

# DH-2 催化 C<sub>4</sub> 烯烃选择性叠合的研究

葛跃娜, 刘 静, 丁 宁, 何 牧, 周晓龙\*  
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:**以炼厂 FCC 裂解气(混合 C<sub>4</sub>)为原料,对磺酸树脂 DH-2 催化剂催化 C<sub>4</sub> 烯烃选择性叠合进行工艺条件等方面的评价。结果表明,反应温度降低、空速增大和催化剂酸量降低均导致异丁烯和 1-丁烯转化率下降, C<sub>8</sub> 烯烃(C<sub>8</sub><sup>-</sup>)选择性升高, C<sub>8</sub><sup>-</sup> 中三甲基戊烯(TMP<sup>-</sup>)的质量分数增多,二甲基己烯(DMH<sup>-</sup>)的质量分数减少。另外,添加乙醇抑制剂可大大降低 1-丁烯转化率,提高 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性,在 50℃、2 h<sup>-1</sup>、乙醇与异丁烯物质的量比(简称醇烯物质的量比)为 50% 的条件下,异丁烯转化率为 75.63%, 1-丁烯转化率为 6.48%, C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性为 88.64%。

**关键词:**异丁烯; 1-丁烯; 酸量; 抑制剂; 选择性叠合

**中图分类号:**TE65

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)07-0117-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.025

## Study on selective dimerization reaction of C<sub>4</sub> olefins over DH-2

GE Yue-na, LIU Jing, DING Ning, HE Mu, ZHOU Xiao-long\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Sulfonic acid resin-based catalyst DH-2 is evaluated in the selective dimerization of C<sub>4</sub> olefins with refinery FCC cracking gas (mixed C<sub>4</sub>) as raw materials. The results show that the conversion rates of both isobutylene and 1-butene will decrease and the selectivity of C<sub>8</sub> olefin (C<sub>8</sub><sup>-</sup>) will increase when the reaction temperature decreases, the space velocity increases or the acid amount of catalyst decreases. But the content of trimethylpentane (TMP<sup>-</sup>) in C<sub>8</sub><sup>-</sup> will increase and the content of dimethyl hexene (DMH<sup>-</sup>) will decrease. In addition, the addition of ethanol as an inhibitor can greatly reduce the conversion of 1-butene and increase the selectivity of C<sub>8</sub><sup>-</sup>. The conversion rates of isobutene and 1-butene will reach 75.63% and 6.48% respectively, and the selectivity of C<sub>8</sub><sup>-</sup> will be 88.64% when the reaction temperature is set at 50℃, the space velocity is 2 h<sup>-1</sup> and the feeding ratio of ethanol to isobutene is 0.5:1.

**Key words:** isobutene; 1-butene; acid capacity; inhibitor; selective dimerization

近年来,世界各国的燃油标准越来越严格,汽油正朝着低硫、低烯、低芳烃以及高辛烷值的方向发展。异辛烷是理想的高辛烷值添加组分,一方面可以通过异丁烷和正丁烯的烷基化反应得到;另一方面可以通过异丁烯叠合生成的异辛烯再经过加氢反应得到<sup>[1-3]</sup>。我国 C<sub>4</sub> 资源十分丰富,催化裂化、催化裂解、甲醇制烯烃副产等都会产生 C<sub>4</sub>,如何最大限度地开发 C<sub>4</sub> 烯烃的利用价值,发展附加值高的下游产品,成为目前 C<sub>4</sub> 资源利用的主要研究方向<sup>[4]</sup>。采用烯烃选择性叠合工艺将 C<sub>4</sub> 混合烯烃中的异丁烯转化为高辛烷值的汽油添加组分,同时将 1-丁烯大部分保留下来进行提纯分离,用于较高价值精细化工产品的开发。

