

异丁烯齐聚催化剂的研究进展

毛远洪, 王宪周*, 蒋文军

(中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

摘要:异丁烯作为化工领域中重要的生产原料,其二聚物和三聚物是重要的化工中间体。阐述了异丁烯齐聚催化剂的研究进展(固体磷酸催化剂、负载型催化剂、酸性树脂催化剂、分子筛催化剂、离子液体催化剂等),并分析了不同催化剂的优缺点。探讨了异丁烯二聚物、三聚物的应用方向,并对异丁烯齐聚研究方向及工业化应用进行了展望。

关键词:异丁烯齐聚;酸性树脂催化剂;分子筛催化剂;二聚物;三聚物

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0066-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.012

Research progress of catalysts for oligomerization of isobutene

MAO Yuan-hong, WANG Xian-zhou*, JIANG Wen-jun

(SINOPEC Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, China)

Abstract: Isobutene is widely used as an important raw material in chemical industry. The dimer and trimer produced by oligomerization of isobutene are important intermediates applied in synthesis of organic chemicals. The research progress of different catalysts applied in the oligomerization of isobutene such as solid phosphoric acid catalysts, supported catalysts, acid resin catalysts, zeolite catalysts, ionic liquid catalysts is summarized, the advantages and disadvantages of different catalysts are analyzed. The application of dimerization and trimerization of isobutene is discussed, and the research direction of isobutene oligomerization and industrial applications are prospectively reviewed.

Key words: oligomerization of isobutene; acid resin catalysts; zeolite catalysts; dimer; trimer

我国 C₄ 资源丰富,2024 年我国异丁烯产能约为 1 050 万 t。目前,异丁烯的主要用途是与甲醇反应生成甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE),并用于调和汽油,增加汽油的燃烧度、提高汽油的辛烷值^[1]。随着国家发改委等部门发布《扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇的实施方案》和 MTBE 作为汽油添加剂的限制使用,拓展异丁烯的利用途径引起了广泛的关注。

异丁烯作为原油加工过程中重要的有机化工原料,其二聚物和三聚物是重要的有机原料。二异丁烯经加氢后生成异辛烷,是理想的汽油添加剂;二异丁烯与苯酚可生产辛基酚,用于酚醛树脂、橡胶硫化剂和除锈剂等领域;二异丁烯氢甲酰化后加氢可生产异壬醇,用于生产洗涤剂、润滑油等^[2]。三异丁烯经氢甲酰化、加氢后生成的异构十三醇可用于生产表面活性剂和润滑油等。此外,三异丁烯加氢产物异构十二烷在生物毒理上具有明显的优势,满足严苛的环保要求,是市场上附加值较高的溶剂油^[3]。

异丁烯齐聚是重要的酸催化反应,早期的催化

剂以液体强酸为主,虽然反应转化率较高,但是腐蚀性强,目标产物收率低,并且催化剂不易分离,难以符合绿色化、清洁化的发展理念。因此,开发环境友好型的非均相催化剂引起广泛关注,主要有固体磷酸催化剂、负载型催化剂、酸性树脂催化剂、分子筛催化剂、离子液体催化剂等催化剂^[4]。

本文中综述了异丁烯齐集成二异丁烯、三异丁烯催化剂的研究进展,并对各种催化剂优缺点进行了总结。分析了异丁烯二聚物和三聚物的应用方向,并对异丁烯的产业发展做出了分析与展望。

1 异丁烯齐聚催化剂

1.1 固体磷酸催化剂

固体磷酸催化剂是将强磷酸负载在硅藻土、活性炭等载体制备而成,已在烯烃聚合领域得到广泛应用^[5]。固体磷酸催化剂制备工艺简单、价格便宜,但是容易泥化,影响催化剂的运行寿命。

袁梅卿等^[6]开发了 Si-P-B-D 四元体系的 T-99 固体磷酸催化剂,添加化合物 D 后,T-99 催化剂活性和稳定性均得到显著提升。在异丁烯齐聚反应

收稿日期:2026-02-12;修回日期:2026-03-19

基金项目:中国石油化工集团有限公司项目(125033)

作者简介:毛远洪(1971-),男,硕士,高级工程师,研究方向为科技开发和管理,maoyh.mmsh@sinopec.com;王宪周(1990-),男,博士,高级工程师,研究方向为有机和精细化工技术开发,通讯联系人,wangxzh6666.mmsh@sinopec.com。

