

甲基叔戊基醚裂解催化剂的催化性能

谢家明, 徐泽辉

(中国石化上海石油化工股份有限公司化工研究所, 上海 200540)

摘要:介绍了 SPC-01 型催化剂在甲基叔戊基醚(TAME)裂解生产异戊烯中的工业应用。该催化剂具有良好的活性和稳定性, TAME 转化率和异戊烯的选择性均超过 99%。利用 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DTA)、红外光谱(FT-IR)和孔结构分析对新鲜的和从装置卸出的催化剂进行表征, 并对催化剂活性下降的机理进行了讨论。结果表明, 在长周期运行中, 催化剂比表面下降、结焦和酸性的损失是导致催化剂活性降低的主要原因, 最后提出了 TAME 裂解催化剂的改进方向。

关键词:异戊烯; 催化剂; 甲基叔戊基醚; 裂解

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0051-04

Performance of catalyst for tert-amylmethyl ether decomposition to produce isoamylene

XIE Jia-ming, XU Ze-hui

(Chemical Research Institute, Shanghai Petrochemical Company Limited, SINOPEC, Shanghai 200540, China)

Abstract: The commercial application of SPC-01 catalyst for decomposition of tert-amylmethyl ether(TAME) to produce isoamylene was reviewed. The catalyst has high catalytic activity and excellent stability, both the conversion rate of TAME and the selectivity of isoamylene can be over 99%. The fresh and discharged catalysts from the isoamylene unit are characterized by XRD, TG-DTA, FT-IR and the pore structure analysis. The active decline mechanism of the catalyst is discussed. The results show that the active loss of heteropolyacid catalyst are mainly attributed to the reduction of surface area, coke formation and reduction of acid strength during the long term of operation for isoamylene unit. The improvement aspects of the catalyst performance for the decomposition of TAME are proposed.

Key words: isoamylene; catalyst; tert-amylmethyl ether(TAME); decomposition

异戊烯是 2-甲基-2-丁烯和 2-甲基-1-丁烯的混合物, 属于精细化工中间体原料, 主要用于生产频哪酮(甲基叔丁基酮)和香料、农作物的保护剂, 特别是随着国内含磷农药的禁用, 异戊烯作为合成三唑类杀菌剂、植物生长调节剂和除草剂等非含磷农药的基本原料得到广泛应用, 需求量迅速增长^[1]。

异戊烯主要存在于乙烯裂解副产品 C₅ 馏分中, 由于 C₅ 馏分中含有许多沸点接近的化合物, 用常规的分馏方法无法得到高纯度异戊烯产品。在工业生产中先将 C₅ 馏分中的双烯烃采用二聚^[2]和萃取精馏^[3]技术分离, 抽余 C₅ 馏分含少量双烯烃和质量分数大于 25% 的粗异戊烯, 再通过选择性加氢使其中双烯烃转化^[4], 加氢产物中的异戊烯与甲醇在酸性催化剂作用下转化成甲基叔戊基醚(TAME)^[5-7], 再经高温裂解制得异戊烯^[8-9]。

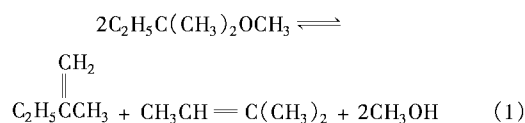
中国石化上海石油化工股份公司化工所 1 000 t/a 异戊烯装置采用国内研发的 SPC-01 型裂解催化剂, 于 2001 年 6 月投产, 2003 年 8 月扩产至

1 800 t/a, 于 2004 年 7 月再次扩产至 3 000 t/a 并更换 SPC-01 催化剂。这是该催化剂首次成功在工业中应用, 催化剂的各项技术指标均达到设计要求。本文对 TAME 裂解催化剂的运行情况进行了分析, 并通过催化剂的表征探讨了催化剂催化性能变化的原因。