异丁烯聚合反应是典型的酸催化反应,在催化

剂作用下,异丁烯可发生二聚、三聚甚至四聚反应,所用到的固体酸催化剂主要有固体磷酸(SPA)、分子筛、负载型杂多酸、固体超强酸及大孔磺酸树脂等<sup>[5-10]</sup>。其中,大孔磺酸树脂具有孔径大、酸强度均一、酸容量可调及价格便宜等优点,成为 C<sub>4</sub> 烯烃叠合反应的研究重点。笔者以炼厂混合 C<sub>4</sub> 为原料,以大孔磺酸树脂 DH-2 为催化剂,开展了异丁烯、1-丁烯转化率和 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性与反应温度、空速及催化剂酸量间关系的研究,并通过添加乙醇抑制剂来控制 1-丁烯的转化率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用原料为炼厂的催化裂化 C<sub>4</sub>,其主要组

收稿日期:2018-11-05;修回日期:2019-05-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金(WA1817027)

作者简介:葛跃娜(1995-),女,硕士研究生,研究方向为酸催化合成高辛烷值汽油添加组分的工艺,674265996@qq.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,研究方向为石油加工工艺过程、石油加工产品及催化剂,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

成如表 1 所示。

表 1 实验原料组成

物质	丙烷	异丁烷	正丁烷	反-2- 丁烯	正丁烯	异丁烯	顺-2- 丁烯
质量分数/%	2.78	55.04	6.03	5.40	15.06	12.89	2.80

## 1.2 催化剂的处理

### 1.2.1 催化剂的性能参数

催化剂选用丹东明珠特种树脂有限公司生产的大孔磺酸树脂 DH-2, 其物性参数如表 2 所示。

表 2 磺酸树脂 DH-2 的性能参数

树脂名称	酸容量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	含水质量 分数/%
DH-2	4.00	15.14	22.31	50~55

### 1.2.2 催化剂预处理

催化剂在使用前, 首先用乙醇浸泡 5 h, 去离子水洗涤数次, 以除去微量杂质, 最后在 80℃ 下真空干燥至恒重, 冷却后置于干燥器中保存备用。

Na<sup>+</sup> 改性树脂的制备<sup>[11]</sup>: 取一定量的树脂于锥形瓶中, 用乙醇浸泡 5 h, 去离子水洗涤数次, 加入一定体积的氢氧化钠溶液, 慢速搅拌 12 h, 使 Na<sup>+</sup> 充分交换, 然后用去离子水洗至中性, 最后在 80℃ 下真空干燥至恒重, 记为 xNa/DH-2 (x 为 Na<sup>+</sup> 交换率)。

(上接第 116 页)

## 3 结论

微砂对磷酸-蔗糖钙法絮凝沉降糖浆具有较好的强化作用, 可显著缩短絮凝沉降时间; 不同粒径大小的微砂对其强化程度不同, 其中, 粒径为 80~100 μm 的微砂效果最佳。运用响应面试验优化, 得到最佳的工艺条件为: 微砂粒径为 80~100 μm、微砂投加质量为 0.4 g、聚丙烯酰胺质量分数为 5 mg/kg; 在此条件下, 絮凝沉降时间仅为 4.5 min。

### 参考文献

- [1] 霍汉镇. 气浮净化技术在糖厂应用的几种工艺方法[J]. 广西蔗糖, 2003, (3): 38-41.
- [2] 路光杰, 黄柱崇, 段杰辉. 新型高效强化絮凝法的原理与应用[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(S1): 114-116.
- [3] 桑义敏, 张丽岩, 陈家庆, 等. 微砂强化结团絮凝处理模拟工业废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(1): 10-14.
- [4] Jiang C, Wang R, Ma W. The effect of magnetic nanoparticles on

