

戚蘊石編著

固体催化剂设计

华东理工大学出版社

固体催化剂设计

戚蕴石 编著

固体催化剂设计

戚蕴石 编著

华东理工大学出版社

上海市徐汇区

邮政编码 200031

上海市徐汇区

上海市徐汇区

787×1092 1/32 320千字 1988年10月第1版

华东理工大学出版社

ISBN 7-5628-0511-3/O·41

内 容 提 要

本书系统地介绍了固体催化剂设计的方法和程序,涉及主要活性组分、次要活性组分和载体的设计以及工业催化剂的工程设计。本书着重介绍计算机在催化剂设计中的应用,并以较多篇幅阐述日本、美国等国家的学者在催化剂设计领域的成果和催化方面的进展,列举了固体催化剂设计的实例。本书可作为工业催化专业研究生的教科书,也可作为工业催化、有机合成等化工类及化学类专业学生的参考书,对从事石油化工,有机化工,精细化工等方面工程技术人员均有很好参考价值。

(沪)新登字 208 号

固体催化剂设计

戚蕴石 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海东方印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 203 千字

1994 年 11 月第 1 版 1994 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—1000 册

ISBN 7-5628-0511-3/TQ·47 定价 12.90 元

目 录

1 工业催化剂的现状与未来

1.1 催化作用的社会重要性	1
1.2 催化工艺的发展现状	3
1.3 未来新的工业催化作用	5
1.3.1 低价原料	5
1.3.2 新催化氧化过程	7
1.3.3 环保催化剂	8
1.3.4 新产品开发	9
1.3.5 其他催化剂	10
1.4 工业催化剂的展望	10
1.5 催化剂的生产与市场	11

2 催化剂设计的方法

2.1 催化剂设计的发展过程	14
2.1.1 催化剂的探索和设计	14
2.1.2 催化剂设计的程序	15
2.1.3 催化剂设计的目的分类	17
2.2 目标的设定	18
2.2.1 目的反应	18
2.2.2 目标值	20
2.2.3 反应方式	21
2.3 新催化剂开发	23
2.3.1 新催化剂开发的程序	23
2.3.2 设计假设	25
2.3.3 催化剂的选择	28
2.3.4 几种参数	30
2.4 催化剂改良的催化剂设计	39
2.4.1 催化性能的影响因素	39

2.4.2	设计假设	41
2.4.3	反应机理的推定	43
2.4.4	催化剂的结构与物理性能的关联	47
2.5	次要组分的设计	48
2.5.1	调变性助催化剂和结构性助催化剂	49
2.5.2	各类催化剂的次要组分	50
2.5.3	其他次要组分的使用举例	55
2.6	催化剂载体的设计	57
2.6.1	载体的作用	58
2.6.2	载体的构造	61
2.6.3	载体的种类	63
2.6.4	几种主要的载体	65
2.6.5	载体的选择标准	76
3	催化剂的工程设计	
3.1	催化剂的构造和催化剂性能	84
3.2	催化剂的形状选择	84
3.3	整体构造催化剂	86
3.4	膜式反应器	87
3.5	催化剂的微孔结构	88
3.5.1	微孔的影响	88
3.5.2	细孔构造和催化机能的关系	91
3.5.3	微孔的形成	94
3.6	活性组分的分布	95
3.6.1	催化剂活性组分的分布与活性	95
3.6.2	浸渍方法	96
3.7	负载型催化剂的分散度控制	102
3.7.1	分散度的评价	102
3.7.2	分散度与催化作用	103
4	催化反应试验	
4.1	实验室反应器与工业装置	113

4.1.1	实验室反应器与工业装置的相似性	114
4.1.2	催化剂活性测试的目标	115
4.2	试验反应器的形式和特征	116
4.2.1	闭路循环式反应器	117
4.2.2	管式流动反应器	118
4.2.3	完全混合型反应器	119
4.3	反应数据的解析	122
4.3.1	消除物理因素的影响	122
4.3.2	活性试验	123
4.3.3	选择性实验	128
4.4	脉冲反应器	131
4.4.1	原理	131
4.4.2	信息	132
4.4.3	活性中心数量测定	133
4.5	气液固系统反应器	135
4.5.1	考虑传质的总反应速度方程式	135
4.5.2	泥浆型试验反应器	138
4.5.3	篮型反应器	140
4.5.4	滴流床试验反应器	140
4.6	反应装置的自动化和系统化	141
4.6.1	自动化系统化的目的	141
4.6.2	全自动催化反应的试验系统	143
5	计算机的应用	
5.1	用计算机进行催化剂设计	149
5.2	反应设计系统	150
5.3	数据库和知识库	152
5.4	催化剂设计的专家系统	153
6	催化剂的制备	
6.1	催化剂制备方法的选择	159
6.1.1	浸渍法	160

