

张龙 编著

碳四碳五馏分 综合利用原理与技术

TANSI TANWU LIUFEN
ZONGHE LIYONG YUANLI YU JISHU



化学工业出版社

张龙 编著

碳四碳五馏分 综合利用原理与技术

TANSI TANWU LIUFEN
ZONGHE LIYONG YUANLI YU JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细分析了碳四、碳五馏分深加工过程的原理,介绍了国内外先进的研究技术及工程开发方面的内容,突出了技术与工艺的分析,专门分析了目前国内外碳四、碳五馏分深加工的发展趋势,特别提出了我国发展碳四、碳五馏分深加工工业的思路和今后的重点研究领域,对相关行业有很强的借鉴性。

本书适合化工、石化行业的科技人员和相关人士阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳四碳五馏分综合利用原理与技术/张龙编著. —北京:化学工业出版社,2011.7

ISBN 978-7-122-11469-3

I. 碳… II. 张… III. 烃-馏分 IV. TQ21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 123162 号

责任编辑:杜进祥

责任校对:徐贞珍

文字编辑:孙凤英

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张16½ 字数320千字 2011年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:40.00元

版权所有 违者必究

前言

随着我国乙烯工业的快速发展,裂解过程中产生的碳四、碳五馏分越来越多,并且随着碳四、碳五分离技术的不断完善,碳四、碳五馏分中的组分都被分离出来。而目前市场亟须的一些碳四、碳五深加工产品如高档石油树脂、1-辛烯、聚1-丁烯等产品却依赖国外。碳四、碳五的综合利用已成为目前我国乙烯工业、高分子材料及精细化工的重要研究领域。作者在十几年的科研工作中,在中石油天然气集团公司、吉林省科技厅、吉林石化公司的资助下,先后完成了“碳四、碳五烷基化新催化剂体系的开发”、“碳十四以上高碳 α -烯烃深加工技术开发”、“由 $C_{14}\sim C_{18}$ 烯烃制备高级润滑油抗氧剂”、“由工业级双环戊二烯制备高性能改性不饱和聚酯树脂”、“由双环戊二烯环氧化制备特种环氧树脂R-122”、“系列碳五树脂合成新工艺”及“1-丁烯酯化制备醋酸仲丁酯”等项目。借鉴国内外碳四、碳五馏分产业化生产及研究开发的经验,结合作者多年来从事此领域的研究工作经验编著了本书。

本书的主要内容有:碳四、碳五馏分的分离原理与工艺;碳四、碳五组分化学转化原理;碳四、碳五馏分系列的深加工产品、技术与工艺;国内外典型的工业化碳四、碳五馏分深加工产品的工艺介绍与分析。与此同时本书还专门分析了目前国内外碳四、碳五馏分深加工的发展趋势,特别是提出了我国发展碳四、碳五馏分深加工的思路。提出了“碳四、碳五组分分离过程的高效阻聚及除炔技术”、“丁烷氧化制顺丁烯二酸酐及顺酐深加工产品的制备技术”、“异丁烷/异丁烯氧化制甲基丙烯酸(酯)”、“丁烯二聚制1-辛烯”、“聚丁烯树脂的制备技术”、“高品质碳五石油树脂的合成技术与工艺”、“系列碳四、碳五烯烃共聚树脂的制备技术”和“烷烃、烯烃组分相互转化的技术”是今后碳四、碳五深加工的重点研究领域。

本书的特色在于:详细分析总结了碳四、碳五馏分深加工过程的原理,并与工艺实践相结合;搜集了先进的国内外本领域的研究、技术及工程开发方面的信息资料;突出对于技术与工艺的分析介绍,并提出了工艺中存在的问题及可能的解决途径和办法。本书可作为从事碳四、碳五延伸加工及相关领域的科技管理者

