑(如爲固體)在担體的巨大表面上均勻地分佈成一薄層，譬如從相當的鹽類溶液中沉澱出氧化物來。如果需要的話，氧化物在沉澱時還可以使之還原成金屬。在大多數的情況下，担體不單充作承載催化劑的基礎，而且也參加催化作用。因此，更正確地說，它決不只是催化劑的惰性的多孔性的基礎，而應認爲是催化劑的組份之一。鎳鋁催化劑、載在氧化鋁上的氧化鎳催化劑、鉍鎳鎳催化劑以及很多其他的催化劑都是這類混合催化劑的例子。常常只需少量的第二種物質，便足以大大地提高催化劑的活性。在這種情形下它們被稱爲加強劑或助催化劑，雖然在混合催化劑及催化劑的加強劑兩者之間並沒有原則性的區別。

的。例如各種酸的酸性酯或中性酯(羥基硫酸酯, 羥基磷酸酯), 而這些酯也確實可以再放出酸來而變成疊合物。但所有這些尚不足證實在催化過程中實際上有中間化合物生成。例如, 羥基硫酸酯之形成及其能在一定條件下分解成疊合物(在其他條件下反應也可能按照別的途徑進行, 例如加水則生成醇類), 還不足以證明系統中所有分子在硫酸或磷酸存在下的疊合都要通過羥基硫酸酯這一階段。許多研究者(其中包括門捷列夫、謝林斯基^①等人)是這樣解釋催化劑的作用的: 原來物質的分子碰到催化劑後被活化了, 也就是變成了能夠迅速進行反應的狀態。

在這個及其他著作中, 謝林斯基寫道: 「……由催化作用學說的發展歷史中……可以看出, 大多數研究者都趨向於假設反應中間化合物的形成, 在反應中催化劑僅暫時參加, 而在反應終了時則仍保持其原來的狀態。

但並非在所有催化過程中, 特別是在接觸現象中都能假設(即使在理論上)有由催化劑參加而形成的中間化合物產生……」(第8頁)。

「……在催化脫氫及催化加氫的試驗研究基礎上……我逐漸地得到了一種見解……就是在催化反應中, 要點並不是在暫時中間化合物的形成……」(第10頁)。「……我不能贊同生成中間化合物的說法, 同時無論是在像水的接觸生成一類的簡單情形下, 以及在含碳化合物的複雜催化過程中, 我也不能同意這種觀點在接觸轉化機理中有什麼重要作用。催化劑不只是用它的存在促成了反應, 而且它在過程中是作用能的頂端, 它的表面能大大的改變了碰到它的物質的化學性質……」(第16頁)。

「……逐漸地確定了一個觀念, 就是在催化性能的表現上, 簡單的無機催化劑與比較複雜的有機酵素及酵母並無原則性的區別……」(第21頁)。

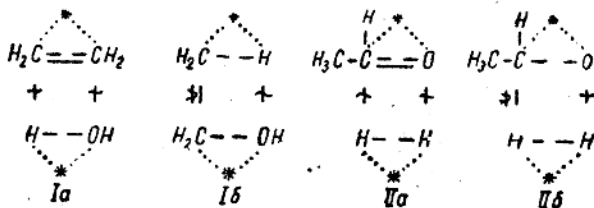
「……在每一個催化過程中都有接觸, 在很多情形下反應的結果都不能用必定含有催化劑的中間化合物的生成來解釋……。按照門捷列夫的見解, 催化過程不需要中間化合物的生成, 而是與化學系統的應力有關, 這種應力是化學作用所必需的, 並在與他物接觸時獲得……。在催化過程中分子具有動力學性能及其形狀之變化是無疑問的, 因之它們也就是催化反應產生與進行的主要原因……。分子的變形是在催化劑活性表面所生成的力場的作用下而產生的, 這種力場不僅影響了微粒的變形, 並且還替這些微粒的相互作用準備了條件……」(第24頁)。

活化的機理由催化劑的性質所決定。在有着晶體結構的固體催化劑情形下, 反應分子的活化是由於產生分子的內應力的結果, 此內應力是分子吸附於催化劑晶體表面時所產生的。而在別種形式的催化劑存在下(主要的為液體, 及無定形或某些晶形的固體), 反應分子的活