1 生产工艺

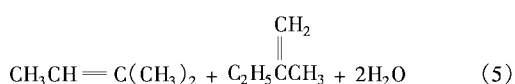
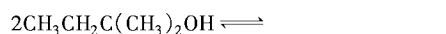
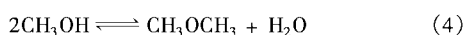
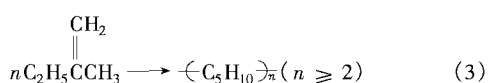
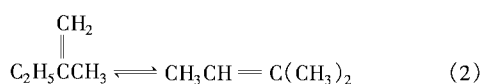
1.1 主要化学反应

在 TAME 进行高温裂解时, 除了生成目标产物异戊烯和甲醇的主反应(1)和(2)外, 在酸性催化剂作用下还会发生副反应(3)和(4)。其中异戊烯的齐聚反应(3)会导致聚合物的产生, 降低了异戊烯的选择性并影响催化剂的活性, 而二甲醚的生成反应(4)会增加甲醇的损耗, 增加异戊烯的生产成本。此外, 原料中的杂质叔丁醇还会发生脱水反应(5)。



收稿日期: 2005-10-10; 修回日期: 2005-11-16

作者简介: 谢家明(1963-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事石油化工工艺方面的研究; 徐泽辉(1962-), 男, 硕士, 高级工程师, 长期从事于石油化工和催化剂领域的研究, 021-57943800-33324, spcxzh@sina.com。



1.2 装置运行分析

精制后所得异戊烯产品规格如表 1 所示。

表 1 异戊烯产品规格

| 项目 | 指标 |
|----------------------|-------|
| 外观 | 无色透明 |
| 色度(Pt-Co 比色法) | ≤30 |
| 异戊烯质量分数/% | ≥99.0 |
| 异戊烯中 2-甲基-2-丁烯质量分数/% | ≥86.0 |
| 甲醇质量分数/% | ≤0.05 |
| 二甲醚质量分数/% | ≤0.05 |
| 水质量分数/% | ≤0.04 |

TAME 裂解为吸热反应,反应使用列管式反应

器,共装填催化剂 600 kg,列管间通入热媒介来提供反应吸收的热量。催化剂活性组分为杂多酸,载体为 SiO₂。来源于粗异戊烯醚化反应器并经提纯后质量分数 ≥95% 的 TAME,在裂解温度为 180 ~ 300℃,液空速为 0.3 ~ 0.7 h⁻¹,压力为 0.2 ~ 0.3 MPa 的条件下裂解成异戊烯。

表 2 是 TAME 裂解装置从 2002 年 11 月至 2004 年 7 月的反应器进口压力、反应温度等操作参数和裂解反应结果。从表 2 可见,2003 年 8 月装置改造以前,反应器进口压力维持在 0.22 MPa 左右,进口温度约在 200℃ 的条件下,TAME 转化率大于 99%,异戊烯选择性为 93.05% ~ 99.67%。改造后,虽然液空速比改造前提高了 80%,但相应提高温度后,TAME 转化率仍约为 100%。3 年的运行结果表明,SPC-01 型催化剂对 TAME 裂解具有很好的催化性能和稳定性,此次工业应用获得成功。该批催化剂在 2004 年 7 月装置再次扩大产能(扩至 3 000 t/a)时进行了更换,此次催化剂更换并非是其已经失活而无法使用,主要是为了保障装置生产的可靠性。表 2 中有部分异戊烯选择性超过 100%,主要是由于原料中含有的叔戊醇脱水所致。

(上接第 50 页)

IRR 增长平缓。这是因为 2 个项目规模的扩大是靠增加燃气轮机或燃气发动机的并联台数,而单机容量没有变化,没有体现出规模生产的优势。

(4)对于 GTCC 和 MeOH,随着规模的增加,IRR 先是迅速上升,到达一定规模时,增长趋势变慢。规模效应在小规模阶段很显著。

(5)焦炭产量小于 60 万 t/a 的小规模焦化企业,GTHR 项目的 IRR 最大,GESC 项目次之。这表明小规模焦化企业投资 GTHR 项目经济效益最好,不仅有发电的收益,而且有副产蒸汽的收益。如果蒸汽没有销路,选择 GESC 应该是最理想的方式,因为 GESC 的发电效率高于 GTHR,并且 GESC 占地少、易于维护。目前,阻碍 GESC 应用的主要是技术因素。国产可烧焦炉煤气的 2 000 kW 燃气发动机组仍然需要进一步完善。如果这一型号技术成熟,并有效利用燃气发动机余热,GESC 项目将会体现更大的优势。