中,异丁烯的转化率达到 85%, C_8 烯的选择性达到 85.4%。在 2 000 h 的连续运行过程中,T-99 催化剂活性未出现下降,催化剂形态基本保持,表现出优异的理化性能和运行稳定性。杨玉明等^[7]采用 T-99 固体磷酸催化剂进行异丁烯叠合生产高辛烷值汽油组分的工业试验。结果表明,异丁烯的单程转化率可达 91.18%,异辛烯的选择性为 63.06%。Johannes 等^[8]通过浸渍法制备了一系列固体磷酸催化剂,并通过优化磷酸浓度、浸渍温度、焙烧温度等条件,提升了催化剂的反应性能,催化剂运行寿命提高 30%。Anna 等^[5]采用以活性炭为载体,通过等体积浸渍的方法制备了不同磷酸负载量的 H_3PO_4/AC 催化剂。研究结果表明 40% H_3PO_4/AC 为催化剂时,异丁烯转化率为 75%, C_8 烯选择性为 90%, C_{12} 烯的选择性为 10%。研究者认为稳定的强酸中心和促进产物扩散的大孔,共同赋予了催化剂优异的反应性能。

1.2 负载型催化剂

负载型催化剂主要由活性组分、助催化剂和载体组成,其中活性组分和助催化剂具有催化活性,载体为活性组分及助催化剂提供分散和适宜的孔结构^[9]。在异丁烯齐聚反应中,负载型催化剂主要是采用浸渍法将硫酸盐负载在载体上制备的硫酸盐催化剂。

段红玲等^[9]制备了 $Fe_2(SO_4)_3-NiSO_4/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂,并探究了异丁烯齐聚反应催化性能。结果表明当 $n(Fe):n(Fe+Ni)$ 为 0.67,活性组分负载量为 7%,异丁烯转化率约为 90%, C_8 烯和 C_{12} 烯的总选择性 >85%。成型后的催化剂虽然活性下降约 6%,但是 C_8 烯选择性升高约 8%, C_8 烯和 C_{12} 烯的总选择性维持在 93%左右。苏德香等^[10]采用浸渍法制备了 $Al_2(SO_4)_3/SiO_2$ 催化剂,并表征了催化剂表面活性组分的存在状态,以及添加 NaOH 对催化剂性质的影响。添加 NaOH 后,部分中强酸中心转化为弱酸中心,但不改变 $Al_2(SO_4)_3$ 的分散状态。研究结果表明 $Al_2(SO_4)_3/SiO_2$ 催化剂表面的中强酸中心起催化作用,并且在 $Al_2(SO_4)_3$ 为 0.11 mmol 且 NaOH 与 SO_4^{2-} 的摩尔比为 0.25 时,在 70 h 的运行时间内 C_8 烯选择性一直大于 95%。罗祥生等^[11]以硫酸亚铁和硫酸镍为原料,制备了系列 $Fe_2(SO_4)_3-NiSO_4/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。研究结果随着 Fe 负载量的逐渐升高,异丁烯的转化率先升高,后降低,当 Fe 负载量为质量分数 7%~8%,异丁烯的转化率最高;当 Fe 负载量为质量分数 8%和 5%时,三聚物的选

择性较低,二聚物选择性较高。薛景航等^[12]采用等体积浸渍法制备不同负载量的 $ZnSO_4/Al_2O_3$,并用于异丁烯齐聚催化反应。研究发现在 $ZnSO_4$ 负载量 <15%时,表面酸性主要以 L 酸为主,B 酸含量较少,并且 B 酸数量随焙烧温度升高而逐渐增加。当焙烧温度低于 350℃时,催化剂 B 酸中心消失,较高的硫酸盐分散度和 L 酸数量有利于提高异丁烯转化率和 C_8 烯选择性。

1.3 酸性树脂催化剂

酸性树脂催化剂因价格低廉、催化性能稳定、反应条件温和等优点,已广泛应用于醚化、酯化、齐聚等反应^[13]。在异丁烯齐聚反应中,常用的树脂催化剂包括 Amberlyst-15、Amberlyst-35、全氟磺酸(Nafion)等树脂催化剂^[14]。