和科技开发人员的专业参考资料，也可作为大专院校相关专业的研究生作为学习的参考资料。

本书由长春工业大学吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室主任张龙教授主持编著，孙林平、胡江磊、朱晓飞、于在乾、于落瀛、冯文平、赵洋、崔鹤、高超、吴振豪及王超参加了资料的收集及文字整理工作。本书的编著工作得到了长春工业大学、中石油天然气集团吉林石化公司的大力支持。在此谨致以诚挚的谢意，最后特别感谢化学工业出版社出版本书。

由于笔者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者同行不吝赐教。

编著者

2011年5月

目 录

第 1 章 绪论

1

1.1 我国乙烯工业的发展概述	1
1.2 碳四组分综合利用的现状	3
1.2.1 丁二烯	3
1.2.2 异丁烯	3
1.2.3 正丁烯	4
1.2.4 正丁烷	5
1.2.5 异丁烷	5
1.2.6 碳四馏分回炼增产乙烯、丙烯	5
1.2.7 芳构化制取芳烃	6
1.2.8 催化裂解制乙烯、丙烯	6
1.3 碳五组分综合利用的现状	6
1.3.1 美国碳五馏分的利用	7
1.3.2 日本碳五馏分的利用	8
1.3.3 西欧碳五馏分的利用	8
1.3.4 我国碳五馏分的利用	8
参考文献	9

第 2 章 碳四、碳五馏分的来源及组成

10

2.1 碳四、碳五馏分的组成	10
2.1.1 碳四馏分的组成	10
2.1.2 碳五馏分的组成	11
2.2 碳四、碳五馏分的物理性质	11
2.2.1 碳四馏分的物理性质	11
2.2.2 碳五馏分的物理性质	14
2.3 碳四、碳五馏分的主要来源	17
2.3.1 碳四馏分的工业来源	17
2.3.2 碳五馏分的主要来源	18

参考文献	19
------------	----

第3章 碳四、碳五馏分的分离方法及工艺

20

3.1 碳四馏分的分离原理	20
3.1.1 碳四馏分概况	20
3.1.2 萃取精馏	21
3.2 碳四馏分的分离工艺	24
3.2.1 丁二烯的分离	24
3.2.2 异丁烯的分离	33
3.3 碳五馏分的分离原理	37
3.3.1 碳五馏分概况	37
3.3.2 共沸精馏	38
3.3.3 萃取精馏原理	39
3.4 碳五馏分的分离工艺	39
3.4.1 异戊二烯的分离	39
3.4.2 环戊二烯的分离	44
3.4.3 间戊二烯的分离	46
参考文献	47

第4章 碳四、碳五馏分深加工化学反应原理

51

4.1 碳四烷烃（丁烷）的化学转化原理	51
4.2 碳四烯烃	52
4.2.1 丁烯的化学反应	52
4.2.2 1,3-丁二烯的化学反应	59
4.3 碳五烷烃（戊烷）的化学反应	63
4.4 碳五烯烃的化学反应	63
4.4.1 正戊烯、异戊烯	63
4.4.2 间戊二烯	64
4.4.3 异戊二烯	64
4.4.4 环戊二烯	65
参考文献	67

