



碳四烯烃叠合

工艺技术&催化剂

中石油华东设计院
山东齐翔腾达化工

中国石油大学（北京）
丹东明珠特种树脂有限公司

目录

CONTENT

01

关于我们

02

产品介绍

03

工艺技术

04

催化剂研发

05

工业应用



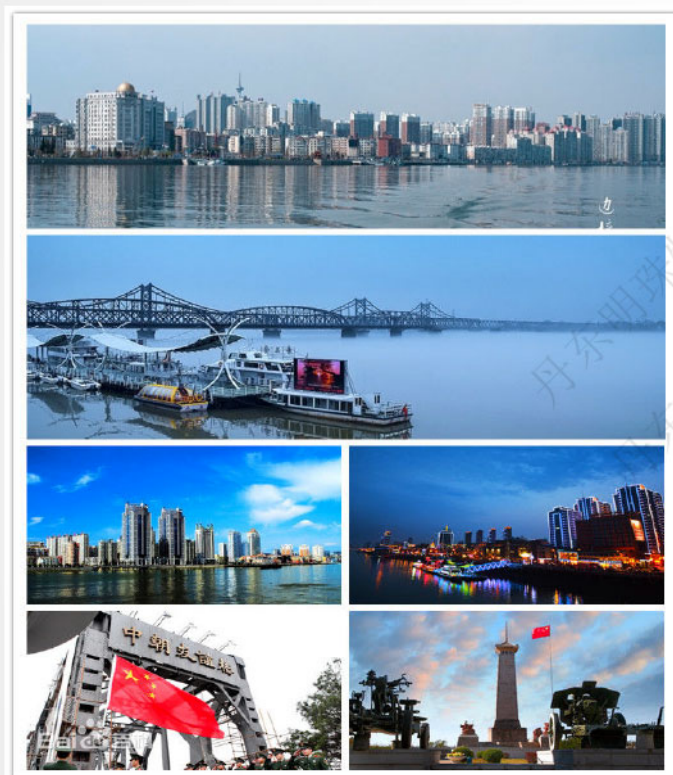
01

关于我们

丹东明珠特种树脂有限公司



◆ 辽宁省丹东市



丹东，辽宁省地级市，地处辽宁省东南部，东与朝鲜民主主义人民共和国的新义州市隔江相望。

- ◆ 丹东是中国海岸线的起北端起点，沿江、沿海、沿边城市，
- ◆ 是国家级边境合作区、全国沿边重点开发开放试验区、沿海开放城市，拥有港口、铁路、公路、管道、机场5种类型10处口岸，
- ◆ 1处中朝边民互市贸易区，是中国对朝贸易最大的口岸城市、国家特许经营赴朝旅游城市。
- ◆ 是亚洲唯一一个同时拥有边境口岸、机场、高铁、河港、海港、高速公路的城市，区域级流通节点城市

公司简介



丹东化工三厂——1965年建厂

丹东明珠特种树脂有限公司——2003年改制

1993年被国家统计局评为“中国500家最大化学工业企业”之一。是中国石化“三剂”协作网成员、中国石油石化企业网络信息库会员单位、中国石油天然气集团公司一级物资供应商、中国化工集团合格供应商、中海石油公司入网企业，是国家电力公司入网企业。是中国离子交换树脂行业中心组成员，是中国和亚洲最大的树脂催化剂企业之一。

国内产品、技术“第一”殊荣



轻汽油醚化
催化剂开发

甲乙酮装置 (引进)
水合催化剂国产化

生产并推广
催化蒸馏模块(CDM)

CDM应用于首套TBA
脱水制高纯异丁烯装置

D005-MTBE
催化剂开发

生产并推广
催化蒸馏组件(捆包)

