

# 乙基叔丁基醚合成催化剂的研究进展

王华军, 吴江, 杨伯伦

(西安交通大学化学工程系, 陕西 西安 710049)

**摘要:**综述了国内外合成乙基叔丁基醚(ETBE)的催化剂研究现状,介绍了 ETBE 在不同催化剂上合成的反应机理。比较了阳离子交换树脂、分子筛、固体超强酸和杂多酸等不同催化剂的催化活性、选择性、稳定性等特点;讨论了采用催化精馏法合成 ETBE 时催化剂的各种装填技术。指出今后的研究方向是采用引入拉电子基团的方法改善树脂催化剂的热稳定性和选择性,通过离子交换等调节酸性的方法进一步提高分子筛催化剂的催化活性;同时应加强对固体超强酸和杂多酸催化剂的基础研究。

**关键词:**乙基叔丁基醚(ETBE);催化剂;催化填料

中图分类号:TQ223.24

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)07-0022-05

## Advances in synthetic catalysts for ethyl *tert*-butyl ether

WANG Hua-jun, WU Jiang, YANG Bo-lun

(Department of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The research status on the synthetic catalysts of ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) at home and overseas is reviewed, and the reaction mechanisms for producing ETBE on the surfaces of different catalysts are analyzed. Catalytic activity, selectivity and stability of cation exchange resin, molecular sieve, solid super acids and heteropolyacids are compared. Preparation technologies for catalyst packing for synthesis of ETBE by catalytic distillation are discussed. It is pointed out that the thermo-stability and selectivity for cation exchange resin catalysts should be improved by adding the acceptor electronic groups such as halogen, nitro-group, acetyl and metal ion; the catalytic activity can be increased for molecular sieve catalysts by adjusting acidity using the ion exchange method; the fundamental research on solid super acids and heteropolyacids also should be strengthened to establish the base for the industrial production of ETBE.

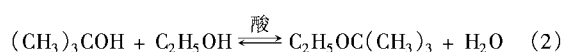
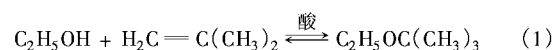
**Key words:** ethyl *tert*-butyl ether (ETBE); catalyst; catalyst packing

由于甲基叔丁基醚(MTBE)产生二次污染报道的出现,一些地区已限制使用。同 MTBE 比较,乙基叔丁基醚(ETBE)更具有优越性,主要体现在:①辛烷值(111)高于 MTBE(109);②雷德蒸汽压(27.6 MPa)低于 MTBE(55.2 MPa);③含氧量(15.7%)低于 MTBE(18.2%);④沸点(71.7℃)高于 MTBE(55.0℃),既可以减少发动机内的气阻,又可降低蒸发损失;⑤生产原料之一乙醇可以通过生物发酵手段获得,发展 ETBE 生产,可一举两得地促进生化工程的发展。因此,ETBE 成为 MTBE 换代产品的首选。

目前,西欧和北美一些国家已实现了 ETBE 小规模工业化生产,而且相关研究还非常活跃。国内尚处于实验室研究阶段,还需进一步加强研究开发力度,尤其是合成 ETBE 的催化剂研究。

## 1 合成反应机理

ETBE 可由乙醇和 C<sub>4</sub> 馏分中的异丁烯反应生成,也可由乙醇和丙烯氧化副产物叔丁醇反应生成。



式(1)和式(2)两个反应都是在适宜的条件下在酸性催化剂上发生的。ETBE 的合成反应机理因所用催化剂的种类不同以及反应物不同而有异。在酸性树脂催化剂上,乙醇和异丁烯可能按 2 种不同的反应机理合成 ETBE:一种是 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW)机理,按照该机理,乙醇和异丁烯首先同时被吸附在催化剂的活性点上,然后反应生成 ETBE;而另一种为 Eley-Rideal(ER)机理,按照该机理,仅有乙醇被吸附到催化剂的活性点上,然后再与反应液中的异丁烯反应生成 ETBE。Fite 等<sup>[1]</sup>和 Sola 等<sup>[2]</sup>的研究表明,从反应活化能角度比较可知,ER 机理更合理。