(6)焦炭产量在 60 万 ~ 90 万 t/a 的中等规模焦化企业,GTHR 项目的 IRR 最大,MeOH 项目次之。

类似于第 5 条的分析,主要是由于 GTHR 副产蒸汽的收益较大。如果在蒸汽没有出路的情况下,合成甲醇将是最理想的项目。

(7)焦炭产量大于 90 万 t/a 的大型焦化企业,MeOH 项目的 IRR 最大,GTCC 项目次之。这表明甲醇合成项目和燃气-蒸汽联合循环项目适用于大规模的焦炉煤气利用。GTCC 项目小规模时的 IRR 比较低,这主要是因为燃气轮机必须依赖进口,导致项目总投资太高。

参考文献

- [1] 于振东,蔡承佑.焦炉生产技术[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,2003.
- [2] 山西天浩化工有限公司.用焦炉气年产十万吨甲醇项目[J].山西汽车,2002(4):28-38.
- [3] 傅家骥,全允恒.工业技术经济学[M].第 3 版.北京:清华大学出版社,1996.
- [4] 张斌,倪维斗,李政.考虑减排 CO₂ 的几种大规模制氢系统技术经济评价(下)[J].天然气工业,2004,24(2):104-108.
- [5] Brown T R. Capital Cost Estimating[J].Hydrocarbon Processing,2000,79(10):93-100. ■

表2 裂解反应条件及结果

| 运行时间 | 反应压力/ MPa | 进料温度/ ℃ | 催化剂床层 温度/℃ | TAME 转化率/ % | 异戊烯 选择性/ % |
|----------|--------------|------------|---------------|-------------------|------------------|
| 2002年11月 | 0.21 | 197.40 | 218.50 | 99.78 | 93.05 |
| 12月 | 0.22 | 195.27 | 206.14 | 99.42 | 96.71 |
| 2003年1月 | 0.22 | 195.95 | 206.52 | 99.33 | 98.44 |
| 2月 | 0.22 | 199.49 | 215.40 | 99.76 | 99.67 |
| 3月 | 0.22 | 194.29 | 213.55 | 99.77 | 98.85 |
| 4月 | 0.22 | 196.96 | 217.63 | 99.72 | 97.95 |
| 5月 | 0.22 | 207.16 | 221.24 | 99.81 | 97.40 |
| 6月 | 0.22 | 191.96 | 212.99 | 99.64 | 97.10 |
| 7月 | 0.22 | 197.72 | 219.16 | 99.78 | 96.62 |
| 8月 | 0.23 | 203.54 | 213.05 | 99.49 | 103.28 |
| 9月 | 0.26 | 210.50 | 219.75 | 99.54 | 101.18 |
| 10月 | 0.26 | 214.55 | 234.94 | 99.78 | 99.25 |
| 11月 | 0.25 | 212.67 | 240.68 | 99.81 | 104.36 |
| 12月 | 0.26 | 216.57 | 236.81 | 99.73 | 103.03 |
| 2004年1月 | 0.26 | 223.45 | 240.16 | 99.86 | 102.06 |
| 2月 | 0.26 | 222.91 | 238.14 | 99.84 | 101.37 |
| 3月 | 0.26 | 222.95 | 238.82 | 99.85 | 101.53 |
| 4月 | 0.26 | 223.73 | 239.46 | 99.69 | 102.58 |
| 5月 | 0.28 | 224.45 | 241.60 | 99.72 | 101.80 |
| 6月 | 0.26 | 225.04 | 245.46 | 99.82 | 101.27 |
| 7月 | 0.26 | 225.79 | 246.60 | 99.72 | 101.27 |

