

二异丙醚催化合成的研究进展

李雪玲¹, 刘震², 汪宏星², 张宁¹, 应思斌², 王利军¹

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 浙江新化化工股份有限公司, 杭州建德 311607)

摘要: 二异丙醚 (DIPE) 是重要的原料和溶剂, 广泛用于化工、环保、制药等方面。由于具有高辛烷值和良好的抗冻性能, DIPE 也可用作汽油混合剂。但是, 对于合成 DIPE 的催化剂的研究及其应用工艺的开发仍处于初期阶段。综述了合成 DIPE 的几种催化剂, 主要有无机酸、蒙脱土、离子交换树脂、沸石等, 并介绍了其应用的具体工艺。

关键词: 二异丙醚; 催化剂; 交换树脂; 沸石; 合成工艺

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

Research Progress of Catalytic Synthesis of Diisopropyl Ether

LI Xueling¹, LIU Zhen², WANG Hongxing², ZHANG Ning¹, YING Sibin², WANG Lijun¹

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Zhejiang Xinhua Chemical Co., Ltd., Jiande 311607, Hangzhou, China)

Abstract: Diisopropyl ether (DIPE) is an important raw material and solvent, which is widely used in chemical industry, environmental protection and pharmaceutical industry. Because of its high octane number and good frost resistance, DIPE can also be used as gasoline mixture. However, the research and application of catalysts for the synthesis of DIPE are still in the initial stage. Several catalysts for the synthesis of DIPE are reviewed, including inorganic acid, montmorillonite, ion exchange resin, zeolite, etc., and the specific application process is introduced.

Keywords: diisopropyl ether; catalyst; exchange resin; zeolite; synthesis

0 引言

二异丙醚 (DIPE) 作为重要工业溶剂可以与酒精、氯仿、苯等其他溶剂混合^[1]。由于其不易溶于水, 因此可以用作提取工业原料的萃取剂。利用其高辛烷值和良好的抗冻性能, DIPE 可以用作汽油的添加剂。它不仅能防止汽油中添加铅, 还能防止尾气中含有未烧尽的烯烃, 解决 NO_x 排放和轻质烯烃蒸发带来的问题^[2-6]。DIPE 在环境保护行业中, 可以用于处理天然气厂的废水, 以减少水污染^[7]。由于其广泛的应用范围, DIPE 长期以来一直是国内外研究的热点之一^[8]。

目前, DIPE 主要通过两条途径得到: ① 从丙烯生产异丙醇工艺的副产物中分离出来^[9]; ② 异丙醇脱水法, 丙烯的间接水合法, 丙烯的直接水合法以及醇烯合成法制备^[10]。

合成 DIPE 主要使用的催化剂为硫酸、蒙脱土、交换树脂、沸石等。本文将主要介绍上述催化剂及其应用工艺。

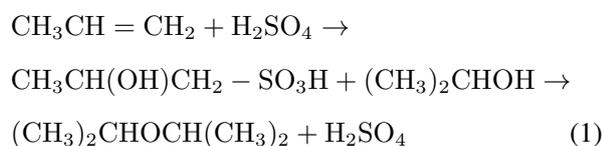
1 硫酸催化剂

固态硫酸可用于醇烯合成法制 DIPE, 原料为丙烯和异丙醇, 这是合成 DIPE 的传统方法^[11-13]。其

收稿日期: 2020-10-20

通信作者: 王利军 (1972-), 男, 河南安阳人, 教授, 博士, 主要研究方向为环境功能材料。E-mail: ljwang@sspu.edu.cn

作用机理如下, 丙烯首先和硫酸反应生成硫酸异丙酯, 生成物再和异丙醇反应生成 DIPE:



硫酸催化剂也可以用于异丙醇脱水生成 DIPE。

以硫酸为催化剂的 DIPE 的生产方法原理简单, 技术成熟, 但硫酸作为强无机酸在实际使用中存在问题: ① 易腐蚀设备。② 产物易溶于硫酸, 使 DIPE 与催化剂难以分离。③ 醚在硫酸中易分解, 催化剂难以重复使用; ④ 催化剂再生期间很有可能发生水污染。由于这些缺陷, 很少直接使用硫酸作为催化剂。