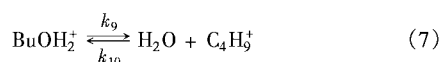
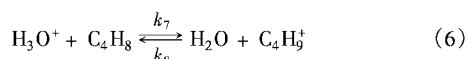
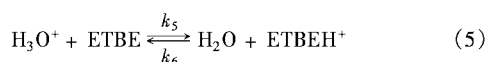
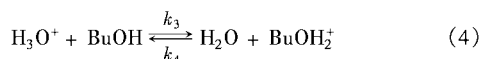
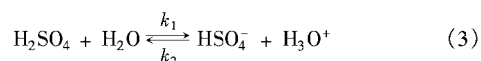
在沸石分子筛催化剂上,乙醇和异丁烯气相合成 ETBE 的机理与 ER 机理有些类似。Larsen 等<sup>[3]</sup>研究了在 H-丝光沸石上乙醇和异丁烯气相合成

收稿日期:2005-01-19

作者简介:王华军(1976-),男,博士生;杨伯伦(1954-),男,教授,博士生导师,主要从事反应、分离及其相互耦合的研究工作,通讯联系人,029-82668980,blunyang@mail.xjtu.edu.cn。

ETBE 的反应动力学,结果表明沸石孔内较高的乙醇浓度限制了反应的进行,但同时也抑制了异丁烯的二聚反应,并确保了沸石的稳定性。他们提出的反应机理为:乙醇分子预先吸附在沸石分子筛的酸性位上,形成的  $C_2H_5O^+H$  正离子,进攻异丁烯的  $C=C$  双键,从而形成 ETBE 分子。

以上机理均是在固体催化剂上得出的,如果采用液体酸为催化剂,并以乙醇和叔丁醇为反应物,则反应机理与上述机理明显不同。Habenicht 等<sup>[4]</sup>研究了用稀硫酸(浓度小于或等于 0.001 mol/L)为催化剂,在高温、高压(170℃, 3 MPa)下,采用含水乙醇和叔丁醇液相合成 ETBE 的反应,得出的反应机理由以下几个基元反应构成:



上述基元反应中,  $BuOH$ 、 $BuOH_2^+$ 、 $ETBEH^+$ 、 $C_4H_9^+$  分别为叔丁醇、质子化的叔丁醇、质子化的 ETBE 及叔碳正离子。而质子化的叔丁醇生成叔碳正离子的反应为速率控制步骤。Hebenicht 进一步指出,叔丁醇比异丁烯更易形成叔碳正离子,而叔碳正离子的形成又是生成 ETBE 的关键;因此,在 ETBE 的合成反应中,叔丁醇的反应速度高于异丁烯,而且水的存在主要是减少了叔丁醇的转化率而对 ETBE 的产率影响较小。

## 2 液体酸催化剂

液体酸曾经是 ETBE 合成的主要催化剂, Norris 和 Rigby 首次合成 ETBE 时所用的催化剂就是浓硫酸。近年来从环境友好角度考虑,其使用已经逐渐减少。但是,当反应系统含水而且合成工艺选择适当时,液体酸仍有一定的优势。

Matouqa 等<sup>[5]</sup>研究了不同液体酸催化剂( $H_2SO_4$ 、 $KHSO_4$ 、 $NaHSO_4$ )对含水 [ $x(H_2O) = 80\%$ ] 乙醇和叔丁醇反应精馏合成 ETBE 的催化性能的影响,指出  $KHSO_4$  效果最好,而在其他几种催化剂作用下,叔丁醇的脱水反应占优势。杨伯伦等<sup>[6]</sup>的研究也得出了类似的结论。