轻汽油醚化装置
(引进)催化剂国产化

催化剂应用于
乙二醇叔丁基醚

丹东明珠公司
细节决定成败
创新决定发展

◆ 企业实力



企业转制后经过三次技术改造，公司现有10条生产线，具有年产离子交换树脂和树脂催化剂3万吨的生产能力

- 配套的环保设施，并通过国家环保验收
- 专业的树脂研究、应用开发团队
- 完善的质量认证体系
- 经验丰富、认真负责的专业售后服务团队

企业文化



企业荣誉



◆ 合作共赢



- 中石化抚顺石油化工研究院—耐高温系列
- 中石化北京石科院 —醋酸仲丁酯
- 中科院大连化学物理研究所—异丙醇、醋酸仲丁酯
- 兰州石化研究院—异丁烯水合制叔丁醇
- 天津大学—催化精馏模块、轻汽油醚化
- 辽东学院—大颗粒树脂
- 沈阳化工学院—均粒树脂
- 抚顺石油大学—临氢醚化
- 中石化齐鲁石化研究院—大颗粒树脂、轻汽油醚化
- 大连理工大学—异丁烯水合制叔丁醇/叔丁醇醚化制MTBE
- 北京石油化工学院—叔丁醇脱水制高纯异丁烯。

02

产品介绍



产品介绍



低温醚化催化剂

主要产品系列一

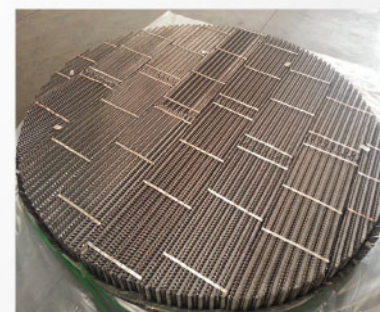
高温水合催化剂



催化蒸馏组件 (捆包)

主要产品系列二

催化蒸馏模块 (CDM)



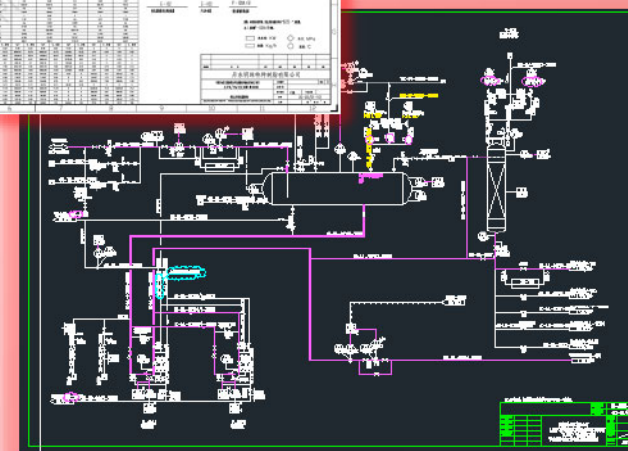
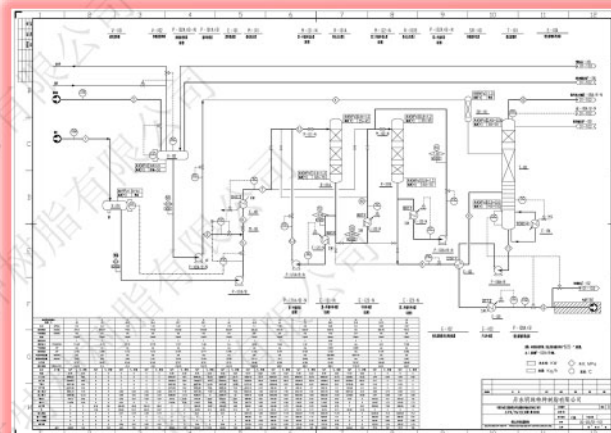
◆ 产品介绍



主要产品系列三

工艺包设计

- MTBE、轻汽油醚化装置20多年产品应用、技术服务经验
- 完成30多套MTBE、轻汽油醚化、醋酸仲丁酯等工艺包设计
- 为国内外多套醚化装置设计提供反应部分的技术支持