2 蒙脱土催化剂

日本化学家日合淳彦等人在 130~190 °C 温度, 2.0~8.0 MPa 表压和 10~240 min 的接触时间下使用了铝和异丙醇改性的蒙脱土作为催化剂。DIPE 通过异丙醇脱水反应来生产^[14-15], 如表 1 所示^[15]。结

果表明, 使用这种催化剂生产 DIPE 时, 温度对反应的选择性和转化率都会有较大的影响。并且催化剂是一次性的, 因此不能进行连续生产, 只能使用批量生产。

表 1 温度与转化率及选择性关系

Tab. 1 Relationship between temperature and conversion rate and selectivity

	$\theta/^\circ\text{C}$	
	190	130
选择性/%	85	94
转化率/%	40	30

加拿大 GUL 公司开发了将蒙脱土作为催化剂用于醇烯合成的方法^[16]。液态烃类和异丙醇首先通过高压泵被加入到反应器中, 生成物通过分馏塔被分馏后, 未参与反应的异丙醇最后通过泵进行再循环。整个反应过程由于压力存在丙烯始终保持液相。表 2 所示为蒙脱土催化剂制备 DIPE 技术指标^[16]。

表 2 蒙脱土催化剂制备 DIPE 技术指标

Tab. 2 Technical indicators for preparing DIPE with montmorillonite catalyst

$\theta/^\circ\text{C}$	p/MPa	进料醇烯摩尔比	异丙醇单程转化率/%	液体空速/ h^{-1}	选择性/%
175~215	3.5~11.0	1.00~1.02	30~35	5~25	50~70

3 阳离子交换树脂催化剂

离子交换树脂催化法合成 DIPE 是较为常用的方法, 工艺较成熟。常用的树脂类型为大孔强酸性阳离子交换树脂。这种类型的催化剂由苯乙烯和二乙烯基苯经过聚合、磺化和其他步骤制得。因为树脂骨架中的官能团在溶胀状态下具备与无机酸相似的性质, 因此它们能够催化醚反应。

一般情况下, 用于醚制备的树脂是强酸性阳离子交换树脂, 可分为高、低温两种。高温树脂可用于粗制 DIPE, 适用于异丙醇脱水法和丙烯水合法, 原料可为粗异丙醇或水和丙烯, 这种树脂可耐受 150 °C 以上的高温, 有 Amberlyst15(A-15)、Amberlite250 等。低温树脂用于精制 DIPE, 用于醇烯合成法, 原料只能是高纯度的异丙醇和丙烯, 且其最高使用温度只有 120 °C, 包括 D001-

CC、D006 等。目前常用的离子交换树脂具有不耐高温的缺点。随着新型耐高温阳离子交换树脂的不断发展, 这类催化剂的应用范围也会不断扩大。

3.1 阳离子树脂催化剂用于醇烯合成法

阳离子交换树脂主要用于醇烯合成法生产 DIPE。主要影响因素有树脂结构(包括树脂的化学结构、孔分布与孔径等)、原料配比(醇烯进料比)以及反应条件(反应温度、反应压力以及空速等)。将平均孔径为 15 nm 的 Amberlyst16(A-16) 和平均孔径为 28.8 nm 的 A-15 应用于醇烯合成法生产 DIPE, 催化效果如表 3 所示^[17]。

从表 3 可以看出, A-15 对反应的催化作用比 A-16 更好。孔径可能会影响催化效果, 孔径太小不利于反应进行, 这与 DIPE 的分子大小有关。树脂的含水率也对异丙醇和丙烯的转化率及选择性有很大

影响^[18]。表中数据表明低水含量浓度将增加 A-16 的催化活性。当树脂的水含量达到 60% 时, 树脂用

水饱和, 催化剂几乎丧失活性。表 4 为用于合成醇和烯烃的不同树脂的催化剂。

表 3 树脂催化法合成 DIPE 的运行实例
Tab. 3 Operation example of synthesis of DIPE by resin catalysis