用液体酸作催化剂的优点在于,与固体酸催化剂相比,催化活性受水的影响小,可以采用较低浓度的乙醇作反应物,由此降低了产品成本。不足之处主要是液体酸对设备腐蚀严重,易流失,且大多会加速脱水反应,导致副产物产生,选择性下降。

## 3 阳离子交换树脂

阳离子交换树脂是目前在工业上广泛采用的醚化催化剂,主要品种为大孔磺酸型阳离子交换树脂。国外大多采用 Amberlyst-15(A-15)、Amberlyst-35(A-35)、Lewatit K2631、Bayer K2631 型等。国内则主要采用我国自行开发的 D-72、S-54、D005、QRE 型树脂催化剂等,这些树脂都是二乙烯苯交联的聚苯乙烯聚合物。

Gómez 等<sup>[7]</sup>研究了在树脂催化剂 Bayer K2631 上合成 MTBE 和 ETBE 的动力学,结果表明,在 313 ~ 353 K、1.6 MPa 下,MTBE 比 ETBE 更快达到平衡。Cunill 等<sup>[8]</sup>也研究了在树脂 Bayer K2631 上 MTBE 和 ETBE 液相合成中水的影响,结果表明,水的存在对

(上接第 21 页)

- [20] Toti U S, Aminabhavi T M. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 228(2): 199 - 208.
- [21] Paris J, Joave C M, Nuel D. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237(1-2): 9 - 14.
- [22] Lus S J, Wang F J, Hsiaw S Y. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1-2): 149 - 158.
- [23] Kusumocahyo S P, Kanamori T, Sumaru K. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 231(1-2): 127 - 132.
- [24] Okumus F, Gurkan T, Yalmaz I. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 223(1-2): 23 - 38.

- [25] Matsui S, Paul D R. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 213(1-2): 67 - 83.
- [26] Xu W Y, Paul D R, Koros W J. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 219(1-2): 89 - 102.
- [27] Yoshida W, Cohen Y. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 213(1-2): 145 - 157.
- [28] Polyakov A M, Starannikova I E, Yampolskii Y P. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238(1-2): 21 - 32.
- [29] An Q F, Qian J W, Wang L N. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 222(1-2): 113 - 122.
- [30] Jessie I S, Peng S H. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 222(1-2): 203 - 217. ■

平衡常数影响不大,却大大降低了 MTBE 和 ETBE 的生成速度,水的抑制作用因其与异丁烯反应转化为叔丁醇而减弱。Sneesby 等<sup>[9-10]</sup>以 A-15 为催化剂,对反应精馏合成 ETBE 的过程进行了动态模拟和定态模拟。

杨伯伦等<sup>[11]</sup>以乙醇与叔丁醇为原料,比较了国产树脂 S-54、D-72 与国外 A-15 树脂合成 ETBE 的反应过程,结果表明,国产 D-72 型树脂催化活性好,S-54 型树脂选择性较好。吕爱梅等<sup>[12]</sup>则研究了在 QRE 型树脂上 ETBE 的合成工艺,他们采用固定床与催化精馏塔组合的醚化工艺进行中试研究,利用侧线循环提高产品纯度,异丁烯的转化率可达 99% 以上,产品 ETBE 的纯度可达 97% 以上。

与均相催化剂相比,树脂催化剂的优点是活性高,易与产品分离,对设备腐蚀性较小,选择性较高等。不足之处则主要体现在:①树脂催化剂稳定性较差,升高温度(大于 373.15 K)时,磺酸基团易脱落,造成催化剂失活,腐蚀设备并污染产品;②随着温度的升高,树脂催化剂选择性变差,齐聚副反应增加,副产物增多;③工业上为了提高烯烃转化率,抑制副反应,往往采用较高的醇烯比,从而导致需要较高的能耗来实现反应物的循环使用。因此,树脂催化剂的改性已成为该领域一个重要的研究方向。