Yoon 等^[14]对比了 Amberlyst-15、Amberlyst-31、Amberlyst-35、Amberlyst-40 和 WK-40 树脂催化剂对异丁烯三聚制备 C_{12} 烯的反应性能。研究发现含有高浓度的磺酸基团的大孔离子交换树脂上,反应温度升高和空速降低均能提高异丁烯转化率。当以 Amberlyst-35 为催化剂,反应温度为 70℃、异丁烯的空速为 $10 h^{-1}$ 时,异丁烯转化率为 93.6%, C_{12} 烯的选择性为 68.0%。与脱水的树脂相比,含有少量水或者乙醇的树脂稳定性得到明显提升,表明水或乙醇有利于减少积碳,从而提高催化剂的运行寿命。周晓龙等^[15]考察了反应工艺条件和甲醇的添加对 Amberlyst15 催化异丁烯二聚反应性能的影响。研究结果表明,降低反应温度和提高空速均可显著提高 C_8 烯的选择性,但无法抑制 C_{12} 和 C_{16} 烯的生成。当采用甲醇与异丁烯一起进料时,不仅可以联产 MTBE, C_8 烯的选择性可以提高至 96.9%。杜铭等^[16]通过离子交换法制备了一系列 Na 交换的 Amberlyst15(Na/A15)树脂催化剂,并在固体床反应器探究了其异丁烯齐聚的反应性能。研究结果表明,Na 交换率逐渐提高,异丁烯转化率逐渐下降, C_8 烯的选择性增加。当反应温度为 30~50℃时,Na 交换率为 47%时,47Na/A15 催化剂上 C_8 烯的选择性均大于 93%。并且与 A15 相比,离子交换后的 47Na/A15 催化剂展现出更好的原料适用性。葛跃娜等^[17]以磺酸树脂 DH-2 为催化剂,探究其在混合 C_4 烯烃的叠合反应性能。当添加乙醇为抑制剂,可降低 1-丁烯转化率,提高 C_8 烯的选择性,当乙醇/异丁烯的摩尔比为 0.5 时,异丁烯转化率为 75.63%, C_8 烯的选择性为 88.64%。

1.4 分子筛催化剂

沸石分子筛催化剂具有反应活性高、种类多样性、均匀的孔道结构、择形作用等特点,分子筛结构和酸性位点可调控,因此在烷基化、异构化、烯烃选择性齐聚反应中得到广泛的应用^[18]。

董平平等^[19]以六亚甲基亚胺为模板剂,硅溶胶为硅源,偏铝酸钠为铝源,采用动态水热法合成了不同硅铝比的 MCM-22 分子筛。研究结果表明硅铝比对异丁烯齐聚反应性能影响较小,优化制备条件和反应条件后, MCM-22 分子筛为催化剂时,异丁烯转化率大于 50%, C₈ 烯的选择性大于 95%。Torresa 等^[20]探究了 SiO₂/Al₂O₃ 比对 β 分子筛催化异丁烯二聚反应性能的影响。随着 SiO₂/Al₂O₃ 比的增加, β 分子筛的酸量逐渐降低,异丁烯转化率逐渐降低, C₈ 烯的选择性逐渐下降。当 SiO₂/Al₂O₃ 为 60 时, MZB60 催化剂上异丁烯转化率为 66%, C₈ 烯的选择性最高,为 92%。崔婷婷等^[21]采用固定床反应器探究了固体磷酸催化剂、酸性阳离子交换树脂催化剂和 Hβ 分子筛对异丁烯齐聚反应的影响,反应结果表明固体磷酸催化剂适用于 C₈ 烯的生产,酸性阳离子树脂催化剂及改性的分子筛催化剂(Hβ)适合生产 C₁₂ 烯。Hβ 分子筛为催化剂时,异丁烯转化率最高,可以达到 88%。霍文涛等^[22]对比了不同分子筛(EUO、MOR、β、MWW)催化异丁烯齐聚反应的性能。结果表明 MWW 分子筛表现出最佳的运行稳定性,并且在反应温度为 160℃、压力为 0.5 MPa、异丁烯空速为 20 h⁻¹时,异丁烯转化率为 80%, C₈ 烯的选择性可达 55%。通过对 MWW 分子筛进行碱处理可以发现,温和的碱处理有利于 C₈ 烯的扩散,提高 C₈ 烯的选择性。Chen 等^[23]考察了 Co 负载量对 Co/β 催化异丁烯齐聚反应性能的影响。当 Co 负载量为质量分数 6%时, 6Co/β 催化剂在 60℃、1 MPa、空速为 1 h⁻¹条件下,异丁烯转化率为 74%, C₈ 烯的选择性为 70%,收率为 51.69%。

1.5 离子液体催化剂

离子液体催化剂同时具有固体酸催化剂的不易挥发性和液体酸的高反应活性,并且离子液体催化剂的结构和酸性易于调控,因此在烷基化、叠合反应等有机合成与催化中展现出广泛的应用前景^[24]。