第5章 碳四组分的深加工产品与技术

68

5.1 丁二烯	68
---------------	----

5.1.1	环十二碳三烯	68
5.1.2	1,4-己二烯	69
5.1.3	聚丁二烯及顺丁橡胶	70
5.1.4	其他产品	76
5.1.5	丁苯橡胶 (SBR)	79
5.1.6	丁腈橡胶 (NBR)	86
5.1.7	ABS 树脂	86
5.2	异丁烯	86
5.2.1	聚异丁烯	87
5.2.2	丁基橡胶 (IIR)	89
5.2.3	烷基酚	89
5.3	正丁烯	92
5.3.1	仲丁醇	92
5.3.2	甲乙酮	92
5.3.3	正丁烯和乙烯易位制丙烯	92
5.3.4	聚 1-丁烯 (PB)	93
5.3.5	1-辛烯	96
5.4	正丁烷	96
5.4.1	正丁烷裂化制备乙烯和丙烯	97
5.4.2	异构化制异丁烷和异丁烯	97
5.5	异丁烷	106
5.5.1	UOP Oleflex 工艺	107
5.5.2	ABB Lummus Crest 的 Catofin 工艺	107
5.5.3	Phillips STAR 工艺	107
5.5.4	Snamprogetti-Yarsintez FBD 24 工艺	108
5.6	2-甲基丙烯醛、甲基丙烯酸	108
5.7	高辛烷值汽油组分	109
5.7.1	改进的液体酸烷基化工艺	110
5.7.2	固体酸烷基化新工艺	111
5.8	碳四混合物	116
5.8.1	叔丁醇	116
5.8.2	碳四馏分回炼增产乙烯、丙烯	116
5.8.3	催化裂解制乙烯、丙烯	116
5.8.4	混合碳四馏分氧化制顺丁烯二酸酐	116
参考文献		120

6.1	异戊二烯	124
-----	------------	-----

6.1.1	异戊橡胶 (IR)	124
6.1.2	丁基橡胶 (IIR)	133
6.1.3	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)	137
6.1.4	异戊烯醇	140
6.2	双环戊二烯	141
6.2.1	双环戊二烯 (DCPD) 酚型树脂	141
6.2.2	DCPD 改性不饱和聚酯树脂	142
6.2.3	聚双环戊二烯	150
6.2.4	二氧化双环戊二烯	155
6.2.5	合成精细化工产品	157
6.2.6	环戊烯	165
6.2.7	环氧树脂固化剂	166
6.2.8	高能液体燃料	166
6.2.9	金属有机化合物	171
6.2.10	阻燃剂	171
6.2.11	环戊二烯三羰基锰 (CMT)	171
6.2.12	2-氯-5-氯甲基吡啶 (CCMP)	172
6.3	间戊二烯	172
6.3.1	概况	172
6.3.2	制备原理	173
6.3.3	生产技术及工艺	173
6.3.4	合成技术的进展	174
6.4	戊烯	175
6.4.1	异戊烯	175
6.4.2	正戊烯	175
6.4.3	环戊烯	175
6.5	戊烷	175
6.5.1	正戊烷、异戊烷	176
6.5.2	环戊烷	188
6.5.3	异戊烷	190
6.6	混合碳五	192
6.6.1	混合碳五石油树脂	192
6.6.2	甲基四氢苯酚 (MTHPA)	202
6.6.3	混合碳五改性制汽油添加剂	204
	参考文献	204

7.1	ABS树脂	211
7.1.1	ABS树脂的生产技术	211
7.1.2	国内ABS生产技术的进展	213
7.1.3	国内ABS的消费及市场	214
7.1.4	国外ABS新产品	214
7.1.5	国内ABS树脂生产存在的主要问题及建议	215
7.2	丁基橡胶(IIR)	216
7.3	甲基叔丁基醚(MTBE)	216
7.3.1	意大利SNAM工艺	216
7.3.2	法国石油研究院(IFP)工艺	216
7.3.3	美国DCTECH公司催化蒸馏工艺	217
7.3.4	美国UOP公司的联合工艺	217
7.4	聚异丁烯	220
7.5	丁腈橡胶(NBR)	220
7.5.1	生产技术及进展	220
7.5.2	聚合工艺的改进	222
7.6	甲基丙烯酸甲酯(MMA)	223
7.7	辛烯	228
7.7.1	Dimersol工艺	228
7.7.2	Octol工艺	230
7.8	仲丁醇	230
7.8.1	硫酸法间接水合工艺	231
7.8.2	酸性树脂催化直接水合工艺	232
7.8.3	杂多酸催化直接水合工艺	232
7.9	环丁砜	233
7.10	己二腈	234
7.11	甲乙酮	236
7.12	2,6-二甲基萘	238
7.13	氢化碳五石油树脂	239
7.13.1	氢化碳五石油树脂的原料来源	240
7.13.2	氢化碳五石油树脂的生产及工艺	240
7.13.3	氢化碳五石油树脂的市场及应用	241
7.13.4	氢化碳五石油树脂的技术开发进展分析	241
	参考文献	241