对树脂催化剂改性的主要目的是提高其热稳定性。研究表明,影响聚苯乙烯系阳离子交换树脂热稳定性的主要因素是磺酸基团和芳环之间的键断裂<sup>[13]</sup>。为了提高此键的稳定性,目前采用的方法是在苯环上引入一些拉电子的基团,如卤素、硝基、乙酰基,以及一些金属离子等。当然,这些改性方法的成功与否,除了能使树脂热稳定性提高外,还应综合考虑改性方法对树脂孔隙率、交换容量,以及催化醚化反应的活性、选择性等的影响。

#### 4 分子筛催化剂

沸石催化剂近年来研究较为广泛,目前所研究的种类有  $\beta$ 、HZSM-5、HY、MCM-22、H-丝光、US-Y、Omega、磷酸镓 Croverite 沸石等。

Tau 等<sup>[14]</sup>的研究表明,在 HZSM-5 沸石上,异丁烯转化为 ETBE 的转化率比在 A-15 树脂上低得多。Fricke 等和 Richter 等研究了磷酸镓 Cloverite 沸石对气相合成 ETBE 的催化性能,在 102℃ 时,ETBE 的最大收率可达 20%,选择性可达 83%~84%。

最近 Collignon 等<sup>[15]</sup>又研究了在不同硅铝比的 US-Y、 $\beta$ 、ZSM-5 沸石上气相合成 ETBE 的催化性

能,并同 A-15 树脂及 H-丝光沸石及氢型 Omega 沸石进行了比较,得到了在不同沸石上 ETBE 在 45℃ 时的收率及 C<sub>8</sub> 烃在 100℃ 时的收率。从而得到几种沸石的活性排序为: $\beta$  沸石 > US-Y > H-丝光沸石  $\geq$  Omega  $\geq$  ZSM-5。

国内李自运等<sup>[16]</sup>也对在 H $\beta$ 、HZSM-5、HY、HM-CM 上低温加压条件下液相合成 ETBE 的催化性能进行了研究。结果表明,H $\beta$  沸石的催化活性与 A-15 相当,远远高于其他沸石分子筛催化剂。醇烯比对 H $\beta$  沸石催化剂上 ETBE 的合成影响较大。他们进一步指出  $\beta$  沸石独特的孔结构及相对较大的比表面积是 H $\beta$  沸石具有最高的催化活性的原因。

余少兵等<sup>[17]</sup>研究了以  $\beta$  分子筛为催化剂时 ETBE 液相合成的动力学。结果表明,异丁烯对反应有促进作用,而乙醇抑制了反应的进行。还发现  $\beta$  分子筛在 140℃ 下仍具有很好的催化性能,热稳定性较好。李永红等<sup>[18]</sup>则研究了用乙酸蒸气改性的  $\beta$  分子筛催化合成 ETBE 的活性,异丁烯的转化率为 60.0%~93.5%,选择性达到了 100%,结果表明改性  $\beta$  分子筛与 D005 树脂的催化活性相当,而选择性、稳定性更佳。

综上所述,沸石分子筛是合成 ETBE 的有效催化剂,在各种沸石分子筛中,以  $\beta$  沸石性能最佳。沸石的优点主要体现在:①热稳定性好,可以在较高的温度下使用;②具备择形催化特点,因而目的产品 ETBE 的选择性较高;③通过焙烧易再生和活化,即使废弃对环境也无污染。不足之处主要是与树脂相比,活性稍差;且醇烯比对其活性影响较大。

为了提高分子筛催化合成 ETBE 的催化性能,国内外研究者普遍采用的方法是对其进行改性。目前采用较多的改性方法主要有:①采用水蒸气处理或酸碱性处理,调变分子筛的酸密度,L 酸、B 酸中心的相对含量以及孔结构,从而提高分子筛催化剂的选择性和稳定性<sup>[19]</sup>;②采用阳离子交换的方法提高分子筛的酸性,常用的阳离子主要是金属元素如 Mo、W、Cu 离子以及部分稀土元素如 La、Ce 离子等;③将分子筛催化剂与一些无机物质或多孔物质结合,也可提高分子筛的稳定性和调节其酸性。这些无机物包括高岭土、蒙脱土、二氧化硅及三氧化二铝等<sup>[20]</sup>。从这些改性方法可以看出,分子筛改性的主要目的是调变分子筛的酸性,提高其催化醚化反应的选择性和稳定性。