从表2还可以看出催化剂床层温度要高于进料温度,根据TAME裂解工艺和反应器的特点,导致催化剂床层温度上升的主要因素有2个:①在主反应进行的同时伴有放热副反应发生;②由于列管式反应器底部送入的导热油温度要高于催化剂床层温度而经换热引起。从TAME裂解过程的原料和产物的组成来看(见表3),裂解产物中异戊烯和甲醇虽然可在酸性催化剂作用下发生齐聚反应和分子间脱水反应,在生成重组分和二甲醚的同时,释放出反应热,但从物料衡算来看,这种可能性不大,显然催化剂床层温度的变化与导热油带入的热量和裂解反应吸收的热量有关。在TAME原料进入催化剂床层时,TAME开始裂解,并沿反应管轴向方向TAME浓度呈逐渐下降的分布,此时由于反应物料与导热油的换热,催化剂床层温度与TAME浓度呈相反分布,即裂解反应速率越快,温度越低,速率越慢则温度越高,因此通过裂解反应的吸热和反应物料与导热油间的换热,可以判断出不同位置催化剂床层温度的变化,并可以很好地解释表2的结果,同时还可以在一定的条件下,通过测定催化剂床层温度的变化来预测催化剂的寿命。

表3 2003年TAME裂解原料和产物组成(月度平均值)

| 月份 | TAME 原料质量 分数/% | | | 裂解产物质量分数/% | | | | | 重组分 |
|----|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-------------------|-------|------|------|------|
| | 2-甲 基-1- 丁烯 | 2-甲 基-2- 丁烯 | TAME | 2-甲 基-1- 丁烯 | 2-甲 基-2- 丁烯 | TAME | 其他 | | |
| | 甲醇 | 其他 | 重组分 | | | | | | |
| 1 | 0.08 | 0.26 | 97.67 | 32.16 | 20.08 | 45.81 | 0.66 | — | 0.24 |
| 2 | 0.07 | 0.22 | 98.01 | 31.83 | 19.40 | 47.54 | 0.23 | — | 0.15 |
| 3 | 0.05 | 0.16 | 98.21 | 32.05 | 19.93 | 46.76 | 0.22 | — | 0.12 |
| 4 | 0.06 | 0.19 | 97.90 | 32.52 | 19.59 | 46.28 | 0.28 | — | 0.17 |
| 5 | 0.07 | 0.22 | 97.75 | 33.26 | 18.17 | 47.32 | 0.19 | — | 0.18 |
| 6 | 0.06 | 0.21 | 97.73 | 32.90 | 20.33 | 44.84 | 0.35 | — | 0.16 |
| 7 | 0.07 | 0.20 | 97.20 | 33.42 | 18.36 | 46.21 | 0.22 | 1.14 | 0.24 |
| 8 | 0.11 | 0.33 | 97.44 | 29.28 | 20.77 | 48.37 | 0.50 | 0.53 | 0.19 |
| 9 | 0.23 | 0.66 | 96.95 | 30.23 | 21.24 | 46.67 | 0.45 | 0.90 | 0.10 |
| 10 | 0.14 | 0.40 | 97.28 | 31.81 | 19.02 | 47.64 | 0.21 | 0.72 | 0.13 |
| 11 | 0.12 | 0.39 | 96.92 | 28.47 | 19.68 | 50.11 | 0.18 | 0.95 | 0.15 |
| 12 | 0.10 | 0.40 | 96.87 | 29.31 | 20.73 | 48.09 | 0.26 | 1.11 | 0.14 |

2 催化剂的表征

XRD粉末衍射数据在日本理学 RigakuD/max 2500 pax 型 X 射线衍射仪上收集(Cu 靶, K_{α} 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA)。TG-DTA 实验采用日本岛津公司(SHIMADZU)生产的 DT-40 型热分析仪进行,样品用量 15 mg,升温速率 20℃/min。催化剂酸种类和强度的测定采用美国 Nexus 470 型 FT-IR 进行,吡啶为探针,酸种类用原位红外方法得到,酸强度则在吸附吡啶后,通过观察不同温度下红外特征峰强度的变化来获得。采用 TriStar-3000 型吸附仪测定样品的孔结构。用比表面积测定(BET)法计算样品的比表面积,用 t 值法计算孔体积,用比孔容及孔径(BJH)法计算孔径分布。