序号	树脂类型	水的体积浓度/%	醇烯摩尔比	空速/h ⁻¹	反应温度/°C	反应压力/MPa	丙烯转化率/%	DIPE 选择性/%
1	A-16	1.3	1	1	80	7	25.4	97.2
2	A-16	1.0	1	1	120	7	50.7	92.8
3	A-16	1.3	2	1	120	7	82.2	98.7
4	A-16	1.3	2	1	120	7	51.2	91.2
5	A-15	< 1.5	1	1	80	7	8.8	100
6	A-15	< 1.5	2	1	12	4	5.3	99.1
7	A-16	60	2	1	90	7	0	0

表 4 树脂催化剂应用实例
Tab. 4 Application examples of resin catalyst

树脂类型	烯醇比	LHSV (连续式)/h ⁻¹ , 反应时间 (间歇式)/h	操作温度/°C	操作压力/MPa	反应效果
A-16	2	1 h ⁻¹	120	70	产率 81.1%
A-15	1	1.27 h ⁻¹	130	4	约以丙烯计转化率 35% ^(a)
大孔阳离子交换树脂	0.5~3.0	0.2~3.0 h ⁻¹	70~140	1.0~3.0	收率 34.92% ^(b)
A-15	—	1 h	100	—	转化率 >25%
A-15	2	2 h	20	—	产率 28%

注: (a) 液相中 DIPE 的质量比为 50% 以上; (b) 稳定运行 2 000 h, 树脂活性无明显降低。

对于给定的催化剂和反应器, 丙烯与异丙醇的摩尔比优选为 0.5~3.0。如果丙烯含量太高, 则会形成低聚物。测试结果表明, 随着液体时空速 (LHSV) 的增加, DIPE 的产率降低, 但是非常低的 LHSV 不仅影响效率, 而且对产率的提高没有作用。LHSV 通常为 0.2~3 h⁻¹。尽管该反应为放热反应^[19], 但提高温度也可以提高丙烯的转化率。原因在于 150 °C 以下此反应仍处于动力学控制阶段, 此时升高温度可以促进反应速率的增加。DIPE 的产率随反应压

力的增大开始增大, 然后在某一点稳定, 这一点被选为最佳的操作压力。

刘妍^[20] 使用 DNW 树脂在以下最佳工艺条件下合成 DIPE: 温度为 130 °C, 压力为 4.0 MPa, 空速 1 h⁻¹ 和醇烯摩尔比 1:2。反应得到 DIPE 的产率达到 60%, 同时异丙醇的转化率稳定在 35%, 丙烯的转化率稳定在 13%, 都得到了提高, 催化剂寿命也满足要求。合成过程如图 1 所示^[20]。

NIPPON 公司所用的催化剂为离子交换树脂,

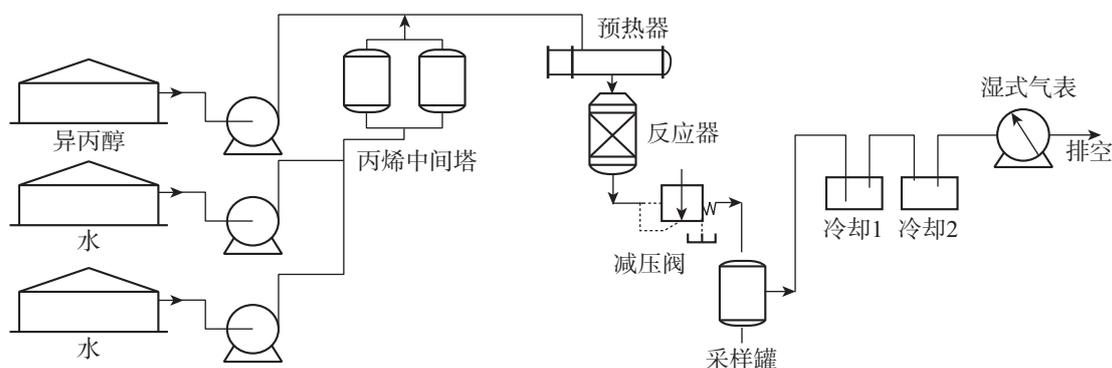


图 1 合成 DIPE 工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of synthesis of DIPE