目前还没有以沸石分子筛为催化剂合成 ETBE 工业化的报道,国内外均处于实验室研究阶段。有

关沸石分子筛催化剂今后的研究方向是:系统地研究其化学性质,如酸强度、酸类型、孔结构及孔分布、比表面积及阳离子种类等与醚化反应的关系,同时考虑催化剂的物理特性,如耐磨性、机械强度等,提高其活性,为今后的工业试验和工业化奠定基础。

## 5 杂多酸催化剂

杂多酸(HPA)是由杂原子(如P、Si、Fe、Co等)和多原子(如Mo、W、V、Nb、Ta等)按一定结构,通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸。作为一类新型的催化材料,杂多酸及其盐类化合物以其独特的酸性、准液相行为和多功能等特点受到研究者的广泛关注。杂多酸催化剂既可以用作液体催化剂,也可以作为固体催化剂使用。目前研究较多的是固载型杂多酸催化剂。

国内楚文玲等<sup>[21]</sup>研究了活性炭固载杂多酸气相催化合成ETBE过程,结果表明PW/C和SiW/C的活性高于A-15和HZSM-5沸石,异丁烯的转化率在90℃时呈现最大值,但随着温度的升高,ETBE的选择性呈下降趋势。他们还研究了同一种活性炭负载的不同杂多酸的活性,其顺序为PW > SiW > PMo > SiMo,这个结果与Maksinov的研究结论一致。最近,邓威等<sup>[22]</sup>采用溶胶-凝胶法制备出含杂多酸的硅基催化剂,并将其用于叔丁醇和乙醇气相合成ETBE的研究,探讨了反应的最佳工艺操作条件,考察了催化剂的稳定性。结果表明,采用简单的烧焦再生法,催化剂的活性得到很好的恢复。国外M.S. Spencer也用杂多酸催化剂合成了ETBE<sup>[18]</sup>。

杂多酸催化剂本身的活性偏低,热稳定性以及水溶性和醇溶性限制了它的应用,但将杂多酸负载到某些载体上得到的固载型杂多酸催化剂的活性和热稳定性都有所提高,综合性能较好,因此具有一定的发展前景,但目前在ETBE合成方面研究应用的还不太多。杂多酸催化剂今后的研究重点应是加强制备方法的研究,开发新的载体,进一步提高其催化活性、稳定性、再生性能以及使用寿命等,并探讨实现工业化规模应用的可能性。

## 6 固体超强酸催化剂

固体超强酸催化剂是近年来发展起来的一种新型催化剂,其酸性极强,Hammett函数值 $H_0 < -11.94$ 。自从1979年日本学者M. Hino等人报道了首例 $SO_4^{2-}/M_xO_y$ 型固体超强酸(其酸度比100% $H_2SO_4$ 强1万倍)对烷烃骨架异构化有催化作用以

来,固体超强酸以其不同寻常的酸强度使许多难以进行的化学反应在很温和的条件下进行,而受到各国研究者的重视,成为催化领域的研究热点。众多的研究表明,它对烷烃异构化、烷烃的氢化裂解、醇脱水、酯化、烯烃烷基化、傅氏烷基化、酰化及低碳烯烃的合成反应都具有很高的活性。