2.1 XRD 谱图分析

新鲜的和运行 3 年后卸出的催化剂经 XRD 谱图分析结果表明 2 个样品的 XRD 测定结果相同,只有非晶态 SiO_2 的弥散特征峰^[10]表明反应过程中在催化剂表面没有新物相生成,而且活性杂多酸组分也以无定型形态附载在催化剂上。

2.2 催化剂的热重分析

样品的 TG-DTA 分析结果如图 1 和图 2 所示。由差热曲线可知,新鲜催化剂在约 78℃的吸热峰可归属于表面物理吸附水和易挥发物质的脱除,从约 150℃开始的放热峰由杂多酸氧化反应所致。使用过的催化剂在约 88、160、330℃的吸热峰和放热峰则分别为易挥发物质的脱除、杂多酸的氧化反应及烧焦所致。热重分析数据表明,新鲜催化剂在 78℃的

失重率为 4.1%，在 130℃ 的失重率为 0.6%。使用过的催化剂在 70~250℃ 的失重率高达 14.0%，说明催化剂上富集了较多的易挥发成分，而在 330℃ 的失重率为 3.1%，可视为催化剂的结焦所致。

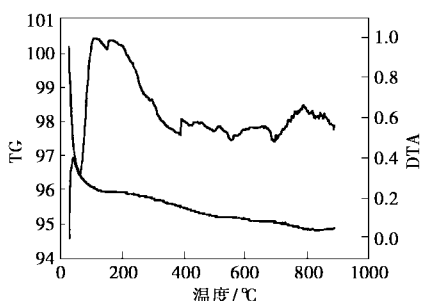


图 1 新鲜催化剂的 TG-DTA 谱图

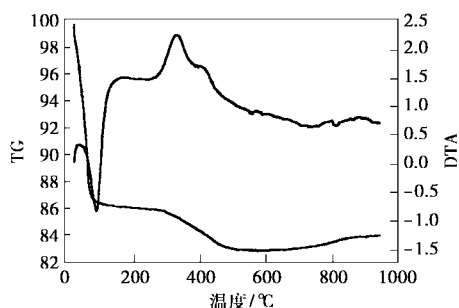


图 2 使用过的催化剂 TG-DTA 谱图

2.3 催化剂表面酸性质的测定

用吡啶作为吸附质的红外光谱法是目前应用广泛且可靠的一种测定固酸类别的方法^[11]。当吡啶在酸性位吸附后，B 酸位和 L 酸位的特征峰分别在 1 540 cm⁻¹和 1 450 cm⁻¹附近，通过是否出现这 2 个吸收峰来判断酸的种类。当样品吸附吡啶至平衡后，然后升温至不同温度时，吡啶的脱附程度可用同步测得的酸吸收峰面积的变化来表征。表 4 为不同温度时酸吸收峰面积的积分结果。

表 4 不同温度下催化剂的 B 酸量与 L 酸量

| 脱附温度/℃ | 新鲜催化剂样品 | | 使用过的催化剂样品 | |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | B 酸位/ mg·g ⁻¹ | L 酸位/ mg·g ⁻¹ | B 酸位/ mg·g ⁻¹ | L 酸位/ mg·g ⁻¹ |
| 20 | — | 3.927 | — | 2.626 |
| 100 | — | 0.383 | — | 0.207 |
| 150 | — | 0.097 | — | 0.108 |
| 200 | — | 0.033 | — | 0.072 |
| 250 | — | — | — | 0.052 |
| 300 | — | — | — | 0.042 |