8.1 碳四、碳五馏分深加工利用及产品设计的原则	245
8.2 高效碳四、碳五馏分分离技术与工艺	246
8.3 碳四、碳五馏分深加工产品的设计	250
8.4 碳四、碳五组分综合利用的重点研究领域	252
参考文献	253

第1章 绪 论

1.1 我国乙烯工业的发展概述

乙烯是石化工业最重要的基础原料之一，乙烯工业的发展水平从总体上代表了一个国家石油化工行业的实力。

20 世纪 70 年代我国乙烯工业开始起步：1976 年引进的第一套乙烯装置（30 万吨/年）在北京燕山建成投产；80 年代引入 4 套乙烯装置（30 万吨/年）；90 年代乙烯工业高速发展，引入 9 套装置建成投产；2000 年至今，乙烯产能一直保持快速增长，扩能技术改造、合资新建是增加产能的主要途径。

截至 2009 年年底，我国乙烯生产能力达到 1179 万吨/年，居世界第二位。目前国内共有 20 家乙烯生产厂家，拥有 24 套乙烯生产装置，其中中石化共有 12 家乙烯生产厂（三家合资企业），拥有 13 套乙烯生产装置，总生产能力为 709.5 万吨/年。具体产能分布见表 1-1；中石油和中海油拥有的乙烯装置见表 1-2。

2009 年预计：到 2015 年我国乙烯生产能力将达到 2160 万吨/年；未来三年我国乙烯建设的装置情况见表 1-3。

表 1-1 中石化集团乙烯生产装置概况

企业名称	产能/(万吨/年)	投产年份	备 注
燕山石化	71	1976	2001 年完成改造
上海石化	14.5 70	1976 1989	2002 年完成改造
齐鲁石化	80	1987	2004 年完成改造
扬子石化	70	1987	2002 年完成改造
茂名石化	100	1996	2006 年完成改造
天津石化	20	1995	2001 年完成改造
广州石化	21	1997	2003 年完成改造
中原石化	18	1996	2001 年完成改造
东方石化	15	1996	

续表

企业名称	产能/(万吨/年)	投产年份	备 注
扬子石化	60	2005	
上海赛科乙烯	90	2005	2010 年已扩至 119 万吨/年
福建炼化乙烯	80	2009	
共 计	709.5		

表 1-2 中石油集团、中海油集团的乙烯生产装置概况

企业名称	产能/(万吨/年)	投产年份	备 注
大庆石化	60	1986	2004 年完成改造
吉林石化	70	1996	2005 年完成改造
	15	1982	1997 年完成改造
兰州石化	24	1975	2003 年完成改造
	46	2006	
独山子石化	22	1995	2002 年完成改造
	100	2009	
抚顺石化	14	1991	1996 年完成改造
辽阳石化	20	1980	2007 年完成改造
辽宁华锦石化	18	1990	2005 年完成改造
中海壳牌乙烯	80	2006	
共 计	469		

表 1-3 2009 年预计未来三年我国乙烯建设的装置情况

建设单位	新增乙烯能力/(万吨/年)	2009 年预计投产时间
天津乙烯	100	2010 年 1 月投产
镇海乙烯	100	2010 年 4 月投产
辽宁华锦化工	45	2010 年上半年投产
四川乙烯	80	2011 年
抚顺乙烯	80	2011 年
大庆石化	60	2011 年
惠州石化	100	2012 年
武汉乙烯	80	2013 年
共 计	645	