6.1.2	沉淀法	162
6.1.3	离子交换法	163
6.1.4	原料的选择	165
6.2	催化剂制备化学	166
6.2.1	形成沉淀的化学	166
6.2.2	胶体形成的化学	171
6.2.3	浸渍负载法	173
6.2.4	离子交换	174
6.2.5	水热合成化学	176
6.2.6	气相合成化学	178
6.2.7	固相反应	179
6.3	工业催化剂制造方法	185
6.3.1	加氢催化剂	185
6.3.2	脱氢催化剂	186
6.3.3	氧化催化剂	187
6.3.4	烃类水蒸气改性催化剂	189
6.3.5	高温转化催化剂	191
6.3.6	流动床催化裂解催化剂	191
6.3.7	脱硫催化剂	192
6.3.8	脱 NO _x 催化剂	194
6.3.9	汽车尾气净化催化剂	195
6.3.10	雷内(Raney)催化剂	195
6.3.11	聚合催化剂	197
6.3.12	异构化催化剂	197
6.4	络合物催化剂固相化	198
6.4.1	负载型金属簇催化剂	198
6.4.2	金属固定化催化剂	204
7	催化剂设计举例	
7.1	异丙叉丙酮选择性加氢得甲基异丁基酮的催化剂设计	
		219

7.1.1	目标反应对催化剂的功能要求.....	220
7.1.2	活性组分的选择.....	220
7.1.3	次要组分的选择.....	221
7.1.4	载体选择及制备方法.....	222
7.1.5	验证试验.....	223
7.2	丁烯氧化为马来酸酐的催化剂设计.....	228
7.2.1	可能的反应机理.....	228
7.2.2	主要活性组分的设计.....	231
7.2.3	次要组分设计.....	233
7.2.4	总体设计.....	234
7.2.5	催化剂现状.....	234

1 工业催化剂的现状与未来

1.1 催化作用的社会重要性

为了尝试规划工业催化剂的将来,评述一下过去与现在化学工业与工业催化剂的社会影响是很有意义的。在过去5~10年内美国有许多争论与不同观点,主要涉及的问题是工业催化剂在今日是否已发展为成熟或已老化的工艺,还是它仍有活力而且有较大发展前景的工艺。Pimentel在美国国务院研究报告“在化学中的机会”中最乐观的估计了催化化学,而与之成强烈对比的是在美国化学工业中催化研究却急剧下降。

最近美国MIT委员会研究了在美国化学工业上工业生产率所展现的有趣信息,1987年美国最大的工业是化学与化学相关产品工业,其销售额为2100亿美元,与之相对比,汽车工业是1270亿美元。1987年在化学工业中雇用人数为80.5万名,仅次于织物与服装工业的173万名和汽车工业的104万名。由于化学工业的自动化程度很高,劳动强度较低,劳动成本大大低于所生产的产品价值。而化学工业的资本密集度很高,相当于每个工人占有9.23万美元,而其他制造工业仅为4.29万美元(按1985年计算)。在化学工业中不少产品是中间产品,需作进一步加工才能成为最终产品。研究表明,从1930年到1980年化学工业一共开发了63个重要的新产品,再细分析一下,在1930~1940年的十年间开发了40个;1950~1960年的十年开发20个;1970~1980年仅开发3个。在制造化学产品的工艺改进的速度方面同样可观察到速度减慢的趋势。这些数据清楚地表明了这是老化或成熟工业的特征。在成熟期之前有一个繁荣时期(特别是在1945~1965年间),当时急剧增长的市场容许生产者加快建设具有较低生产成本

的大工厂。用提高劳动生产率及鼓励在研究与开发上投资以寻找进一步降低成本的方法。

Cusumano 指出在 1930~1980 年间开发的 63 种重要产品和 34 个重要过程中, 60% 产品和 90% 的过程是由于开发了新催化剂的结果。很清楚催化是化学及与化学相关工业的最重要的工艺基础, 而化学及与化学相关工业是美国最大销售额的工业, 这就很容易理解催化剂对国民经济的重要意义了。