在液相条件下, 将进料的丙烯和异丙醇混合, 使丙烯和异丙醇循环, 并通过 100~200 °C 的热交换器进入反应器。用过量的碱中和产物后, 将余下的产物蒸发并蒸馏, 然后将醇醚共沸物送入树脂塔, 塔顶分离出水, 在塔底得到 DIPE。在该方法中, 异丙醇的单程转化效率为 50%~65%, DIPE 占产物质量的 20%~35%。

3.2 阳离子树脂催化剂用于丙烯水合法

树脂催化剂曾被用来生产异丙醇, 调节树脂结构可以提高 DIPE 的选择性, 改变树脂的水含量可以同时调节丙烯的转化率和 DIPE 的选择性。同时, 增加工作压力并降低水烯比可以增加 DIPE 的选择性。因此, 树脂催化剂也可用于合成 DIPE。

DIPE 的丙烯水合制备法具有良好的发展前景。与醇烯合成法相比, 同等规模的设备及技术投资相差不多, 但丙烯水合法原料成本小, 有显著的优势。

文献 [21-22] 中将阳离子交换树脂催化剂分别应用于水合-加成两步来合成 DIPE。预反应器内, 丙烯与水首先混合, 然后进入反应器在沸石催化剂或高温树脂催化剂的催化下开始反应。再对异丙醇和 DIPE 的混合生成物进行分离, 将 DIPE 送入精馏塔, 异丙醇再循环到反应器中, 最终脱水得到 DIPE, 如图 2 所示 [22]。该工艺流程简单, 并结合精馏新工艺, 较为先进。

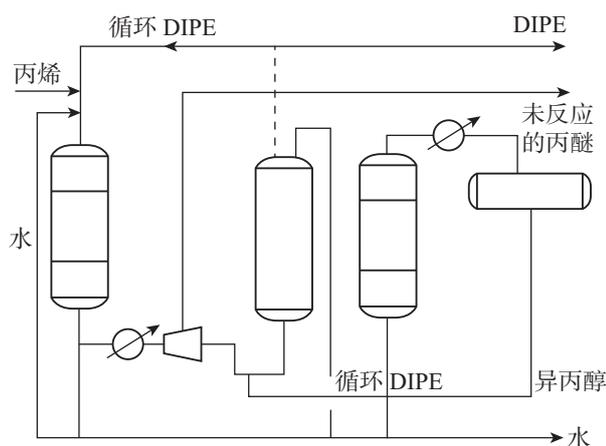


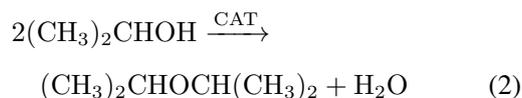
图 2 反应精馏法合成 DIPE 流程图

Fig. 2 Flow chart for the synthesis of DIPE by reactive distillation

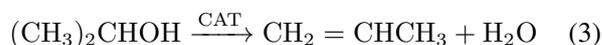
3.3 阳离子树脂催化剂用于异丙醇脱水法

异丙醇在强酸性阳离子交换树脂的作用下生成 DIPE 同时副产丙烯:

主反应:



副反应:



杨扬等 [23] 在常压下使用异丙醇作为原料在固定床反应器中制备 DIPE, 催化剂为大孔阳离子交换树脂。结果表明, 当温度为 120 °C, 反应器床层高径比为 8.8:1, 空速为 3.6 h⁻¹, 达到最高反应效率。此时异丙醇的转化率和 DIPE 的单程收率分别为 42% 和 13.2%。文献 [24] 中也报道了在离子交换树脂 (如 Amberst、Dower) 的催化下连续生产 DIPE 的情况。

4 沸石催化剂

均匀的微孔结构使沸石材料成为具有选择性的分子筛。沸石结构中的电荷平衡离子也使其具有离子交换和催化性能, 还具有良好的耐温性能和长的使用寿命。沸石催化剂的类型很多 (如 β 沸石、*L* 分子筛、ZSM-型分子筛、丝光沸石系列、*Y* 分子筛等)。尤其 β 沸石特有的拓扑结构, 使其具有非常强的热稳定性和耐酸性, 并且孔径适宜, 是目前最适用于丙烯水合和醚化的催化剂。