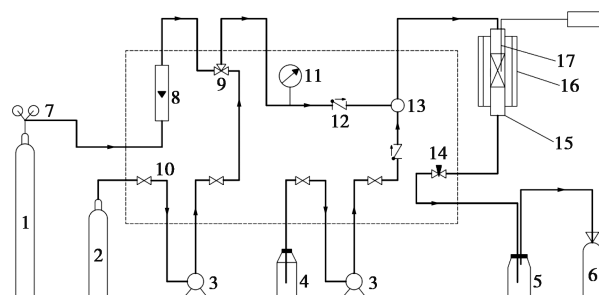
Na<sup>+</sup> 交换率计算式:

$$x = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A<sub>0</sub> 为交换前 DH-2 树脂的酸量, mmol H<sup>+</sup>/g; A 为交换后 DH-2 树脂的酸量, mmol H<sup>+</sup>/g。

## 1.3 实验方法

微型固定床反应装置流程如图 1 所示。反应器长 400 mm, 内径 8 mm。反应前, 先对催化剂进行活化预处理, 除去催化剂中的微量水分。待反应体系稳定后, 用气相色谱分析气、液相组成。所用色谱为



1—氮气钢瓶; 2—C<sub>4</sub> 原料钢瓶; 3—双柱塞微量泵;  
4—抑制剂瓶; 5—液体接收瓶; 6—气袋; 7—减压表;  
8—转子流量计; 9—三通阀; 10—截止阀; 11—压力表;  
12—单向阀; 13—混合器; 14—针形阀; 15—微型反应器;  
16—加热炉; 17—热电偶

图 1 叠合反应装置

Microcystis aeruginosa, removal by a composite coagulant [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 369(1-3): 260-267.

- [5] 饶明, 操龙安, 左岩, 等. 预氧化联合污泥回流处理低浊微污染水试验研究[J]. 供水技术, 2010, 4(2): 12-14.
- [6] 宁方尧, 黄悦刚, 马月飞, 等. 蔗汁澄清过程引入晶核强化沉降速率的研究[J]. 广西轻工业, 2005, (2): 21-23.
- [7] 夏兆博, 李利军, 冯淑娟, 等. CaSO<sub>3</sub> 强化磷酸法絮凝沉降赤砂糖回溶糖浆工艺的研究[J]. 食品科技, 2016, 41(8): 84-88.
- [8] 李伟. 赤砂糖回溶糖浆澄清脱色的研究[D]. 柳州: 广西工学院, 2012.
- [9] Li H, Liu S, Zhao J, et al. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 494: 222-227.
- [10] 田宗义. 原糖澄清脱色新工艺的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [11] 李莉, 张赛, 何强, 胡学斌. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
- [12] Maëlle Derrien, Milad Aghabaramnejad, André Gosselin, et al. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology[J]. 2018, 93: 79-87. ■

GC-9890A 型气相色谱仪,气相组成用 PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S 毛细管柱(50 m×0.53 mm×25 μm),液相组成用 SE-30 毛细管柱(100 m×0.25 mm×0.25 μm),检测器均为 FID。

异丁烯的转化率计算式:

$$X(\text{isobutene}) = \frac{[(m_1 \times w_{1i} + m_2 \times w_{2i})/m_0] \times 100\%}{(2)}$$

式中: $m_1$  为 1 h 内收集气体的质量; $w_{1i}$  为气体中异丁烯的质量分数; $m_2$  为 1 h 内收集液体的质量; $w_{2i}$  为液体中异丁烯的质量分数; $m_0$  为 1 h 内异丁烯的总进料质量。

同样计算 1-丁烯的转化率  $X(1\text{-butene})$ 。

C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的选择性计算式为:

$$S(C_8^-) = \frac{w(C_8^-)}{[w(C_8^-) + w(C_{12}^-) + w(C_{16}^-)]} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $w(C_8^-)$  为液体中 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的质量分数; $w(C_{12}^-)$  为液体中 C<sub>12</sub><sup>-</sup> 的质量分数; $w(C_{16}^-)$  为液体中 C<sub>16</sub><sup>-</sup> 的质量分数。

TMP<sup>-</sup> 在 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 中所占质量分数计算式为:

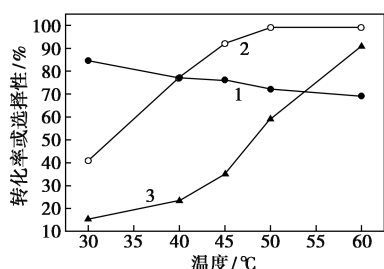
$$w(\text{TMP}^-) = [m(\text{TMP}^-)/m(C_8^-)] \times 100\% \quad (4)$$

同样可计算 DMH<sup>-</sup> 在 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 中所占的质量分数  $w(\text{DMH}^-)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对叠合反应的影响

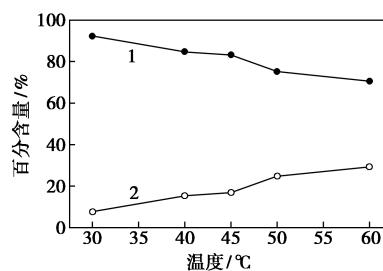
C<sub>4</sub> 烯烃的叠合反应是强放热反应,反应温度对其影响较大。在空速为 2 h<sup>-1</sup>、压力为 1 MPa 时,不同反应温度下 DH-2 磺酸树脂的催化性能分别如图 2 和图 3 所示。



1—C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性;2—异丁烯转化率;3—1-丁烯转化率

图 2 不同反应温度下的异丁烯、1-丁烯转化率及 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性

由图 2 可以看出,随着反应温度从 30°C 升高到 60°C, C<sub>4</sub> 烯烃二聚反应速率加快,二聚产物 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 质量分数迅速增多,但大量的 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 难以迅速地从活性中心脱附下来,导致三聚或四聚的“反应物”浓度增大,加剧了三聚以及四聚的发生,进而造成 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择



1—w(TMP<sup>-</sup>);2—w(DMH<sup>-</sup>)

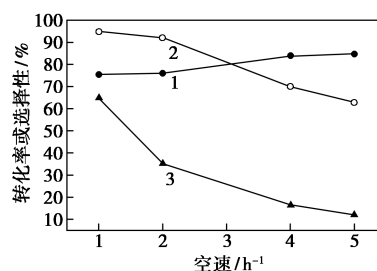
图 3 不同反应温度下不同支链 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的选择性

性降低。C<sub>4</sub> 烯烃的叠合反应由动力学控制,随着反应温度的升高,反应速率增大,异丁烯和 1-丁烯的转化率升高,当温度从 30°C 升高到 45°C 时,异丁烯转化率由 40.95% 升高到 92.07%, 1-丁烯转化率由 15.32% 升高到 35.14%;当温度从 45°C 升高到 60°C 时,异丁烯转化率由 92.07% 升高到 99.07%, 而 1-丁烯转化率升高的幅度较大,由 35.14% 升高到 99.07%。因此,温度升高有利于烯烃的转化,但在较低的温度下,异丁烯转化率对温度的变化比较敏感,随着温度的升高,转化率上升较快;而 1-丁烯转化率则对较高的反应温度比较敏感,因为在较高温度下,1-丁烯异构为 2-丁烯的反应更容易发生<sup>[6]</sup>。

由图 3 可以看出,随着温度的升高,TMP<sup>-</sup> 占 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的质量比不断降低,DMH<sup>-</sup> 占 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的质量比则持续升高,在反应温度为 30°C 时,TMP<sup>-</sup> 的质量分数达到 92.3%。DMH<sup>-</sup> 由异丁烯和 1-丁烯聚合生成,DMH<sup>-</sup> 增加是因为 1-丁烯的转化增加所致。DMH<sup>-</sup> 加氢后的产物二甲基己烷的辛烷值仅有 80 左右,其生成明显地降低了叠合油的质量。因此,若要提高叠合油的质量,也需要控制 1-丁烯的转化。

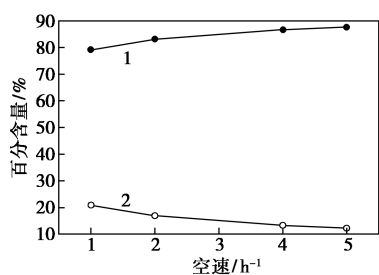
### 2.2 反应空速对叠合反应的影响

不同空速下异丁烯、1-丁烯转化率及 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性见图 4,不同空速下不同支链 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的选择性见图 5。