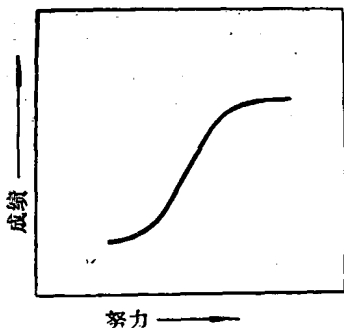
催化对社会的重要性是由于其巨大的经济影响, 具体表现于它的范围广泛的产品, 并且与我们的生活质量与生活条件密切相关。同时能源改变的研究与环境保护的需要也增加了催化的重要性。

要确定催化剂的全部经济影响, 十分重要的一点是必须明确其重要性不在于催化剂本身的价格, 而在于由催化剂生产的产品价值。由于催化剂高的转化数 (Turnover) 可生产更多目的产品就能贡献更多经济价值。在 1989 年世界催化剂市场销售 50 亿美元。美国占 19 亿美元。其中 6.5 亿用于环境保护, 6.3 亿用于石油炼制, 5.75 亿用于化工产品生产。1976~1978 年日本的数据表明, 对石油炼制来说, 催化剂成本约为产品价值的 0.1%, 对石油化工而言, 催化剂成本约为产品价值的 0.22%。如果这些价值在 1989 年假设仍然不变, 假设催化剂成本与产品价值的比率在美国与日本是相同的, 那么平均起来催化剂所创造的价值为 500~1000 倍。利用上面的数据与假定可计算 1989 年燃料与化学品通过催化剂创造的总价值在美国为 8910 亿美元 (包括约 6300 亿石油炼制产品和 2610 亿化学产品)。美国在 1989 年国民生产总值 (GNP) 为 5.2 万亿美元。这样, 1989 年, 通过催化剂制得的燃料与化学制品占美国 GNP 的 17%。再看看世界市场, 石油炼制与化学工艺的催化剂价值为 36 亿美元 (51 亿美元总值中减去 15 亿环保催化剂, 余下的为石油炼制与化学工业催化剂)。以催化剂成本为产品价值平均为 0.15% 计算, 则全世界通过催化剂制备的燃料与化学制品价值大约为 2.4 万亿美元。这个数值大于世界上大多数国

家的 GNP，也是 1989 年日本 GNP 3.1 万亿美元的 80%，而由这些催化工艺制备的大多数产品需要继续流通于新的市场。除了这些有价的产品之外，环境治理无法用钱来计算。但可想象由于电厂废气与汽车尾气的治理对人类的影响。在 1989 年美国市场上环保催化剂首次超过石油炼制催化剂。在西欧，1989 年总的催化剂市场为 9 亿美元，计划在 1993 年达到 18 亿美元，大部分增长集中在汽车尾气净化催化剂。对发电厂的废气治理将有更大增长以保护大气不受污染。据估计每年增加 20%。另一方面要大力控制化工厂的排废，在硫酸厂防止 SO_2 放出将是目标之一。一些石油化工厂需要新的催化剂来降低排出废气，在日本兴趣集中于用催化燃烧防止 NO_x 的生成并增加燃烧效率。目前已形成催化燃烧的研究协会。

1.2 催化工艺的发展现状

通常大多数工艺发展似乎都呈 S 型曲线（见图 1-1）。如图 1-1 由 Foster 描述和讨论。开始时对新产品或新过程的开发投入资金和各种努力，但进展很慢，直到有意义的突破，然后开发进行很快，但由于要取得进一步进展花钱越来越多，困难越来越大，最后开发速度减慢。此时工艺开发达到成熟阶段并不再倒退。在 1930~1980 年间



化学工业的重要新开发都呈 S 型曲线。所以特别对大批量化学品生产开发工业催化剂。每一个工艺都有它的限度，这个限度阻止了进一步发展。当一特定工艺达到或接近其限度，要取得进一步发展的出路在于工艺突跃，即把工艺转移到完全新的不同的知识基础。例如由真空管转移到半导体，由乙炔为原料转移到以乙烯为原料来制备烯烃单体。