除了石油炼制的乙烯装置外,煤制乙烯项目也得到了快速发展。如神化包头的 180 万吨/年 MTO 工业装置已于 2010 年 8 月投产。十二五期间拟建 10 套 MTO 装置,乙烯和丙烯的年总产能将达到 530 万吨;MTP 装置 1 套,年产丙烯 47 万吨。

因此,随着我国乙烯工业的快速发展,作为炼制组分的碳四、碳五的产量在

逐年增加,按目前我国乙烯的生产能力计算,2010年我国碳四馏分的产量已超过300万吨,碳五馏分的产量已达210万吨。因此碳四、碳五组分的深加工利用开发对我国乙烯工业及相关工业的发展具有重要的战略意义和现实作用。

1.2 碳四组分综合利用的现状

石油炼制和石油化工生产过程中副产大量碳四烃类,其综合利用开发是提高企业经济效益的重要途径,亦是实现炼化资源综合利用的必由之路。20世纪80年代以前,石油炼制特别是来自催化裂化装置的碳四馏分主要用于生产烷基化汽油、叠合汽油或作为工业和民用燃料;蒸汽裂解得到的碳四馏分除其中的丁二烯组分作为合成橡胶原料外,其他的组分多作燃料使用。20世纪90年代以来,由于碳四分离技术与工艺的进步与完善,使得碳四馏分的各种成分得到了分离,为它们作为石油化工原料提供了保证,碳四馏分将是继乙烯和丙烯之后能得到充分利用的石油化工原料之一。目前我国碳四馏分的化工利用尚处于初期阶段,国内对碳四烃的化工利用率约为10%。尽管炼油厂碳四馏分可直接进入烷基化装置生产高辛烷值的烷基化汽油或叠合汽油,部分用于生产聚丁烯和聚异丁烯;异丁烯用于生产甲基叔丁基醚(MTBE)和烷基酚,正丁烯用于生产仲丁醇等,但正在运转的工业化生产装置很少,而且少量运转的工业装置也只是部分利用了碳四馏分,大部分直接作燃料烧掉。目前开发的碳四烯烃、碳四烷烃和碳四混合物等方面的利用方式主要有以下几种。

1.2.1 丁二烯

碳四混合物中的丁二烯作为聚合单体用于生产顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶和ABS等合成树脂,还可作为生产己二腈、十二碳烯、2,6-二甲基萘及癸二酸等精细化工产品的原料。

1.2.2 异丁烯

异丁烯是重要的基本有机化工原料。以异丁烯为原料,采用甲醇醚化法可以生产的MTBE(甲基叔丁基醚)是重要的高辛烷值汽油的调和组分。美国菲利普斯石油(Phillips Petroleum)公司已推出商品标号为“PHILLIPS STAR”的MTBE生产工艺,该工艺以异丁烯和甲醇为原料,经气相反应生成MTBE,异丁烯转化率为99%以上;美国Koch工程公司、UOP公司及德国HULS公司合作开发的Ethermax组合工艺已获得专利许可证,该技术把醚化反应与分离过程组合在同一设备中,既节约投资又节约能耗,该工艺采用Amberlyst-15离子交换树脂为催化剂,异丁烯转化率超过99%。异丁烯通过水合法可生产叔丁醇。

上海石油化工研究院成功开发了树脂为催化剂的多级溶剂水合法制叔丁醇的工艺,以强酸性大孔阳离子树脂为催化剂,含异丁烯 24%~25% 的碳四馏分为原料,乙二醇单乙醚为溶剂,在固定床反应器中经 2 次水合反应生成叔丁醇,异丁烯总转化率为 89%~95%。异丁烯还是合成橡胶的重要单体,用于生产丁基橡胶和聚异丁烯橡胶。另外异丁烯正在或将用于合成甲基丙烯酸甲酯、异戊二烯、叔丁胺、叔丁基酚类等重要的有机化工原料和精细化学品。