1998年,美国的美孚石油公司(Mobil Oil Corporation)研制出一种固体超强酸催化剂,组成是Y型沸石上负载一定量的三氟甲烷硫酸,并成功地将其用于ETBE的合成<sup>[23]</sup>。国内申延明等<sup>[24]</sup>最近通过浸渍法制备了 $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂,并将其用于叔丁醇和乙醇气相合成ETBE的研究,结果表明, $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂可以气相常压催化乙醇和叔丁醇缩合生成ETBE,实验中得到的最佳反应条件为:温度120℃,  $n(C_2H_5OH)/n(BuOH)$ 为2~3,液相空速为0.4 mL/(g·h),此时,叔丁醇的转化率为14.46%,生成ETBE的选择性为77.52%。

固体超强酸催化剂的优点在于这种催化剂不腐蚀设备,不污染环境,催化反应温度低,便于工业化。但目前在ETBE合成方面研究还不充分,应加大基础研究开发,研究的重点应放在进一步探讨固体超强酸的制备方法与表面酸性强度及酸性分布的关系,载体与促进剂的改性和醚化催化活性、选择性的关系等问题,并加强失活机理和再生方法的研究,为今后的大规模应用提供条件。

## 7 催化精馏催化填料

众多研究表明,催化精馏技术由于具备较多的优越性能,已成为ETBE工业化生产的首选技术。而运用催化精馏技术的关键是催化剂在催化精馏塔中的装填技术。

世界上各大石油化工公司先后提出了多种催化剂装填方式,主要可分为以下4种类型,即板式塔装填方式、填充式装填方式、悬浮式装填方式和催化剂散装填料方式。其中催化剂散装填料是未来的发展趋势,是极具潜力的催化精馏元件。

上述几种固体催化剂要走向工业化生产应用,必须制备成适合催化精馏的催化填料形式,相关研究也引起了国内外研究者的广泛关注。杨伯伦等<sup>[25]</sup>采用黏合剂将S-54离子交换树脂加工成柱状催化填料,研究了将其用于ETBE合成的动力学,并得到了动力学模型。余少兵等<sup>[26]</sup>将 $\beta$ 分子筛负载到多孔陶瓷拉西环上,制成 $\beta$ 分子筛膜催化填料,并

将其用于乙醇和 C<sub>4</sub> 反应精馏合成 ETBE 的过程, 异丁烯的转化率高达 95%。荷兰的 Oudshoorn 等<sup>[27]</sup> 则将  $\beta$  分子筛和丝光沸石复合在采用不锈钢薄片制成的普通蒸馏填料表面, 将其用于 ETBE 的合成实验。结果表明, 所制得的新型催化填料的活性和选择性与传统的 A-15 离子交换树脂相当或相对更好。闵恩泽<sup>[28]</sup> 早先也提出了直接将分子筛催化剂复合在不锈钢填料表面制成新型催化精馏元件的设想, 并且成功制备了以不锈钢  $\theta$  环为基衬的 HZSM-5/不锈钢  $\theta$  环填料, 测试了该填料的蒸馏性能和催化性能。

由以上国内外的研究现状可见, 将固体催化剂复合到不锈钢或陶瓷制得的普通填料表面制成新的催化精馏元件是催化填料的重要发展方向。这种新型催化填料的优点主要体现在: ① 将大量的活性组分充分地分散于填料表面, 使反应物能及时、快速地移出反应区, 提高了催化精馏的效率; ② 固体催化剂复合于填料表面时均匀且较薄, 不改变填料的形状, 因此可能使催化填料保持原填料的流体力学性能和传质性能, 保证精馏过程的顺利进行; ③ 填料表面固体催化剂层较薄, 有利于分子扩散, 将提高催化剂的利用率; ④ 该填料装卸方便, 催化剂不用特殊材料包装, 适用范围广。但以上研究离工业化生产要求还有一定的距离, 还需要在填料的制备技术, 填料的性能测试以及大型合成实验方面作进一步探讨。