1—C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性;2—异丁烯转化率;3—1-丁烯转化率

图 4 不同空速下的异丁烯、1-丁烯转化率及 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性



1—w(TMP<sup>-</sup>); 2—w(DMH<sup>-</sup>)

图 5 不同空速下不同支链 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的选择性

异丁烯叠合反应为液固相催化反应,反应历程包括反应物扩散至催化剂活性中心、进行反应和产物扩散至液相主体 3 个过程,停留时间的改变必然会对上述 3 个过程造成影响,从而影响异丁烯叠合效果。

从图 4 中可以看出,在较低的空速下,随着空速增大,异丁烯的转化率降低的速率远小于 1-丁烯转化率的下降速率;当空速较高时,两者转化率的下降速率基本相同。这与 1-丁烯和异丁烯与树脂酸性中心的吸附能力有关,异丁烯在酸性中心的吸附能力要强于 1-丁烯,故空速对其影响要弱于 1-丁烯。由图 5 可以看出,随着空速的增大,TMP<sup>-</sup> 占 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的质量比持续升高,而 DMH<sup>-</sup> 则不断降低。因此,综合考虑异丁烯、1-丁烯的转化率和产物分布,需要控制合适的空速。

### 2.3 催化剂酸量对叠合反应的影响

在反应温度为 60℃、空速为 2 h<sup>-1</sup>、压力为 1 MPa 的条件下对不同钠交换率的 Na/DH-2 催化剂进行评价,结果如表 3 所示。

表 3 酸量对叠合反应的影响

催化剂	1-丁烯 转化率/ %	异丁烯 转化率/ %	C <sub>8</sub> <sup>-</sup> 选择性/ %	w(TMP <sup>-</sup> )/ w(DMH <sup>-</sup> )/ %	w(DMH <sup>-</sup> )/ w(TMP <sup>-</sup> )/ %
DH-2	90.91	99.07	69.16	70.59	29.41
6.09 Na/DH-2	75.66	99.46	70.17	73.92	26.08
17.6 Na/DH-2	25.36	80.58	82.62	88.60	11.40
26.6 Na/DH-2	22.16	61.19	84.68	91.30	8.70
30.8 Na/DH-2	20.42	55.66	84.46	90.95	9.05
38.0 Na/DH-2	15.19	39.30	90.84	93.01	6.99

由表 3 可以看出,随着催化剂酸量的减小,异丁烯和 1-丁烯的转化率逐渐减小,C<sub>8</sub><sup>-</sup> 的选择性逐渐增加,并且 TMP<sup>-</sup> 在 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 中所占的质量比越来越大。

将催化剂的酸量与异丁烯的转化率相关联,结

果如图 6 所示。

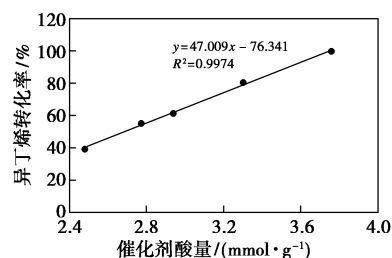


图 6 催化剂酸量与异丁烯转化率的关系

由图 6 可以看出,实验点几乎全部在拟合的直线上,说明异丁烯转化率与催化剂的酸量呈线性关系,催化剂的酸量越大,即树脂上的酸中心数量越多,异丁烯转化率越高。

C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性随着催化剂酸量的变化曲线如图 7 所示。

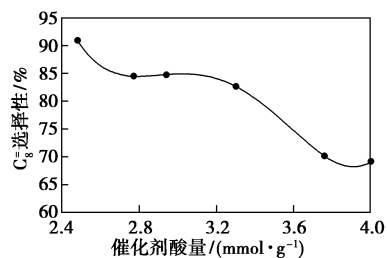


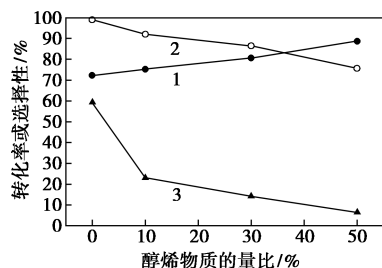
图 7 催化剂酸量与 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性的关系