在图 1-2 中看到一种突跃, 由两条 S 型曲线来表示这种突跃。

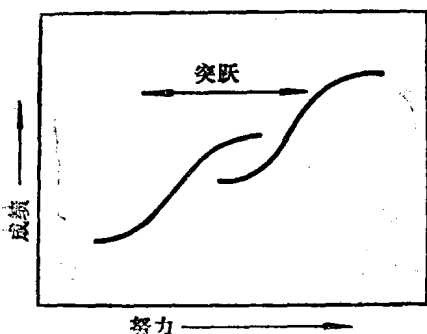


图 1-2 S-曲线突跃

两曲线中间的间隙是一种工艺被另一工艺取代所引起的变化。Foster 观察到突跃的发生情况的 70% 是由于关键工艺的变化。关键工艺的发明者不一定变化, 往往只是关键工艺变化而引起突跃。这些发明者对已有工艺的局限性

十分了解。对如何发展概念性认识, 再把这些概念还原为成功的实践。

工业催化剂的成熟也可由 S 型曲线、工艺限度、以及突跃所观察到。对大多数产量很大的化学产品的流行催化过程来说, 目前已接近工艺的限度, 其进一步发展取决于发生新的突跃。事实上存在许多可能性。大家应记住并确认几乎所有通过工业催化生产的重要产品的现有工艺的主要限度。进一步在大多数情况下每个人至少可想象一种发展的可能路线, 一个个这种发展组合成潜在机会, 在潜在的机会中孕育着新的突跃。

一般而言, 目前突跃的基础是:

(1) 对已有产品寻找更便宜的原料, 如通过丙烷氨氧化而不是丙烯氨氧化制取丙烯腈。

(2) 使已有产品寻找更简单投资更省的路线, 如甲烷一步氧化制甲醇。

(3) 对未实现工业化的过程或产物开发新型催化剂。例如对 NO_x 催化解离为 N_2 和 O_2 。

在讨论催化作用的突跃时, 往往聚焦于大规模生产的化学品上, 实际上, 新催化剂也对专用化学品生产具有意义。在这种情况下新催化剂将应用在多步反应中的一步或几步, 因为专用化学品的生产常需要许多反应步骤。例如合成手征性产物使用的催化剂

是对不对称加氢或环氧化有效的催化剂。

1.3 未来新的工业催化作用

未来新的工业催化过程是什么？要记住此问题着重在重大发展而不是逐步改善，在很大范围内都存在机会，但这里仅讨论几个小范围的问题，即低价原料，氧化过程，平衡限制的反应，新工业产品及环保方面的需求。这几方面问题基本上代表了工业催化的新进展。

1.3.1 低价原料

对大多数化学过程而言，原料价格为总制造成本的 70%，对一个过程而言最重要的因素是发明工艺上的突跃，改变原料路线来取得很大的经济效益。Monsanto 由甲醇碳化制醋酸过程就是包含了原料的变化，即原料由乙烯变为甲醇。从 1970 年开发此工艺起，Monsanto 过程为世界上制备醋酸新增容量的绝大部分装置提供了技术。近年来原料价格的变化进一步扩大了甲醇碳化路线的价格优势。该工艺的经济效益是十分显著的，比乙烯的 Wacker 过程具有更明显的优势。

对降低原料价格最强的攻势是在某些工艺过程中使用烷烃。Wittcoff 认为当前的目标是用烷烃——乙烷、丙烷和丁烷来取代相应的烯烃，或用甲烷转化为烯烃或芳烃。烷烃和烯烃的价格差别常有 10 美分/磅之多，这是很重要的。乙烯是化学工业最重要的原料，40% 的有机化工产品由乙烯作为原料。去寻找一种更低价格的生产乙烯的路线具有很强的吸引力。如选择性催化脱氢相对于热裂解来说投资省多了，操作费用也下降。另外如甲烷选择性氧化偶联制乙烯。

全世界不少学者都在研究甲烷氧化偶联生产石油化工产品和液体燃料，最近 Haggin 曾进行评述，包括了甲烷氧化偶联制乙烯或芳烃，甲苯氧化甲基化为乙苯和苯乙烯，丙烯氧化甲基化为 C₄

烯烃，及甲烷脱氢偶联制芳烃，在这些领域日本有特别大的兴趣，还有美国、加拿大、澳大利亚、中国、欧洲和其他地区。目前 O_1 化学最大兴趣集中在甲烷转化上面。

相对较丰富的液化气 LPG 与世界对芳烃的不断上升的需求促使 BP-UOP 公司开发了从 LPG 催化转化为芳烃的 Cyclar 工艺。由 BP 公司的分子筛催化剂结合 UOP 的催化剂连续再生工艺形成了新型的 Cyclar 工艺。LPG 主要是丙烷和丁烷转化为芳烃混合物，其中 95% 是苯、甲苯、二甲苯。芳烃收率 65%，在 1989 年底已建成每天 1000 桶的中试厂，有很好的经济效益。