1.2.3 正丁烯

提取异丁烯后的碳四馏分中正丁烯(包括 1-丁烯和 2-丁烯)的含量已很高,相应为正丁烯的化工利用提供了较好的原料保证。美国、西欧与日本 60% 的正丁烯用于生产仲丁醇和甲乙酮,其他的衍生产品有聚 1-丁烯、1-辛烯、顺丁烯二酸酐和庚烯等。目前我国正丁烯的化工利用主要是脱氢制丁二烯,另外还有甲乙酮、仲丁醇和用作聚乙烯的共聚单体。

1.2.3.1 水合法生产仲丁醇

仲丁醇是重要的化工原料,用作溶剂、增塑剂、选矿剂及除草剂等,是生产甲乙酮的原料。目前仲丁醇的生产方法有间接水合法和直接水合法。间接水合法以硫酸为催化剂,流程复杂、设备腐蚀和环境污染严重。直接水合法以强酸性离子交换树脂或杂多酸为催化剂,克服了间接水合法的缺点,能耗较低,过程对环境友好。

1.2.3.2 正丁烯制甲乙酮

甲乙酮是一种性能优良的有机溶剂和重要的有机精细合成原料。由正丁烯为原料生产甲乙酮的方法有一步法和两步法。一步法是指正丁烯在催化剂溶液中直接氧化为甲乙酮。两步法为正丁烯先水合生成仲丁醇,然后脱氢再生成甲乙酮。是目前世界上甲乙酮生产的主流工艺。美国 Catalytica 公司开发出一氧化合成酮的新工艺(OK 法)。该法采用非卤催化剂体系,设备可采用碳钢材质,设备投资小。反应产物中不含有氯化物副产物,产物分离、提纯及污水处理过程简单。该法反应条件温和,氧化还原反应一步完成,且丁烯转化率和甲乙酮选择性强,是一种有发展前途的新方法。

1.2.3.3 正丁烯和乙烯易位制丙烯

丙烯是石油化工的最重要的基本原料之一,市场需求量在逐年递增。以价格低廉的 2-丁烯和乙烯为原料生产丙烯,既可满足市场对丙烯不断增长的需求,

同时还会产生显著的经济效益。目前典型的工艺技术为美国 ABB Lummus 公司的烯烃转化工艺和法国石油研究院 (Institut Francais du Petrole, IFP) 的 CCR-Meta-4 工艺。此外, 正丁烯通过选择性氧化生产顺丁烯二酸酐、环氧丁烷; 二聚生产辛烯, 再经水合制备异壬醇; 氢甲酰化合成 2-甲基丁醇; 与冰醋酸加成酯化制取醋酸仲丁酯。正丁烯通过氧化脱氢制丁二烯或者异构化制备异丁烯。其中仲丁醇及甲乙酮的生产在国内已实现工业化, 环氧丁烷在国内只有个别厂家在小量生产, 其余产品均处于小试开发阶段。

1.2.4 正丁烷

正丁烷通过选择性氧化制取顺丁烯二酸酐, 与传统苯法相比, 该方法具有原料价廉、污染小、消耗低等显著优点。该工艺自 1974 年美国孟山都 (Monsanto) 等公司实现工业化以来得到了快速发展。目前全球 80% 以上顺丁烯二酸酐是采用正丁烷选择性氧化路线生产的, 且还有进一步增加的趋势。

顺丁烯二酸酐酯化加氢可生产 1,4-丁二醇, 再转化为 γ -丁内酯、四氢呋喃和附加值更高的精细化学品 N-甲基吡咯烷酮和聚四亚甲基乙二醇醚。1,4-丁二醇是生产工程塑料——聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的主要原料, PBT 用于电子电器元件、零部件及汽车工业中。顺丁烯二酸酐酯化加氢生产 1,4-丁二醇被认为是最经济和最有前途的生产工艺路线。但这些产品在国内生产规模小, 技术相对落后, 每年都需从国外进口来满足国内市场需求。