^① 見 H. Д. 謝林斯基文選集, 第二卷, 「催化作用」, 羥類轉化中的接觸作用及催化作用, 第7頁, 蘇聯科學院出版社, 1940。

化則顯然是催化劑與原來的物質生成絡合物的結果。

用多位學說可以很好地解釋大多數固體催化劑的催化機理。按照多位學說，催化劑的表面並非均勻的，而有着許多個別的活性點。幾個活性點組成一個[催化中心]——[多位](二位，三位，六位)。化學反應就發生在這種催化中心上。反應分子在催化中心——多位——上的吸附與普通的吸附是不同的。普通吸附時，分子被表面上的某一段吸引，僅僅經受不大的分子內應力，當熱波動時就能無變化地飛開(解吸)或跳到鄰近的地段去。催化中心上的吸附與簡單吸附之區別，首先在於在催化中心上反應分子是被幾個活性點同時吸着的，而非如普通吸附一樣只被一點吸着。由於同時被吸向幾個活性點的後果，分子內部就產生了應力，此應力便使它入於活化狀態，在此狀態下反應便可能進行。在二位催化中心上醇的脫水(Ia)和脫氫(IIa)以及與其相反的烯之水化(Ib)和醛之加氫(IIb)等反應，按照多位學說可表示如下圖：

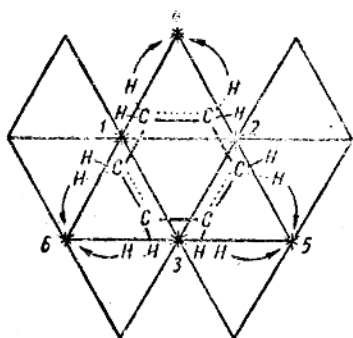


此處實線表示原子間原有之鍵；劃去的線為在反應中斷裂的鍵；點線表示分子與多位活性點(圖中用星形表示)之間的吸附；虛線是反應中生成的新鍵。

為了使反應分子能同時有幾個原子吸附在多位活性點上，必須有兩個條件。第一，多位的各個活性點之間的距離應與反應分子的原子間的距離相若，也就是說多位的各活性點間應有某——一定的距離。如此距離太大，則催化反應無法進行，因吸力隨距離之增加而迅速減低。例如，在脫氫反應中能參加的只是那些原子半徑在 $1.236-1.397\text{\AA}$ 之間的催化劑，此數值相當於由催化劑原子至被它所吸附的氫原子在碳原子上固定點之距離。

第二個重要條件是多位中心的活性點的分佈應與反應分子的幾何形狀相符合。

對於烴類的催化轉化，以具有兩個活性點的催化中心——二位及具有六個活性點的催化中心——六位最為重要。鉑系催化劑即具有六位，在這類催化劑上容易進行選擇性催化反應——如六碳環環烷之脫氫而成芳香烴。按照鉑的晶體形狀（正方體系，八面體），在催化劑

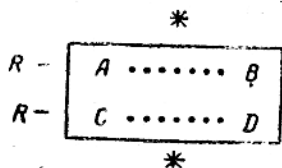


第 67 圖 六位的示意圖

表面上的催化中心應該是分佈在三角形系統的交點上的六個活性點（原子）。在這個六位上平面地固定着環己烷的分子。在很多可能的情形中，最可能的一個如第 67 圖所示。此處活性點 1、2、3 均各吸住環己烷的兩個碳原子，而活性點 4、5、6 則各吸引兩個氫原子。

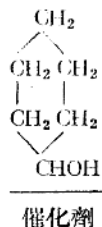
在六位吸附的催化機理作用下，環己烷的脫氫乃同時放出六個氫原子，並立刻形成芳香烴（中間化合物——帶雙鍵的環狀化合物——並不形成）。

與五碳環及七碳環環烷的幾何形狀對應的晶體結構式是不存在的，故這些環烷不能像六碳環那樣脫氫。但它們能像直鏈烴類一樣，按照下圖所示的二位機理脫氫：



此處，A、B、C、D 為參加反應的分子的原子；R 為反應分子中不與活性點相聯的原子的圍繞的置換基。這些圍繞的置換基之存在影響了鍵的解吸能的大小，所以它主要只影響催化作用的大小，而不影響其本質。空間效應也有某些作用——置換基多少妨礙了活性點對反應原子