另一种烷烃的利用是 BP 公司开发的丙烷一步氨氧化制丙烯腈，过程的关键是开发了特殊的催化剂，Ohio 已建中试装置并已实现工业化。在日本同时开展该项研究的是东京工业大学的诸冈良彦教授，用丙烷氧化制丙烯醛，丙烷氨氧化制丙烯腈，当原料中丙烷浓度为 32% 时，采用的催化剂为 Bi-V-Mo-Ag-O 时 500°C 下转化率为 13%，丙烯醛选择性为 60%。丙烷氨氧化时丙烷浓度为 44%，催化剂为 Bi-Ta-Mo-O， 500°C 下转化率 15%，丙烯腈选择性 65%。

另一种工业开发涉及烷烃催化脱氢生产异丁烯（随后生产 MTBE）及生产丙烯（一般称之为 Catofin 过程）。异丁烯/MTBE 是为了生产高辛烷值汽油，由于生产乙烯的原料改变作为副产的丙烯产量减少，所以希望别的路线来生产丙烯以满足需求。在德克萨斯、沙特阿拉伯和委内瑞拉建立了三个厂生产丙烯和异丁烯。UOP 和 Phillips 公司也都在积极进行用催化脱氢法生产丙烯和异丁烯的工业开发。这些都是工业催化的新发展。很明显必须找到一种新催化剂，这种催化剂可促进低级烷烃的氧化脱氢而得相应的烯烃。

O_1 化学是原料转换中工业催化发展的重点，1973 年石油危机开始全世界都在作努力使甲烷能生产化学品和燃烧。但这种热情已渐渐消失，因为研究表明从 O_1 源得到碳的价格无法与石油得到的碳的价格相竞争。然而也发生一些有意义的进展，是过去十

多年中又一次回到探讨由 C_1 化学制备化学品的问题,但这一次的特点是想要以甲醇为原料。1955~1993 年间甲醇与乙烯价格比值在不断下降,显然都有利于甲醇,甲醇价格不断下降,而乙烯与甲醇的价格差是向上趋势,即乙烯的价格上扬,这样,由甲醇制乙烯的吸引力就大大增加。这些变化表明由 C_1 路线制某些化学品的可能性大大增加了。

Mcloy 和 Wegman 最近报告 Rh 的均相催化剂促进甲醇还原羰化制乙醛的选择性接近 90%,而压力大大低于老的催化工艺的需要。若加入 Ru 作为共催化剂,有可能使乙醛原位还原为乙醇,从而提供了一种新的催化系统使甲醇同系化为乙醇。

对催化剂的重大挑战是由甲醇氧化偶联制备乙二醇而不是用传统过程以乙烯为原料。Yagita 报导,二甲醚催化氧化二聚生产二甲氧基乙烷(双二甲醚),进而可氢解为乙二醇。与甲烷不同,甲烷氧化偶联需要 600°C 以上,而二甲醚氧化偶联可在 200°C 左右进行。使用混合 MgO-SnO_2 氧化物催化剂。利用乙醚而不是甲醇来保护,防止发生副反应。这些结果是极有意义的苗头。这里不仅在于甲醇与乙烯的价格差别,更重要的发展是由二甲醚制乙二醇在工业催化剂上的突破。除了乙醇、乙醛、乙二醇外,还有其他由乙烯或丙烯出发制备的大量生产的化学品将成为由 C_1 化学制备的奋斗目标。

1.3.2 新催化氧化过程

在各种重要的催化反应中,烃类氧化是选择性最低的反应,其后果是产物复杂,分离和纯化的成本较高,造成工艺需要较高投资。氧化过程中单位重量产物的投资通常是非氧化催化过程的几倍。大家都知道有很大机会突破的例子包括甲烷一步氧化为甲醇,较高级烷烃氧化为醇,丙烯氧化为环氧丙烷,以及苯氧化为苯酚。