杨淑清等^[24]制备了不同阳离子和阴离子结构的离子液体,并在高压釜中探究了离子液体对异丁烯齐聚反应的催化性能的影响。以无水 FeCl₃ 基离子液体为催化剂时,异丁烯转化率为 85%, C₈ 烯的选择性为 22.87%, C₁₂ 烯为 57.43%。在此基础上,

杨淑清等发现在以无水三氯化铁和盐酸三乙胺合成离子液体时,当 FeCl₃ 的摩尔分数 ≥ 0.55 时,异丁烯转化率能达到 85%,液相中 C₈ 和 C₁₂ 烯的含量之和大于 80%。此外,作者发现在加入摩尔分数 0.25% 的 CuCl 时,异丁烯转化率为 98%,产物主要为 C₈ 和 C₁₂ 烯(90.20%)。Csaba 等^[25]将 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑三氟磺酸盐负载于 SiO₂ 表面制备成负载型离子液体催化剂,并用于烯烃选择性叠合反应。在该离子液体催化剂上,反应活性顺序为异丁烯 > 1-丁烯 > 1-戊烯,并且 100℃、反应 5 h,异丁烯转化率为 100%, C₁₂ 烯的选择性可以达到 51%。Liu 等^[26]制备了不同载体(二氧化硅、分子筛)负载的氯铝酸盐离子液体催化剂,并用于异丁烯三聚反应中。由于离子液体与硅烷醇基团的强相互作用,引起 Al₂Cl₇⁻ 与 SiO₂ 之间形成协同作用,因此 IL/SiO₂ 表现出最佳的反应性能。当离子液体负载量为 30% 时,异丁烯的转化率为 91.4%, C₁₂ 烯的选择性为 79.4%。余晓佳等^[27]合成了 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑三氟磺酸盐和 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑硫酸氢盐 2 种咪唑基离子液体并用于异丁烯齐聚的反应。当 2 种离子液体比例为 1:1 时,异丁烯转化率为 84%, C₈ 烯的含量为 77%。优化搅拌器型式后,催化剂可复用 6 次,异丁烯转化率均 > 70%, C₈ 烯的选择性均 > 90%。Chen 等^[28]合成了一系列无金属的酸性离子液体,并系统研究其在异丁烯叠合中的反应性能。研究表明, [TENBs][CF₃SO₃] 催化剂表现出最优异的异丁烯反应性能,异丁烯转化率为 88%, C₈ 烯的选择性可以达到 79%,并且经过 25 次重复使用后,催化剂并未观察到明显的失活。

2 异丁烯齐聚产物的应用

异丁烯齐聚产物(二聚物、三聚物)是合成表面活性剂、增塑剂、润滑油、润滑脂的重要中间体,可用于润滑油、洗涤剂、医药、香精及染料工业等领域。因此,开发异丁烯齐聚技术有助于拓展异丁烯的应用途径,打破异丁烯产品同质化局面,提高异丁烯下游产品的附加值。

2.1 二聚产物的应用

异丁烯二聚物的利用:一是生产异辛烷,用于代替 MTBE;二是生产增塑剂和润滑油。

异辛烷经加氢反应生成异辛烷。异辛烷具有高辛烷值、低敏感度、良好的燃烧性和抗爆性能等优点,可以替代 MTBE 加入汽油中,是优异的清洁汽油

的理想添加剂^[1]。

异辛烯与苯酚反应可以生成辛基酚,辛基酚可以用于橡胶加工的硫化剂和增黏剂,提高橡胶的使用寿命。异壬醇的合成过程主要是异辛烯先经过氢甲酰化反应生成异壬醛,异壬醛经加氢过程生成异壬醇^[2]。异壬醇与邻苯二甲酸酐通过酯化反应生成邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)经过加氢催化剂进行加氢后可生成环保型增塑剂环己烷二甲酸二异壬酯,其毒理性能优异,符合国内外日益严苛的环保与健康法规要求,可用于玩具、食品包装、医疗器械等对材料安全极为敏感的塑料制品领域^[29]。

此外,异辛烯经氢甲酰化生成异壬醛,异壬醛经氧化反应生成异壬酸。高支链异壬酸优良的润湿性、渗透性和乳化性等独特的性能,使其在润滑剂、工业洗涤剂等行业有着重要的用途。异壬酸主要作为合成冷冻机油、润滑剂原料,也可作为金属皂和金属加工液的原料、防锈添加剂等。