原位红外技术测得新鲜和使用过的催化剂样品均在 1 444 cm⁻¹处出现吸收峰，没有观察到 1 540 cm⁻¹处吸收峰的存在，这表明催化剂作为活性位的酸中

心是 L 酸。从表 4 可见，使用过的催化剂 L 酸强度下降至新鲜催化剂的 57.60%。

2.4 催化剂孔结构的分析

催化剂的孔结构是决定催化剂性能的重要指标之一。如表 5 所示，经过 3 年的运行，催化剂比表面积和孔体积都有不同程度的减小，结合 TG-DTA 测试结果，从使用前后样品的孔分布来看，积炭主要沉积在大孔内。

表 5 反应前后催化剂样品的孔结构

| 样品 | 比表面积/ m ² ·g ⁻¹ | 孔容/ mL·g ⁻¹ | 平均 孔径/ nm | 孔分布/% | | |
|-------------|--|---------------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|
| | | | | < 8.7 nm | 8.7~ 12.8 nm | > 12.8 nm |
| 新鲜催化剂 | 217.7 | 0.85 | 14.50 | 4.60 | 66.95 | 28.45 |
| 使用过的 催化剂 | 185.7 | 0.73 | 13.81 | 4.41 | 71.83 | 23.76 |

2.5 催化剂活性下降原因的分析

在排除催化剂污染、载体的粉碎等导致催化剂活性下降的因素后，可以认为催化剂活性下降途径主要有 3 种：①催化剂的结焦。原料中的烯烃在酸性催化剂作用下可经聚合结焦，结焦物覆盖在催化剂表面或沉积在孔道内，影响催化剂的活性。②活性酸中心在高温下流失，导致酸强度下降，降低催化剂活性。③催化剂孔结构的破坏。催化剂在长周期运行或在高温下，催化剂孔结构部分发生坍塌造成催化剂不可逆性失活。

3 结论

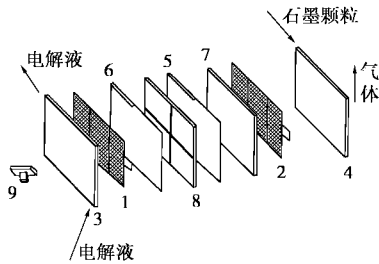
SPC-01 型催化剂首次成功在中国石化上海石化公司异戊烯装置中应用，3 年的运行结果表明：该催化剂对 TAME 裂解生产异戊烯具有良好的活性和稳定性，TAME 转化率和异戊烯选择性均超过 99%。通过对新鲜的和卸出的催化剂进行表征，发现导致活性降低的主要原因是催化剂的结焦、比表面积和酸强度的降低，但该催化剂仍具有一定的活性。对于 TAME 裂解而言，应进一步提高催化剂的比表面积、L 酸的强度和浓度，提高催化剂活性，降低反应温度和能耗，同时应保持催化剂对甲醇的选择性，以降低甲醇损失。

参考文献

[1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 1-18.

1.2 中试电解槽及工艺试验

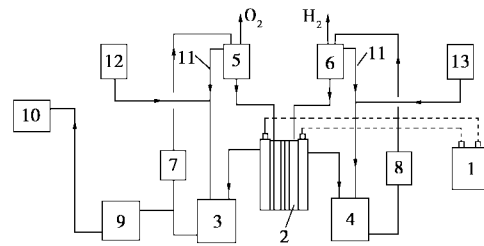
图 1 是中试电解槽单槽结构图,由阳极、阴极、阳离子隔膜、聚丙烯框体等组成,阴极面积为 1 m^2 ,阳极表观面积约为 10 m^2 (包括填充的石墨颗粒面积),电解装置由 15 组单槽串联组成,既可作为单极式电解槽,又可作为填充床式电解槽使用,具有可控性强、结构简单、维护方便等特点。