由图 7 可以看出,随着酸量的增大,C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性逐渐变小,但两者并非线性关系。树脂的比表面积一定时,酸量越大,酸中心之间的距离越小,所吸附的异丁烯之间的距离也就越小,发生多聚的可能性就越大,故 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性越小。为了提高 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性,应控制树脂的酸量不宜太大,但同时为达到一定的异丁烯转化率,应保证树脂有一定的酸量。因此,必须选择合适的酸量才能达到可观的 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 收率。

### 2.4 抑制剂对叠合反应的影响

文献[12-19]中,通过添加醇类(如甲醇、叔丁醇)、水以及 MTBE 等极性物质占据树脂的酸性位,减弱树脂的酸强度,减少多聚副反应的发生,以达到提高 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性的目的。添加甲醇抑制剂虽然能有效提高 C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性,但也不可避免生成副产物 MTBE;由于叔丁醇的凝固点比较高,纯的叔丁醇在室温下(25℃)就可以冻结,在学校实验室条件下,必须与其他惰性溶剂混合才能由双柱塞泵打入反应器中,但惰性组分会对异丁烯叠合反应的转化率、产物分布等产生影响<sup>[20]</sup>。综合考虑,笔者采用乙醇作抑制剂,在温度 50℃、空速 2 h<sup>-1</sup>、压力 1 MPa 的条件下,考察 DH-2 催化 C<sub>4</sub> 烯烃选择性叠合反应的影

响,见图8。



1—C<sub>8</sub><sup>-</sup> 选择性;2—异丁烯转化率;3—1-丁烯转化率

图8 不同醇烯物质的量比下的异丁烯、1-丁烯转化率及C<sub>8</sub><sup>-</sup>选择性

由图8可以看出,在乙醇与异丁烯物质的量比(简称醇烯物质的量比)为50%的条件下,1-丁烯的转化率已低于10%,此时异丁烯的转化率仍在70%以上,与之前通过改变温度、空速以及催化剂酸量等条件相比有了较大的提高,同时C<sub>8</sub><sup>-</sup>选择性也从醇烯物质的量比为0时的72.27%升到醇烯物质的量比为50%时的88.64%。但在反应体系中加入乙醇后,乙醇会与异丁烯反应生成ETBE,虽然ETBE与MTBE相比在水中的溶解度极小,但2020年我国全面供应E10乙醇汽油后,ETBE的销路也将面临严峻的挑战,故本研究中醇烯物质的量比控制在50%以内。

### 3 结论

以炼厂混合C<sub>4</sub>为原料,DH-2型大孔磺酸树脂为催化剂,进行C<sub>4</sub>烯烃叠合工艺的研究,结果表明:

(1)异丁烯叠合反应中,温度对异丁烯的转化率和C<sub>8</sub><sup>-</sup>选择性影响较大。随着反应温度的升高,异丁烯和1-丁烯的转化率提高,C<sub>8</sub><sup>-</sup>选择性降低,若要控制1-丁烯转化率,需要控制反应在较低的温度下进行。

(2)空速越大,停留时间越短,异丁烯和1-丁烯的转化率越小,C<sub>8</sub><sup>-</sup>的选择性越高。因此,如果需要控制1-丁烯的转化率,提高C<sub>8</sub><sup>-</sup>的选择性,需要选择相对较高的空速。

(3)异丁烯的转化率与树脂的酸量呈线性正相关的关系,酸量越大,异丁烯的转化率越大,但C<sub>8</sub><sup>-</sup>选择性随着酸量的增加而减小。