## 8 结语

作为合成 ETBE 的催化剂, 液体酸催化剂由于具备明显的不足而逐步被淘汰了, 而现用的树脂催化剂在热稳定性及选择性方面也存在种种缺点, 因此, 对树脂催化剂的改性将是一个重要的方向。目前几种非树脂催化剂中, 对分子筛催化剂研究得较多, 但还没有工业化的报道, 固体超强酸和杂多酸作为新型催化剂, 在 ETBE 合成方面则缺乏系统的研究。因此, 合成 ETBE 催化剂今后的发展方向是, 在进一步探讨分子筛催化剂在工业化规模运用可行性的同时, 加强固体超强酸及杂多酸催化剂的系统的基础研究开发, 并相互比较, 最终选择一种合适的 ETBE 合成催化剂, 为 ETBE 的工业化大规模生产奠定基础。

## 参考文献

[1] Fite C, Iborra M, Tejero J, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33

- (3): 581 - 591.
- [2] Sola I, Pericas M A, Cunill F, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34 (11): 3718 - 3725.
- [3] Larsen G, Lotero E, Marquez M, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 157(2): 645 - 655.
- [4] Habenicht C, Kam I. C, Wilschut M J, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(11): 3784 - 3792.
- [5] Matouqa M, Quitain A T, Takahashi K, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(3): 982 - 984.
- [6] 杨伯伦, 杨三八. [J]. *石油化工*, 2000, 29(12): 897 - 900.
- [7] Gómez C, Cunill F, Iborra M, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36 (11): 4756 - 4762.
- [8] Cunill F, Vila M, Izquierdo J F, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32 (3): 564 - 569.
- [9] Sneesby M G, Tadé M O, Datta R, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(5): 1855 - 1869.
- [10] Sneesby M G, Tade M O, Datta R, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(5): 1870 - 1881.
- [11] 杨伯伦, 杨高文, 杨三八. [J]. *化学反应工程与工艺*, 2000, 16 (2): 148 - 152.
- [12] 吕爱梅, 王伟, 郝兴仁. [J]. *石油化工*, 2004, 33(4): 338 - 341.
- [13] 侯信, 黄文强, 何炳林. [J]. *离子交换与吸附*, 1995, 11(5): 465 - 472.
- [14] Tau Limin, Davis B H. [J]. *Applied Catalysis*, 1989, 53(1): 263 - 271.
- [15] Collignon F, Poncelet G. [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 202(1): 68 - 77.
- [16] 李白运, 朱岩, 项寿鹤. [J]. *催化学报*, 2003, 24(4): 294 - 298.
- [17] 余少兵, 李永红, 陈洪钊. [J]. *化学反应工程与工艺*, 2003, 19 (2): 97 - 102.
- [18] 李永红, 余少兵, 张香文, 等. [J]. *石油学报: 石油加工*, 2001, 17 (6): 87 - 88.
- [19] 余少兵, 李永红, 陈洪钊. [J]. *化工学报*, 2004, 55(6): 913 - 918.
- [20] Mobil Oil Corporation. Olefin hydration and etherification process employing serially stage olefin introduction [P]. US 4886918, 1989 - 12 - 12.
- [21] 楚文玲, 杨向光, 叶兴凯, 等. [J]. *石油化工*, 1996, 25(7): 462 - 465.
- [22] 邓威, 袁兴东, 沈健, 等. [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2004, (1): 22 - 25.
- [23] Societe Quebecoise D'Initiatives Petrolieres. Superacidic catalysts for the synthesis of methyl *tert*-butyl ethers [P]. US 5780689, 1998 - 07 - 14.
- [24] 申延明, 吴静, 张振祥. [J]. *沈阳化工学院学报*, 2004, 18(2): 103 - 107.
- [25] 杨伯伦, 杨三八. [J]. *化工学报*, 2001, 52(9): 797 - 802.
- [26] 余少兵, 李永红, 陈洪钊. [J]. *石油学报: 石油加工*, 2003, 19(5): 58 - 62.
- [27] Oudshoorn O L, Janissen M, van Kooten W E J, *et al.* [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(10): 1413 - 1418.
- [28] 闵恩泽. [J]. *化工时刊*, 1999, (4): 38 - 41. ■