沸石分子筛催化合成 DIPE 时, 其催化活性受多种条件影响。不仅受分子筛本身的性质 (分子筛的类型、孔径的结构与大小、表面的强酸中心和酸强度分布等) 的影响, 其预处理 (焙烧温度、金属改性等) 和操作条件 (反应温度、反应压力、原料比、时空速率等) 都对其催化活性有影响。

使用沸石催化剂, 通常以丙烯和水为原料, 在正常条件下主要产物为异丙醇, 下一步反应可制取 DIPE。不同的沸石分子筛在水合反应中表现出不同的性能。研究表明, 丙烯水合和烯醇合成反应都需要使用中型或大型多孔沸石, 其中 β 沸石更为有效 [25]。

Sorensen 等 [26] 将固定床反应器分为两层, 在反应器的顶部和底部装有不同类型的催化剂。烯烃水合反应主要在反应器的上层进行, 所用的催化剂包括: ZSM-5、ZSM-11、ZSM-35 和其他沸石。来自上层反应的产物醇进入下部催化床, 并与烯烃进行醚化反应以形成醚。在下部催化剂层中使用的沸石包

括: X-, L-, Y-, ZSM-3 和其他沸石。分离后的含水产物从反应器的顶部返回到反应器中。

Bell 等^[27] 探究了 β 沸石催化下丙烯水合反应的最佳工艺条件, 并与树脂催化剂的催化条件进行了对比。如表 5 所示^[27], β 沸石的催化性能明显优于树脂催化剂, 具有更高的催化效率。

表 5 β 沸石的反应结果与树脂催化剂的对比

Tab. 5 Comparison of reaction effect of β zeolite and resin catalyst

	β 沸石	Amberlite 250	A-15
反应条件			
$\theta/^\circ\text{C}$	151	151	149
p/MPa	6.8	8.4	6.8
水烯摩尔比	10	14	6.8
反应结果			
丙烯转化率/%	50	46	37
时空收率/ $[\text{g}\cdot(\text{L}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}]$			
异丙醇	190	110	106
DIPE	20	4	2
总收率	208	113	108

王延吉等^[28] 研究了 4 种不同沸石催化剂的催化活性, 得到了以下活性顺序: $\text{HY} < \text{HZSM-5} < \text{HM} < \text{H}\beta$, 并认为是 $\text{H}\beta$ 沸石的较大孔径起了决定性作用。王延吉等^[29] 又研究了焙烧温度和黏结剂对 β 沸石催化醇烯法合成 DIPE 的催化性能的影响。结果表明, 适宜的焙烧温度对 β 沸石催化性能有一定促进作用; 并且黏结剂 Al_2O_3 加入也有利于提高丙烯转化率。原因在于黏结剂对沸石表面酸中心的影响, 沸石表面存在两种酸中心 Lewis(L) 与 Brønsted(B), 其中 L 酸可以促进丙烯醚化, 而 B 酸可以促进异丙醇脱水。黏结剂的加入可以提高沸石表面上 L 酸中心的比例, 因此丙烯转化率得以提高。同时加入黏结剂 Al_2O_3 也抑制了 β 沸石因高温焙烧带来的晶胞收缩问题。

Marler 等^[30] 探究了黏结剂对分子筛性能的影响, 以 β 沸石为催化剂催化丙烯水合反应, 并制备了一系列具有不同配体的 β 沸石催化剂。选择 IVA 或 IVB 族的金属氧化物作为黏结剂制备催化剂。他们认为黏合剂在反应过程中也起一定作用, 沸石催化剂的催化活性和选择性都会受黏结剂影响。表 6 为 β 沸石采用 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 黏结剂进行黏合后的反应结果^[30]。