1—阳极;2—阴极;3—阳极框;4—阴极框;5—隔膜框;
6,7—垫圈;8—聚丙烯框;9—支撑架

图 1 电解槽单槽结构图

图 2 是电氧化铈盐的中试工艺流程图,由电源系统、电解槽、循环系统和控制系统等组成,可实现连续或间歇电解;电解液温度通过电解槽外热交换器调节,电解液流速由循环系统调节,并可控制每只单元槽电解液流量;控制系统可实现恒电流电解和恒电压电解。中试试验的阴极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,阳极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 0.16 mol/L 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$,采用恒电流电解的方法,研究电极材料、石墨填充电极、电解液温度、电解液流速、循环次数等对电解反应电流效率的影响,并考察材料和电解工艺的稳定性。电流效率的测定采用氧化还原滴定的方法,以硫酸亚铁铵溶液为滴定液,邻菲罗啉硫酸亚铁试剂为指示剂,测定电解前后 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度,计算电解反应的电流效率。



1—直流电源;2—电解槽;3— $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 储槽;4— H_2SO_4 储槽;
5—阳极高位槽;6—阴极高位槽;7,8—冷却器;9— $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 储槽;
10—反应釜;11—溢流管;12— $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{固})$ 储槽;13— H_2SO_4
(质量分数 98%)储槽

图 2 电氧化反应工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 电极材料对电流效率的影响

图 3 所示为不同电极材料对电流效率影响的小试研究结果,小试采用板框式阳离子隔膜电解槽,阴极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,阳极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.32 \text{ mol/L Ce}^{3+}$ 溶液,在 50 A/m^2 电流密度下恒电流电解。结果表明, Ir-Ta/Ti、石墨、Pb 和 PbO_2/Ti 4 种电极在低电流密度下均表现出良好的电氧化活性,平均电流效率为 $70\% \sim 90\%$;其中 Ir-Ta/Ti 和石墨电极的电流密度随电解时间变化更加平缓,表现出更好的电催化活性,但 Ir-Ta/Ti 价格昂贵;Pb 电极容易发生腐蚀,污染电解产物。因此,中试采用 PbO_2/Ti 电极作导电基体,以石墨颗粒为填充粒子,构成 PbO_2/Ti 石墨填充床电极。图 4 所示是中试石墨填充电极上电解 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的平均电流效率和间隔 0.5 h 测定的电流效率,和单极式电极小试相比较,电流效率随时间变化更加平缓,表现出更低的析氧副反应,平均电流效率超过 80% ;间隔 0.5 h 测定的电流效率曲线在电解 2 h 后电

(上接第 54 页)

[2] Exxon Chemicals Patents Inc. Process for forming cyclopentane from dicyclopentadiene: US, 5998683 [P]. 1999-12-07.
[3] Birch Stewart Kolasch & Birch. Process for separating C_5 cuts obtained from a petroleum cracking process: US, 20030100809A1 [P]. 2003-05-29.
[4] Alves J A, Bressa S P, Martínez O M, et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene: improvement of selectivity by using additives[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 99(1): 45-51.
[5] Baur R, Taylor R, Krishna R. Bifurcation analysis for TAME synthesis in a reactive distillation column: comparison of pseudo-homogeneous and heterogeneous reaction kinetics models[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(3): 211-221.
[6] Baur R, Krishna R. Hardware selection and design aspects for reactive

distillation columns. A case study on synthesis of TAME[J]. Chemical Engineering and Processing, 2002, 41(5): 445-462.

[7] Pääkkönen P K, Krause A O I. Comparative study of TAME synthesis on ion-exchange resin beads and a fibrous ion-exchange catalyst[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 55(2): 139-150.
[8] Marie-Claire M, Alain F, Armand B. Process for the production of tertiary olefin(s) by decomposition of the corresponding ether using a particular catalyst: US, 6028239 [P]. 2000-02-22.
[9] 吉林化学工业公司研究院. 醚裂解制异丁烯催化剂及其应用: 中国, 96123535 [P]. 1996-12-27.
[10] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎. Ni/SiO₂ 催化剂上间二硝基苯液相加氢制间苯二胺[J]. 催化学报, 2003, 24(3): 224-228.
[11] 雷鸣, 阳铁军, 赵岚, 等. MTBE 裂解制异丁烯催化剂表面酸性与活性的研究[J]. 石油化工, 2001, 30(11): 838-840. ■