的吸引。〔相似〕構造中的仲丙醇及環己醇（其區別僅在其〔上層建築〕〔надстройка〕），在同樣條件下有着同樣的脫氫速度。但如將氫基代之以氫，則增加其化學鍵內部指數的強度——伯醇脫氫反應之活化能

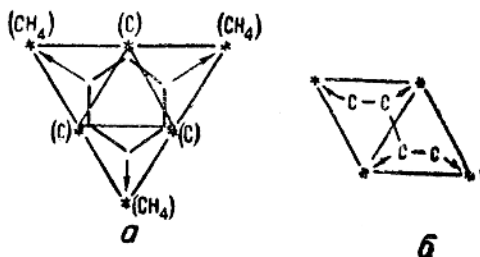


較仲醇為大。如此，在二位催化中心上，各種有機化合物及各種烴類都可脫氫，但同時只放出兩個氫原子而形成一個雙鍵。倘遇環狀結構之烴類脫氫，如環己烷，則在二位式催化劑上烴分子是這樣擺的，即其環之平面垂直於催化劑表面，則脫氫將逐步進行，而在反應產品中將有中間性的不飽和物（帶有一個或兩個雙鍵）。在六位式催化劑的表面上，環己烷的分子是平擺着的，所以能同時放出六個氫原子而立刻變為苯。氧化物催化劑，包括氧化鉻在內，都是二位式催化劑。五碳或七碳環在二位式催化劑上脫氫的溫度遠較六碳環己烷在六位式催化劑上為高。

有些催化劑促進烴類分解成為元素。譬如，在鎳、鐵及其他催化劑上，除脫氫以外同時有分解為碳及氫（或甲烷）的作用劇烈進行。反應的這種方向可用烴分子在多位表面上的另一種安排來解釋，此安排如第 67 圖所表示。例如，如環己烷分子按第 68 圖 a 所示之位置被吸附時，則在六位式催化劑表面上將發生環己烷分解為碳及甲烷之反應。第 68 圖 b 所示為丁烷分子在催化劑表面上的位置，此位置將使其分子分解為 $[\text{CH}_2=]$ 基，而後者再進一步分解即分解為碳、氫及甲烷^①。

按照多位學說，非均相催化反應有一系列相連的狀態：（1）原來的

① 其他例子可參閱 В. П. 奧布林〔人造矽酸鋁催化劑〕，第 74 頁以後，Обл. изд. лит., 格羅茲內，1948。



第 68 圖 環己烷及丁烷之分解

a—環己烷分解為苯及甲烷；b—丁烷分解為次甲基（次甲基繼續進行轉化）。

分子；(2)原來的分子被王德瓦耳吸力吸附在催化劑表面上；(3)變成化學價狀態——多位絡合物；(4)轉化為新生成分子的分子吸附狀態；(5)脫附。在高度專一的催化劑（Высокоспецифические катализаторы）上，作用於分子及表面之間的王德瓦耳力，在碰擊前或在碰擊時就使分子起了一定的定向作用。

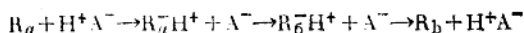
按照多位學說，助催劑（加強劑、活化劑）之作用被解釋為建立補充的原催化劑中不足的活性中心。担體之作用則在於晶體中心之保持及形狀的改變，而多位的這種變形可本質上改變催化劑的性質^①。

但催化反應的多位學說不能解釋大批酸式催化劑的作用機理。這些催化劑在作用上都是非常相似的。它們大大地加速了下列反應：烯烴之疊合，異構烷烴、芳香烴及環烷烴用烯烴之烴化，烷烴、烯烴及環烷烴之異構化，解疊，去烴基化，各種烴類之裂化以及烴之轉移反應。在熱力學上這些不同的反應是在不同的溫度下才可能進行的，所以這些催化劑的任務也隨溫度之變化而改變。它們在低溫時都催化合成反應——疊合及烴化；高溫時——分解反應。中溫則催化氫之轉移及異構化反應。

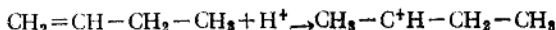
為了解釋酸式物質的催化活性，提出了催化反應的〔給受〕機理。酸被認為是正子（正子——氫之原子核，此處為氫離子 H^+ ）的