(4)添加乙醇抑制剂,在保证异丁烯转化率的同时,有效地降低了1-丁烯的转化率,同时使C<sub>8</sub><sup>-</sup>的选择性有了一定的提高,但考虑到副产物ETBE的生成,醇烯物质的量比控制在50%的范围内。

### 参考文献

- [1] Hidalgo J M, Zbuzek M, ČERNÝ R, *et al.* Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality[J]. *Central Europe-an Journal of Chemistry*, 2014, 12(1): 1-13.
- [2] Malaika A, Rechnia-Gorący P, Kot M, *et al.* Selective and efficient dimerization of isobutene over H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/activated carbon catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2018, 301(3): 266-273.
- [3] Kriván E, Tomasek S, Hancsó J. The oligomerization of high olefin containing hydrocarbon by-products to clean engine fuels[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 136(34): 81-88.
- [4] 左杰. 碳四资源工业利用研究及展望[J]. *广东化工*, 2017, 44(8): 92-93.
- [5] 刘冰辉, 陈志荣, 尹红, 等. 异丁烯齐聚反应研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2013, 47(1): 188-192.
- [6] 李丹阳, 刘姝, 王晓宁, 等. C<sub>4</sub> 烯烃叠合反应及催化剂研究现状[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2016, 36(5): 1-5.
- [7] Bruno M Antunes, Alfrío E Rodrigues, Zhi Lin, *et al.* Alkenes oligomerization with resin catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 86-99.
- [8] Badia J H, Fité C, Bringué R, *et al.* Catalytic activity and accessibility of acidic ion-exchange resins in liquid phase etherification reactions[J]. *Top Catal*, 2015, 58: 99-932.
- [9] 马克存, 徐婷婷, 马立莉. 异丁烯齐聚催化剂的研究进展[J]. *炼油与化工*, 2017, 28(4): 1-4.
- [10] 张昕, 王建伟, 钟进. 丁烯齐聚反应催化剂及其工艺的研究进展[J]. *石油化工*, 2004, (3): 270-276.
- [11] 杜铭, 陈微微, 宋月芹, 等. 钠交换 Amberlyst 15 催化异丁烯叠合制二异丁烯[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(3): 419-425.
- [12] Zhang J, Ohnishi R, Okuhara T, *et al.* Preferential oligomerization of isobutene in mixtures of isobutene and 1-butene over 12-tungstosilicic acid supported on silica[J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 353(1): 68-73.
- [13] Honkela M L, Krause A O I. Influence of polar components in the dimerization of isobutene[J]. *Catalysis Letters*, 2003, 87(3-4): 113-119.
- [14] 周晓龙, 谢宇, 陈微微, 等. 异丁烯二聚制备高品质航空汽油调和组分[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2016, 41(3): 43-47.
- [15] 徐泽辉, 房鼎业. 异丁烯二聚反应[J]. *化学进展*, 2007, (9): 1413-1418.
- [16] 董毓华. 我国丁烯二聚和 MTBE 生产工艺发展方向探讨[J]. *石化技术*, 2018, 25(4): 330.
- [17] 徐泽辉, 叶军明, 瞿卫国, 等. 叔丁醇中强酸性阳离子交换树脂催化异丁烯齐聚动力学[J]. *石油化工*, 2007, (3): 261-266.
- [18] 徐泽辉, 叶军明, 瞿卫国, 等. 异丁烯在强酸性阳离子交换树脂上的齐聚动力学[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2007, (2): 157-162.
- [19] Sandip Talwalkar, Mehul Chauhan, Preeti Aghalayam, *et al.* Kinetic studies on the dimerization of isobutene with ion-exchange resin in the presence of water as a selectivity enhancer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(4): 1312-1323.
- [20] 滕波涛, 刘雪暖, 段红玲, 等. 惰性组分对异丁烯齐聚反应的影响[J]. *青岛化工学院学报(自然科学版)*, 2002, (4): 20-22, 33. ■