最有特点的发展是 Lyons 及其同事的工作,是铁卟啉络合物在液相下对烷烃的选择性空气氧化的催化活性,在卟啉环卤化后

其活性大大增加。异丁烷用五氟苯基卟啉络合物催化氧化制叔丁醇的选择性为 95%，在室温下催化活性可保持稳定 140 小时，相当于异丁烷转化数为 12000。这些催化剂的功能不需要昂贵的氧原子转移剂或共还原剂。作者认为对未活化的烷烃与分子氧在室温下能有如此有效的羟化作用是没有先例的。丙烷可在 125°C 下，7.04 MPa 用空气氧化为异丙醇和丙酮的混合物，转化数超过 300。有些学者报导含铁分子筛的氧代功能。在气相能成功地把甲烷转化为甲醇，在 440°C，5.6 MPa 甲醇的选择性为 64%，甲烷的转化率为 6.1%，氧转化率 90%。这些结果虽然均未在工业上应用，但它们代表了在烷烃氧化方面所取得的重要进展。

在氧化催化剂方面其他有兴趣的进展是 Olin 的报告，他们为一种新工艺建立了年产 5000 吨的中试装置生产环氧丙烷。在盐催化剂上，Olin 过程用丙烯直接氧化制环氧丙烷。与之相对比目前广泛使用的是间接工艺，以 H_2O_2 进行氧化，副产的苯乙烯和叔丁醇收率较高。如果 Olin 新工艺中试成功将马上建 10 万~15 万吨/年装置。

日本的 Sasaki 报告，有一种催化系统在常温常压下可把苯氧化为苯酚。催化剂为 Pd-Cu/SiO_2 ，在投料中有氢气，苯和氧气，假定中间步生成 H_2O_2 ， H_2 和 O_2 可同时或轮流通入，发现可得到很高选择性的苯酚或氢醌。该催化系统也可作为芳烃羟化的重要方法。

由于上面这些工作在工业催化剂方面催化氧化将是最重要并有丰硕成果的领域。

1.3.3 环保催化剂

空气污染中最麻烦的是 NO_x ，在燃烧过程中放出 NO_x 可导致形成酸雨和光化学烟雾。在日本主要是控制从发电厂中排出的 NO_x ，以 NH_3 使 NO_x 催化还原已取得成功，但更好的更有吸引力的途径是使 NO_x 催化解离为 N_2 和 O_2 。Iwamoto 做出了很有意义的结果，他发现 Cu 交换的 ZSM-5 分子筛是这种分解活性很

高又很稳定的催化剂。可假定由于铜离子稳定在分子筛晶格中而造成催化剂具有高活性和稳定性，而氧在较低温度下能很快地解吸是高分解转化率催化剂能稳定的原因。

目前 NO_x 介离为 N_2 和 O_2 的工艺尚未成功， NO_x 的催化分解对大家来说是一种严重的挑战。

在硫酸工厂中要求降低 SO_2 排出的压力在不断增加，通常的工艺是把 SO_2 在高温下氧化成 SO_3 ，但需要多步反应器系统才能达到 SO_2 排放标准。在低温下用催化剂使 SO_2 氧化为 SO_3 是一种很有前景的工艺。

最近，对 HF 的大规模贮存及有关废物的处理受到越来越多的关心。在加利福尼亚州正在考虑禁止 HF 贮存。这将影响几个使用 HF 作为催化剂的炼厂以及重新安置大型冷冻剂生产厂。 HF 是使用很广泛的线型烷基苯生产中的烷基化催化剂，以制造新型表面活性剂，由这种表面活性剂可生成能生物降解的洗涤剂。为了取代 HF 催化剂，UOP 开发了一种多相固体酸催化剂，在固定床中操作来代替在世界上已使用 30 年的 HF 烷基化工艺。研究结果表明新固体催化剂与 HF 一样好，没有腐蚀性，可再生，在经济上十分有利。这种新工艺已达到工业化，并可很好解决环境的挑战。

1.3.4 新产品开发

专用化学品的发展需要开发新型催化剂。Cusumano 评述了采用不对称氢化和环氧化来直接合成旋光性分子的进展。这一方面的研究继续很活跃，催化剂的研究目标是生产具有生物活性的分子。

生产新的大宗化学品机会十分有限。一种特殊的例子是 MTBE 的生产已进入第二个快速增长周期，估计目前情况下 MTBE 每年将增长 20%，估计 1994 年将生产 1~2 千万吨/年，这是在上世界上继续在快速增长的化学品之一，MTBE 对异丁烯的大量需求也促进了异丁烷催化脱氢制备异丁烯的工艺发展。