① 非均相催化反應的以物理概念為基礎的其他學說的簡述可參閱 B. H. 陶爾高夫 [有機化學中的催化作用]，蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社，1949。

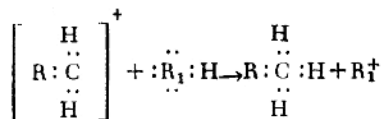
來源〔給予者〕，而酸根——為能够與正子結合的物質，亦即正子的〔接受者〕。因之酸HA被認為以正子 H^+ 及相聯酸根 A^- 組成。在正子〔給受〕機理中，催化劑(酸)給了反應分子 R_a 以正子，將其變為複離子。在複離子情形下 R_aH 再轉化，此後即將正子還給接受者，恢復了原來的酸——催化劑，並給出反應生成物——分子 R_b 。如此，在酸式催化劑上按照給受機理的轉化可表示如下：



此處 $R_a^+ H$ 及 $R_b^+ H$ 均為複離子。一般接受正子能與某些化合物結合而生成複離子(如銨離子 (NH_4^+) 及銨離子 (OH_3^+))的說法。正子與烴類形成鏷離子——假想的化合物，作為烴類在酸式催化劑上反應的中間化合物。鏷離子(或半含氫狀態)的特點是有一三價的碳原子，亦即在八隅體上缺一對電子的碳原子。因此，鏷離子極不穩定，不能單獨存在，而或與其他分子化合或在分子內部進行重組。正子與烴分子結合時即形成鏷離子，例如對於烯屬烴：



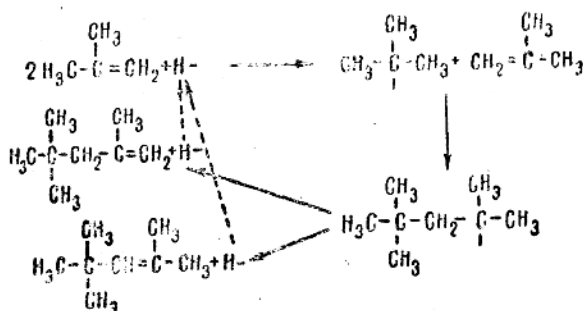
按照馬爾科夫尼科夫的定則，正子能與含氫最多的碳原子結合。飽和烴能够生成鏷離子，不過要在分解成烯烴後，或當飽和烴以正子狀態放出氫原子，而形成氫分子時方能生成。鏷離子可與烴分子進行反應而生成新的鏷離子及新的分子：



也可通過分子內部重組並放出正子或較小的鏷離子而達到穩定。

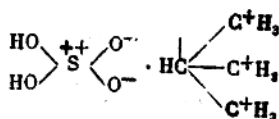
可以看出，鏷離子亦即在討論熱裂化之鏈鎖反應機理時所說的自由基。其區別僅在於自由基在分子熱分解時形成，而鏷離子則在正子加入時形成。

按照〔給受〕機理，則疊合(如異丁烯在磷酸或硫酸作催化劑時之疊合)按下面的方法進行：

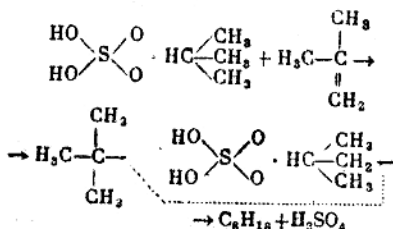


在許多情形中都生成催化劑(酸)與反應分子之絡合物，例如在烴類之異構化反應中。

在異構烷烴或芳香烴用烯屬烴烴化時，酸也與異構烷或芳香烴形成絡合物。例如硫酸與異丁烷形成如下的絡合物：



此絡合物再與烯屬烴按下列方式進行反應：



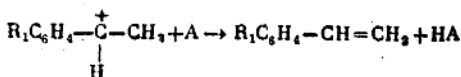
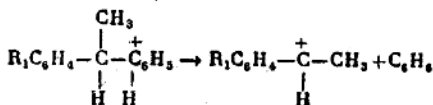
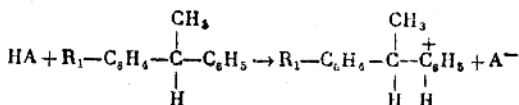
按照反應中間化合物學說，反應首先應在酸與烯屬烴之間進行。