◆ 产品介绍



丹东明珠特种树脂有限公司坚持以人为本、以技术取胜的原则，与全国众多的大专院校、科研单位、大型企业建立了长期的协作关系。在不断消化吸收国内外先进技术的同时，研制开发了百余种离子交换树脂和树脂催化剂。

■ 醚化催化剂

■ 水合催化剂

■ 酯化催化剂

■ 叠合催化剂

■ 载钯催化剂

■ 精制催化剂

■ 水处理树脂

■ 脱酸脱碱树脂

■ 吸附树脂

03

碳四烯烃叠合 工艺技术



◆ 背景-国家政策



2017年9月13日，国家发展改革委、财政部等15部委联合发布

《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》根据方

案要求，我国将在**2020年全国范围**内推广使用车用乙醇汽油。

炼油企业将面临的重要问题：

MTBE装置停产

碳四加工产业链需要调整

碳四烯烃叠合-加氢（间接烷基化）技术

目前是较理想的解决方案之一

叠合油主要产品：三甲基戊烯（异辛烯）

由于生产 MTBE 的装置与异丁烯叠合装置高度类似，且催化剂类型相同，并同以混合 C4 为原料，可经简单改造，将现有 MTBE 装置改造成异丁烯叠合装置。

异丁烯叠合可生成以三甲基戊烯（异辛烯）为主产物的叠合油产品，剩余未反应的 C4 以正丁烯和异丁烷为主要组分，可进烷基化装置生成烷基化油。

因此，新建或将现有 MTBE 装置改造成成为异丁烯叠合装置可有效解 MTBE 装置废弃、异丁烯分离和烷基化装置原料不足的问题。

叠合油产品

- 1、在汽油池烯烃不超标的情况下，叠合油产品可以作为汽油调和剂；
- 2、在汽油池烯烃超标的情况下，叠合油产品需要进行加氢成异辛烷产品。

剩余碳四作为烷基化装置进料得到了改善

- 1、碳四烷基化装置进料异丁烯含量过高，会导致烷基化酸耗增加、烷基化油辛烷值降低。
- 2、降烯烃，改善烷烯比。
- 3、丁烯-1在叠合过程中异构，能提高烷基化油辛烷值。

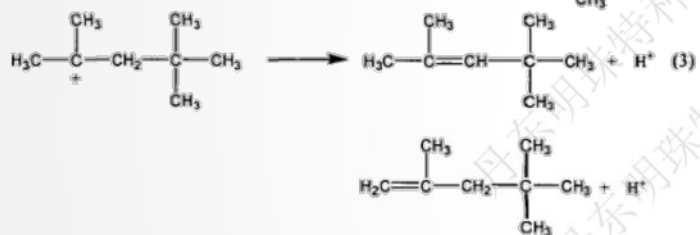
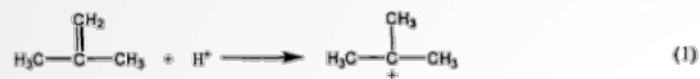
异丁烯叠合是典型的酸催化反应过程，遵循正碳离子反应机理：

第一步为链的引发，异丁烯吸附在 B 酸中心上，B 酸中心与异丁烯双键加成形成叔正碳离子；

第二步是链增长，叔正碳离子与另外一个异丁烯分子叠合形成一个 C8 正碳离子；

第三步是链的终止，生成的 C8 正碳离子可能从活性中心脱附形成 C8 烯烃，也可能继续与异丁烯反应生成 C12 正碳离子和 C16 正碳离子，从而生成三聚体和四聚体。