2.2 三聚产物的应用

异丁烯三聚产物可作为柴油的添加剂,并可用于生产洗涤剂、润滑酯,此外可用于农药乳化剂、香精、医药及染料工业等领域。

异丁烯的三聚产物可以与二氧化碳进行羧化反应得到叔酸化合物,是合成叔碳酸化合物的理想原料,可用于农药、化妆品和聚合物等方面,以及生产叔碳酸酐、过氧化酯类化合物等。

异构十二烯与苯酚可生成十二烷基酚。十二烷基酚是良好的抗氧化剂、表面活性剂和润滑油添加剂的重要原料,可与环氧乙烷通过加成反应生成烷基酚非离子型表面活性剂^[30]。异构十二烯经加氢后生成异构十二烷,在生物毒理上具有明显的优势,同时满足严苛的环保要求,是目前市场上附加值较高的一类溶剂油^[3]。

3 结语

随着我国炼油产能的不断增加,MTBE被禁用,异丁烯面临产能过剩和产品同质化严重的局面亟待解决。因此,开发齐聚技术、形成产业链、提高下游产品的附加值是异丁烯未来的发展方向。

目前,固体磷酸催化剂具有较高的反应活性,但是催化剂容易泥化,不易再生。负载型催化剂虽然制备方法简单,酸性强度可调控,但是可能会引入硫酸盐等杂质。酸性树脂催化剂成本低、反应温度较低、目标产物选择性高,但是需要克服催化剂再生问

题。分子筛催化剂具有择形催化的作用、酸性和孔结构可调控、稳定性高、再生方便等优点。离子液体催化剂转化率高,但是合成过程烦琐,成本较高,多见于实验室应用。因此,分子筛催化剂、可再生树脂催化剂将在异丁烯齐聚工业化中占据重要地位。

随着 MTBE 作为汽油添加剂逐渐被淘汰、禁用,通过对 MTBE 装置进行改造,将混合 C₄ 烃中的异丁烯选择性齐聚转化成异辛烯,并经加氢反应生成异辛烷,有利于提高装置的整体效益。此外,开发异丁烯选择性齐聚成套技术,提高异丁烯二聚物和三聚物选择性,促使异丁烯下游产品走高端化、精细化发展路径,提高异丁烯下游产品的附加值,不断拓展其在汽油、润滑油、表面活性剂、增塑剂、医药、塑料与橡胶加工等领域的应用。

参考文献

- [1] 赵燕,王景政,李琰,等.国内 C₄ 烃叠合-加氢工艺制异辛烷技术进展及应用前景分析[J].化工进展,2019,38(12):5314-5322.
- [2] 李涛.增塑剂醇异壬醇的生产工艺及开发前景[J].石油化工技术与经济,2018,34(5):59-62.
- [3] 王怀,王鑫,刘纾言,等.环保型溶剂油发展趋势分析[J].炼油技术与工程,2023,53(6):55-59.
- [4] 苏海兰,史立杰,高珠,等.异丁烯制备二异丁烯催化剂研究进展[J].工业催化,2019,27(5):22-25.
- [5] Anna M,Paulina R G,Monika K, et al. A selective and efficient dimerization of isobutene over H₃PO₄/activated carbon catalysts[J].Catalysis Today,2018,301:266-273.
- [6] 袁梅卿,姚亚平,徐菁,等.新一代固体磷酸催化剂 T-99 研制[J].化学世界,2002,(5):239-242,280.
- [7] 杨玉明,缪炜,高玉杰,等.T-99 催化剂 2-丁烯齐聚工业应用[J].石油炼制与化工,2005,36(10):54-57.
- [8] Johannes H C,Thomas N M,Nicolaas M P, et al. An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery[J].Applied Catalysis A: General,2006,(308):204-209.
- [9] 段红玲,刘雪暖,鞠建民,等.异丁烯齐聚反应催化剂的制备与评价[J].中国石油大学学报:自然科学版,2008,32(6):147-150.
- [10] 苏德香,纪敏,田福平,等.碱性助剂对负载型固体酸催化剂上异丁烯齐聚的影响[J].石油化工,2009,38(6):598-602.
- [11] 罗祥生,石海信,晁会霞.负载型 Fe₂(SO₄)₃-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂制备条件对异丁烯齐聚反应性能的影响[J].石油化工,2017,46(8):1007-1011.
- [12] 薛景航,陈仕琪,纪敏.ZnSO₄/Al₂O₃ 催化剂上异丁烯齐聚反应的研究[J].石油化工,2019,48(2):103-108.
- [13] 何罡,赵青平,管秀明,等.离子交换树脂在工业催化中的应用[J].辽宁化工,2019,48(3):262-265.

(下转第 76 页)