在有些情形下，顯然絡合物本身就是催化劑。有趣的是，在這時它的組成隨反應的進程而變化。由於平行進行的氫原子轉移反應的結果，絡合物的烴中的氫原子越來越少，最後都轉化為膠質或甚至焦炭。

烴類在酸式催化劑上之轉化機理通常都是藉助於具有放射性的原子(追踪原子)來進行研究的。所採用的追踪原子為氘的正子——氘($D = H^2$)及氚($T = H^3$)。氚具有放射性，使之在反應產品中易於發現。

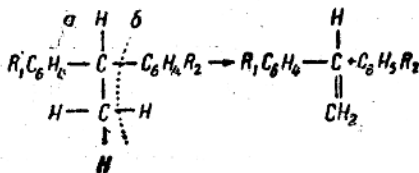
研究證明，在酸式催化劑上轉化時，催化劑與反應氫原子之間的氫原子之交換至為頻繁。

被置換的雙芳基乙烷之裂化試驗結果證實了催化裂化之給受(離子)機理。置換基負電荷之增加降低了裂化速度。例如，當雙芳基乙烷裂化時，如果此化合物的一個環上無置換基，而另一環上有 (Cl^-) ，將得到分子比為 4:1 的氯化苯乙烯及苯乙烯的混合物。這說明了雙芳基乙烷之催化裂化是按如下的鏈鎖反應機理而進行的(HA—觸媒)：



催化劑再生又重新參加反應。

但催化裂化時，反應(包括上一反應)之進行也可藉催化劑不放出正子，即無鎳離子生成的辦法來解釋。欲使反應進行只要在吸附時使甲基(乙烷殘餘)上的一個氫按下圖所示進入一個苯環(如有幾個苯環時，則進入與乙烷殘餘連接較弱的一個苯環中)中即可：



此處 α 爲較牢的鍵， ϵ 爲較弱的鍵。

酸式催化劑包括：硫酸，磷酸，氟氫酸，鋁、鐵、鋅及其他金屬之無水鹵鹽，氟化硼，矽酸鋁等。這些催化劑的活性是不同的。其中活性最強的是無水氯化鋁，最弱的是矽酸鋁。矽酸鋁催化劑之作用隨溫度之變化而發生變化的情況如下：

從 -80°C 到 $+200^{\circ}\text{C}$ 它們加速烯烴之疊合（主要是不對稱的二個或三個氫被置換之乙烯），在此條件下非可逆吸附和氫轉移反應都幾乎沒有。

從 $+90^{\circ}\text{C}$ 到 $+260^{\circ}\text{C}$ ——加速高分子烯烴之解疊，烯烴強裂地異構化。

從 $+200^{\circ}\text{C}$ 到 $+350^{\circ}\text{C}$ 左右——加強非可逆性吸附作用以及氫之轉移反應，催化裂化開始，並生成飽和的分解產物。

從 $+350^{\circ}\text{C}$ 以上——催化裂化及氫轉移反應的加速特別快；隨溫度之昇高增加了平行的熱分解反應及其他轉化的作用，提高了產品中不飽和烴的含量，並增加了氣體的相對產率。

在疊合和烴化時這類催化劑的作用機理已在前面講過。對於裂化反應可發生以下的作用機理，此作用機理可以滿意地解釋在這類催化劑上的催化裂化的特點。

當原料烴與新鮮的矽酸鋁催化劑接觸時，具有最大的物理-化學吸力的物質即被吸附，同時在初期可能進行置換過程，這時隨新鮮原料到來之物質便將那些吸附的物理化學吸力較小的物質自催化劑表面上擠出。但當在高溫下裂化時，同時發生氫原子自被吸着的分子向分解分子之轉移，這樣一來被吸着的分子就愈來愈不飽和，而且已不能被別的分從表面上擠出。

這樣催化劑就被蒙上一層牢牢吸着的分子，堵實所有的活性表面的縫隙。但催化劑分子的力場的作用仍舊能夠達到吸着的分子層的外面，在那裏造成烴分子濃度較高的區域，並且削弱了這些分子中的 $\text{C}-\text{C}$ 鍵，而引起烴分子的分裂，分裂後的分子能在自由鍵處與吸附層中分子所放出的氫相結合。而吸附層中的這些分子內的氫却愈來愈少，於是就轉化成膠質或炭沉積，而再也不能放出氫了。於是催化劑