背景-技术



主反应

异丁烯二聚

异丁烯、丁烯-1共聚

副反应

丁烯-1异构反应生产丁烯-2

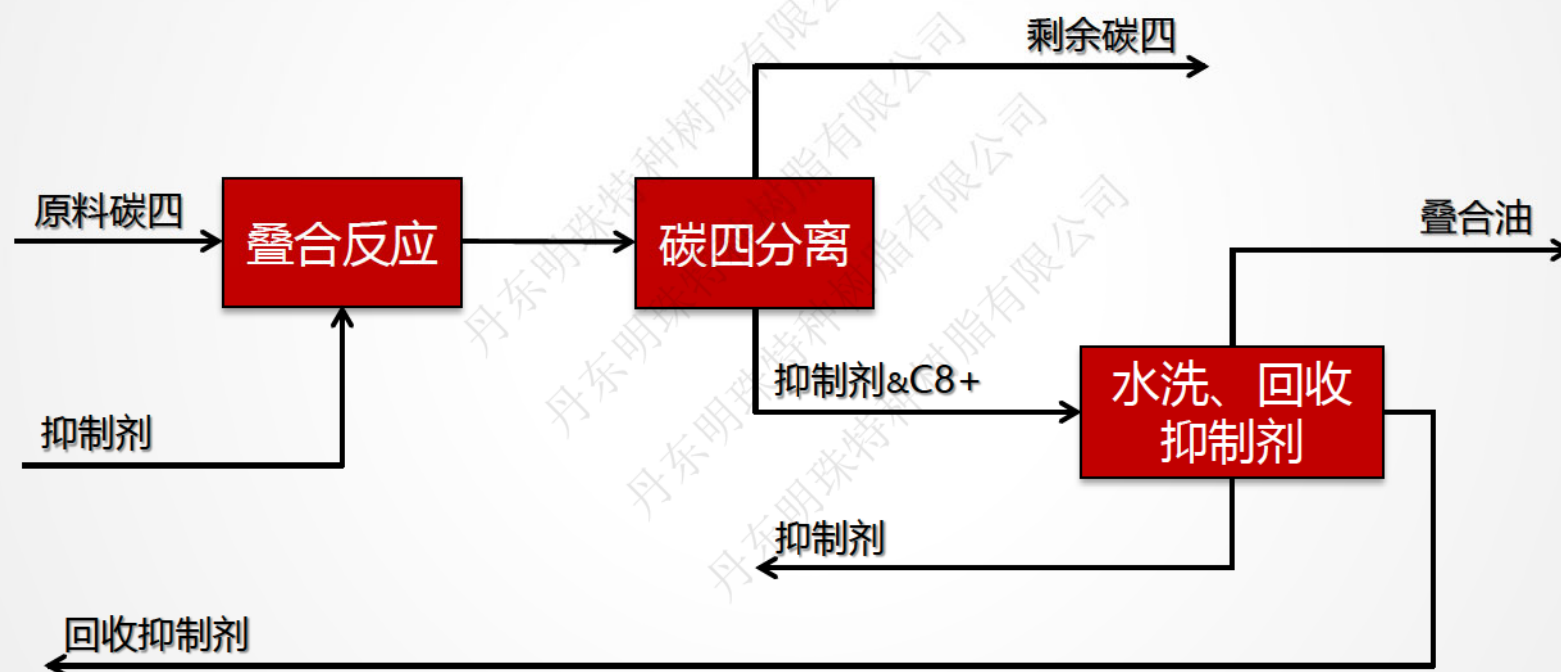
异丁烯水合生产TBA

异丁烯与TBA反应生产碳八醚

烯烃发生三聚、四聚反应

三聚体的沸点一般在170~180℃，已处于汽油馏程末端，其生成量必须严格控制，否则会影响汽油的干点；四聚体的沸点为230~250℃，已经完全超出了汽油馏程，因而不能加入汽油中。因此，降低四聚体的生成量是异丁烯叠合的关键技术之一。