1.2.5 异丁烷

异丁烷的化学性质不活泼, 深加工利用困难, 因此其化工方面的应用较少。美国采用异丁烷与丙烯共氧化法来生产环氧丙烷并联产叔丁醇。采用这种方法生产的叔丁醇占世界叔丁醇产量的绝大部分, 其中的环氧丙烷可进一步用于生产 1,4-丁二醇。此外, 可脱氢制异丁烯, 目前开发的重点工艺和产品为异丁烯选择性氧化制甲基丙烯酸甲酯。

1.2.6 碳四馏分回炼增产乙烯、丙烯

碳四馏分回炼增产乙烯和丙烯不仅缓解国内乙烯、丙烯资源严重短缺的现状, 还可提高炼油厂的综合效益。目前国外已开发成功了多种碳四回炼增产乙烯、丙烯的技术, 如德国 Lurge 公司开发的 Propylur 工艺和美国 Arco 公司开发的 SUPER-FLEX 工艺等。采用 Propylur 工艺, 轻烯烃的转化率约为 83%, 典型的产品分布为丙烯 42%、乙烯 10%、丁烯 31%, 通过循环丁烯, 可将丙烯和乙烯产率分别提高到 60% 和 15%。我国也在研发此方面的技术。

1.2.7 芳构化制取芳烃

由丁烷、戊烷芳构化生产芳烃，国外已有工业化示范装置。英国石油（BP）公司和美国 UOP 公司共同开发的 Cyclar 工艺，使碳三、碳四转化为芳烃，产物中苯、甲苯、二甲苯的摩尔比为 1 : 2 : 1.2。

抚顺石油学院研究了微波体系中碳四芳构化过程，实验考察了微波条件下碳四混合物在 ZnNi/HZSM-5 催化剂上进行芳构化，芳烃的收率及芳烃选择性的变化规律。

中国科学院大连化学物理研究所和抚顺石化公司石油二厂共同开发出由碳四、碳五烷烃芳构化制苯的催化剂和工艺，芳烃产物中的苯、甲苯、二甲苯的体积比为 1 : 0.9 : 0.6。目前，大连化学物理研究所正在开发针对碳四混合物芳构化的催化剂，初步的实验结果证明效果比较好。

Vasant R. Choudhary 研究了丙烯和正丁烯在 H-GaAlMFI 沸石分子筛上芳构化性能，结果表明 H-GaAlMFI 沸石分子筛催化剂有很高的烯烃芳构化活性，实验还发现产物的选择性和芳香化合物、二甲苯异构体的分布受空速的影响很大。

1.2.8 催化裂解制乙烯、丙烯

美国菲利普斯石油公司开发的以氧化镁为载体的氧化锰-氧化铁催化剂的碳三至碳四烷烃裂解反应工艺，反应表现了较高的烷烃转化率和乙烯选择性。此外，向原料中通入蒸汽，并加入质量分数为 2.7% 的助催化剂钙，可延长催化剂的使用寿命。

王素艳等在固定床微型反应装置上考察了碳四混合物的催化裂解行为，发现 650℃ 时乙烯、丙烯的总收率约 40%。

中国石油化工股份有限公司上海石化研究院开发出了专门针对碳四烃类的裂解催化剂，在固定床实验装置上，以混合碳四为原料在 580℃ 下进行裂解反应，乙烯和丙烯的质量收率分别为 13% 和 31%。

1.3 碳五组分综合利用的现状

碳五亦是乙烯生产中的副产馏分，其中含有多种具有重要工业应用价值的组分 [如异戊二烯 (15% ~ 20%)、双环戊二烯 (14% ~ 19%)、间环戊二烯 (10% ~ 19%)] 等。这些组分约占碳五馏分的 50% 以上。一般而言，碳五组分占乙烯产量的 14% ~ 20%，按 15% 计算，目前我国的乙烯产量已超过 1100 万吨/年。这样每年可产的碳五馏分约为 200 多万吨，其中约含有异戊二烯 24.75