表 6 采用不同黏合剂的 β -沸石反应结果

Tab. 6 Reaction results of β -zeolite with different binders

	$\text{Al}_2\text{O}_3/$ β -沸石	$\text{TiO}_2/$ β -沸石	$\text{ZrO}_2/$ β -沸石
水烯摩尔比	0.5	0.5	0.5
丙烯转化率/%	44.9	69.0	65.7
水转化率/%	53.7	78.4	75.3
异丙醇选择性/%	39.7	37.0	34.2
DIPE 选择性/%	57.3	58.9	61.5

由表 6 可知, 用 TiO_2 和 ZrO_2 黏结的 β 沸石的丙烯转化率非常高。而且, 相较而言 DIPE 的选择性也较高。

刘金龙等^[31] 讨论了催化剂的表面酸性对丙烯水合及醚化过程的影响, 认为高活性和高异丙醚选择性催化剂的关键是具有适宜的 B 酸/L 酸比例。

4.1 沸石催化剂用于异丙醇脱水法

沸石催化剂可作用于催化醇类的分子间脱水反应。在 $75\sim 175^\circ\text{C}$ 、 $0.1\sim 7\text{ MPa}$ 下烯烃副产物被连续分离以提高醚的选择性。醚与烯烃的质量比为 0.37。用 H_2SO_4 处理过的蒙脱土 ($\text{pH} < 4$) 也可以用作异丙醇液相脱水的催化剂。过程为连续操作, 温度为 $175\sim 215^\circ\text{C}$ 。

浙江新化化工用异丙醇脱水法生成 DIPE, 以改性的分子筛作为催化剂, 控制反应条件为温度 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 、压力 $0.3\sim 1.5\text{ MPa}$ 、异丙醇液相空速 $0.4\sim 1.6\text{ h}^{-1}$ ^[32]。该方法催化剂成本低且容易重复利用, 流程简单且耗能低, 并且副产少易于分离。

5 其他催化剂

DIPE 也可以用金属或金属氧化物作为催化剂制备。例如, 文献 [33] 中使用含钒化合物作为催化剂, 催化醇烯合成反应。在温度 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 及压力 $0\sim 10\text{ MPa}$ 的条件下来制备合成多种醚。

杂多酸也可用于催化异丙醚的合成。文献 [34] 中使用杂多钨酸或杂多钼酸或其盐 (例如钨酸硅) 作为催化剂, 其收率可达到 36%。

6 结 论

几种催化剂中, 催化效果较好的为离子交换树脂催化剂和沸石催化剂, 第 1 种对醇烯合成法具有更高的活性, 第 2 种对丙烯水合的方法具有更高的

活性。但是, 由于目前对沸石催化剂的研究还不够深入, 催化剂的使用寿命的问题还没有被真正解决。

就目前来看, 具有较大的开发应用价值的 DIPE 生产方法为醇烯合成法和丙烯直接水合法, 二者的原料成本较低, 而且比较符合国内市场情况。异丙醇和丙烯合成法更适用于生产高纯度的 DIPE, 但工艺相对较复杂。丙烯水合法相较于醇烯合成法原料成本更低, 更加适应市场, 应大力开发适合于丙烯水合法的催化剂和技术工艺。且在制备催化剂过程中, 应综合考虑水合、醚化和脱水三类反应。

参考文献:

- [1] WALLINGTON T J, ANDINO J M, POTTS A R, et al. Atmospheric chemistry of automotive fuel additives: Diisopropyl ether [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(1): 98-104.
- [2] 钱龙瑞. 丙烯一步催化水合联产异丙醇和二异丙醚 [J]. *精细石油化工*, 1994(1): 7-12.
- [3] 王延吉, 唐靖, 李赫. 丙烯水合制备异丙醇/异丙醚沸石催化剂 [J]. *石油化工*, 1995, 24(7): 507-511.
- [4] DHAMODARAN G, ESAKKIMUTHU G S. Experimental measurement of physico-chemical properties of oxygenate (DIPE) blended gasoline [J]. *Measurement*, 2019, 134: 280-285.
- [5] 周小明. 含环境友好汽油添加剂: 二异丙醚的模拟汽油组分液液相平衡研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [6] 刘悦, 田炳龙. 浅谈国内汽车燃油添加剂的研究进展 [J]. *河北企业*, 2014(11): 87-88.
- [7] 盖恒军, 江燕斌, 钱宇, 等. 煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析 [J]. *化学工程*, 2007, 35(8): 57-60.
- [8] 石宝明, 白素萍. 异丙醚生产工艺进展 [J]. *石油化工动态*, 1997, 5(6): 47-51.
- [9] 张瑞华, 滕文彬, 杜桂强, 等. 异丙醇装置副产二异丙醚提纯新工艺研究 [J]. *山东化工*, 2014, 43(10): 23-25.
- [10] 叶蔓莉. 合成异丙醚研究进展 [J]. *科技视界*, 2015(30): 91.
- [11] 王春梅, 吴振国, 苏杰. 丙烯制二异丙醚工艺技术 [J]. *精细石油化工进展*, 2001, 2(8): 47-49.
- [12] 邢其毅. 基础有机化学 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [13] 丁长胜. 醇烯法合成异丙醚的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [14] HANBERII J U. Method of producing diisopropyl ether: JPS52148008A [P]. 1977-12-08.
- [15] HIAI A T, ONO Y, KATO HI, et al. Preparation of isopropyl ether: JPH0341042A [P]. 1991-02-21.
- [16] Marker T L. Two-stage process for producing diisopropyl ether using hydration: US5399788A [P]. 1995-03-21.
- [17] 冯文国, 陈金龙, 陈群. 催化合成异丙醚的研究进展 [J]. *石油化工*, 1998(9): 695-699.
- [18] YOKOMIZO A. Production of diisopropyl ether: JPH08176046A [P]. 1996-07-09.
- [19] 杨桂香, 陆贵根, 张玉东, 等. 异丙醇和丙烯合成异丙醚 [J]. *石油化工*, 1996, 25(2): 77-79.
- [20] 刘妍. 以 DNW 高温树脂为催化剂合成异丙醚 [D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [21] 单希林, 宁书贵, 胡云峰, 等. 丙烯水合制备二异丙基醚催化剂 [J]. *大庆石油学院学报*, 1997, 21(2): 43-46.
- [22] MARKER T, FUNK G, BARGER P, et al. Two-stage process for producing diisopropyl ether using catalytic distillation: US5504258A [P]. 1996-04-02.
- [23] 杨扬, 尹芳华, 陈金龙, 等. DOO6 树脂催化合成异丙醚 [J]. *石油化工*, 1998, 27(12): 873-876.
- [24] TAKEZONO T, OKAZAWA M. Process for removing unwanted acid substances from reaction production products: DE2707765A1 [P]. 1977-0908.
- [25] 王国良, 刘金龙, 秦如意, 等. 改性对 β 沸石表面酸性及丙烯水合醚化反应性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(4): 353-357.
- [26] SORENSEN C, VARGHESE P. Olefin hydration and etherification process employing serially staged olefin introduction: US4886918A [P]. 1989-12-12.
- [27] BELL W K, HAAG W O, HUANG T J, et al. Process for the catalytic hydration of olefins: EP0323268A2 [P]. 1989-07-05.
- [28] 王延吉, 唐靖, 李赫. 酸性沸石催化剂上丙烯与异丙醇合成异丙醚的研究 [J]. *石油化工*, 1996(3): 148-152.
- [29] 王延吉, 唐靖, 李赫. β 沸石在丙烯醚化反应中的催化性能 [J]. *分子催化*, 1996, 10(1): 6-12.
- [30] MARLER D O, SORENSEN C M, VARGHESE P. Process for the conversion of olefins to alcohols and/or ethers: WO9008120A1 [P]. 1990-07-26.
- [31] 刘金龙, 王国良, 沙颖逊, 等. β 沸石催化剂上丙烯水合醚化反应的原位红外光谱研究 [J]. *催化学报*, 2002, 23(2): 105-108.
- [32] 王卫明, 兰昭洪, 周利, 等. 二异丙醚的生产方法: CN102924241A [P]. 2013-02-13.
- [33] MASSIE S. Production of ethers: US3825603A [P]. 1974-07-23.
- [34] TOUDOU M, TANI M, IZUMI Y. Preparation of ethers: JPS5414908A [P]. 1979-02-03.