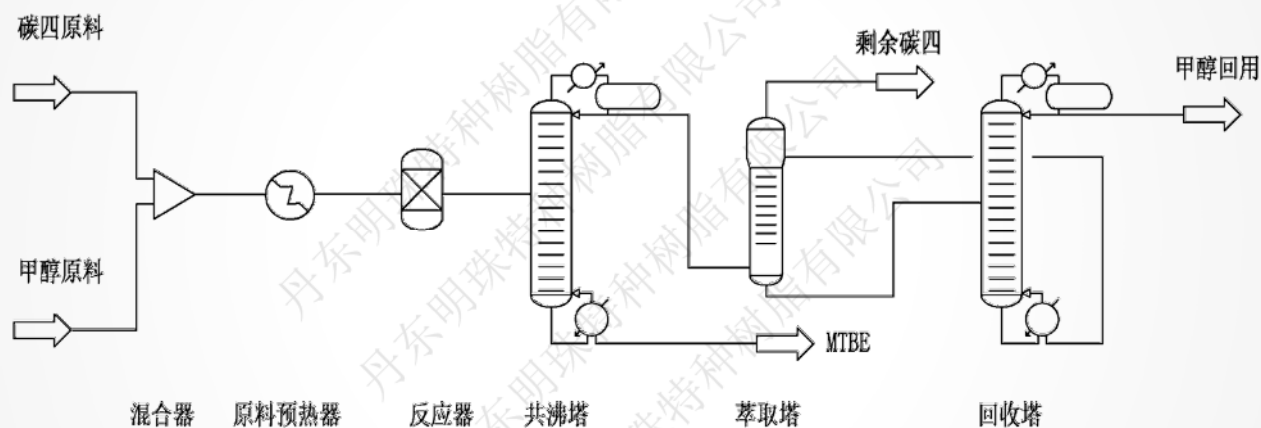
◆ 碳四烯烃叠合技术路线



◆ 碳四烯烃叠合技术改造



■ MTBE装置



- 1、多为炼厂配套装置；
- 2、剩余碳四可以去烷基化装置；
- 3、叠合油去汽油调和（根据需要进行加氢）
- 4、装置改造主要是反应器部分，相对投资较少；

04

碳四烯烃叠合

催化剂研发



◆ 催化剂研发



■ 叠合反应条件不同，产物各组分的比例差别较大，因此我们对叠合催化剂进行了大量的筛选，并通过大量的评价试验工作，确定最佳反应条件。

- 抑制剂含量对叠合反应影响
- 温度对叠合反应的影响
- 空速对叠合反应的影响

◆ 催化剂特点



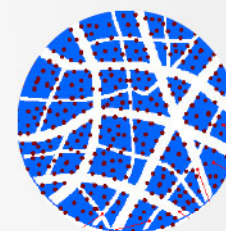
扩散性好
采用复杂的多元制孔技术，
使C8、C12在催化剂内扩
散性更好，提高选择C8性

低温活性
低温活性好，催化剂
在低温状态下，减少
三聚和四聚副反应

高交换量

强度高

稳定好



微观示意图

**叠合
催化剂**

01

02

03

04

05

◆ 催化剂性能指标



催化剂性能指标

项 目	指 标
外观	深灰色或黑褐色不透明球状颗粒
湿真密度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (20°C)	1.18 ~ 1.28
湿视密度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.58 ~ 0.70
粒度 (0.355 ~ 1.25mm) , %	≥ 95
耐磨率, %	≥ 95
最高耐热温度, $^{\circ}\text{C}$	120

05

碳四烯烃叠合

催化剂工业应用





1万吨/年MTBE装置 叠合技术改造项目



中石油华东设计院有限公司



山东齐翔腾达化工有限公司

齐翔腾达



丹东明珠特种树脂有限公司

异丁烯含量10~20%

试验结果:

- ◆ 异丁烯转化率 90%以上
- ◆ C8选择性 $\geq 90\%$, C12选择性 $\leq 10\%$, C16含量 $< 0.05\%$
- ◆ 叠合油烯烃 (C8+C12) 含量在99.5%以上
- ◆ 产品终馏点 205°C 以下, 符合产品要求。

◆ 叠合油产品



叠合油产品指标

序号	组分	指标
1	C ₈ 烯烃, wt%	≥90
2	其它 (C12烯烃), wt%	≤10
3	密度, kg/m ³ (20°C)	~738
4	ASTM D86, °C 初馏点~终馏点	85~203
5	辛烷值 (RON)	102~110



THANKS

丹东明珠特种树脂有限公司