

丁二烯调聚经甲辛醚制 1 - 辛烯

王 华¹, 张今令¹, 孙承林¹, 刘中民¹, 宛海顺², 郝庆新²

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国石油天然气股份有限公司 抚顺分公司, 辽宁 抚顺 113001)

[摘要] 丁二烯与甲醇经调聚反应生成 2,7 - 辛二烯甲醚, 加氢精制后得到的甲辛醚在 γ - Al_2O_3 催化剂作用下裂解生成 1 - 辛烯。在一定的调聚反应条件下, 2,7 - 辛二烯甲醚的精馏收率不小于 88% (纯度不小于 99%)。以 Pd/C 为加氢催化剂, 2,7 - 辛二烯甲醚转化率及甲辛醚选择性均达 100%。采用 γ - Al_2O_3 对甲辛醚裂解制 1 - 辛烯的过程进行考察, 结果表明, 催化剂的催化性能除与酸强度有关外, 与其结构有密切关系, 具有较大的孔径和比表面积的 γ - Al_2O_3 催化剂是甲辛醚催化裂解的较佳催化剂, 高的催化选择性需要较弱的酸中心和较大的孔径。在甲辛醚进料空速 $1 \sim 3 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度 $280 \sim 330$ 的条件下, 甲辛醚单程转化率 94% ~ 96%, 1 - 辛烯选择性 87% 左右, 单程收率 83%。

[关键词] 丁二烯; 甲辛醚; 1 - 辛烯; 裂解; γ - Al_2O_3

[文章编号] 1000 - 8144(2003)03 - 0200 - 05

[中图分类号] TQ 221.217

[文献标识码] A

1 - 辛烯是生产高品质聚乙烯的重要共聚单体, 其工业生产方法有蜡裂解法及乙烯齐聚法两大类^[1]。从工艺过程来看, 蜡裂解法工艺简单、成熟、不用催化剂、运行容易, 是 20 世纪 70 年代初世界上生产 α -烯烃的主要方法, 并有大规模生产装置。目前, 该工艺仍然是我国生产 α -烯烃的主要生产方法。但蜡裂解得到的低碳 α -烯烃是奇数和偶数烯烃的混合物, 并含有一定量的双烯烃, 因此很难分离出共聚用的高纯度 α -烯烃单体。乙烯齐聚法所得产品均为偶数 α -烯烃, 各碳数间的沸点相差较大, 因此容易分离成高纯度的单体。但乙烯齐聚法 α -烯烃碳数呈现一定分布, C_8 组分质量分数只有 10% ~ 20%, 该法乙烯消耗大。1992 年, Dow 公司开发了经甲辛醚催化裂解制 1 - 辛烯的新路线^[2]。在该过程中, 甲辛醚是重要的中间体。甲辛醚的合成方法很多^[3~6], 但现有方法成本很高, 不适用于催化裂解制备 1 - 辛烯的工艺过程。

本研究通过丁二烯调聚、催化加氢两步反应制备出高纯度甲辛醚, 以 γ - Al_2O_3 为催化剂对甲辛醚裂解工艺条件进行优化, 并进行 100 ml 催化剂单管放大实验。结果表明, 在反应温度 300 下, 甲辛醚单程转化率及 1 - 辛烯选择性均高于文献^[2] (反应温度 330) 的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

1,3 - 丁二烯, 抚顺乙烯化工厂, 纯度不小于 99.8%; 乙酰丙酮钯 ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), 按文献^[7]方法自

制; 三苯基膦 (Ph_3P) 和甲醇钠为分析纯试剂; 甲醇为工业品, 使用前经 3A 分子筛干燥; Pd/C 催化剂、Ni/硅藻土催化剂由大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室提供; γ - Al_2O_3 经筛条、干燥、550 焙烧制成催化剂 (根据其产地分别标记为 Al_2O_3 -1、 Al_2O_3 -2、 Al_2O_3 -3), SiO_2 负载 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 经 550 焙烧制成催化剂 2%Al/ SiO_2 、5%Al/ SiO_2 。其它试剂均为市售分析纯。

1.2 催化剂评价及表征

催化剂的活性评价采用微型固定床反应器。反应器尺寸 $\phi 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, 催化剂装填量 3 ml, 粒度 20 ~ 40 目。催化剂在 550 N_2 气氛中活化 2 h, 降至反应温度后通入原料, 反应压力为常压, 反应器出口设有气液分离器。液相产品用 Agilent 公司 GC6890 - 5973N 色谱 - 质谱联用仪进行定性分析, 并用气相色谱定量, 采用 SE - 30 柱, 氮气作载气。

X 射线衍射 (XRD) 表征用日本理学 Dmax - RB12 型 X 射线衍射仪; 催化剂的硅铝比由 Philips 公司 Magix601 型 X 荧光光谱仪测定; 氮程序升温脱附 (NH_3 - TPD) 测试在美国 Micromeritics 公司 Autochem 2910 化学吸附仪上进行; 比表面积、孔径及孔体积由美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 物理吸附仪测试。催化剂主要物化指标见表 1。

[收稿日期] 2002 - 08 - 01; **[修改稿日期]** 2002 - 10 - 28。

[作者简介] 王华 (1973 -), 男, 吉林省农安县人, 博士生, 副研究员, 电话 0411 - 4379149, 电邮 whua @dicp.ac.cn。

表 1 催化剂的主要物化指标

Table 1 The main physical - chemical properties of catalysts

	Al ₂ O ₃ - 1	Al ₂ O ₃ - 2	Al ₂ O ₃ - 3	2 %Al/ SiO ₂	5 %Al/ SiO ₂
BET surface area/ m ² · g ⁻¹	215.7	166.3	232.7	508.0	416.0
Pore volume/ cm ³ · g ⁻¹	0.719	0.261	0.395	0.634	0.573
Average pore diameter/ nm	13.34	6.28	6.78	4.99	5.51
NH ₃ - TPD method test					
Peak temperature/	160.0	175.1	182.7	177.4	178.6
Peak area	0.316	0.283	0.338	0.167	0.205

1.3 2,7-辛二烯甲醚的制备

将一定量的甲醇、促进剂(甲醇钠)及催化剂加入高压釜中,氮气置换后泵入高压液化的丁二烯(BDE),升至指定温度进行反应。反应结束后,冷却至室温,取出物料,在常压下蒸出甲醇,减压精馏,截取 9.6 kPa 下 98 ~ 100 的 2,7-辛二烯甲醚(MODE)馏分(纯度 99%以上)。

1.4 MODE 加氢反应

将一定量 MODE 和加氢催化剂加入高压釜中,密封。用 1.0 MPa 氢气置换 3 次,充入 1.5 MPa 氢

气后关闭氢气阀,升温至指定温度进行反应,待压力降至 0.1 MPa 时再通入氢气,反复操作,直至氢气通入后压力不再降低为止。

2 结果与讨论

2.1 促进剂对调聚反应的影响

在反应温度 80 °C、 $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{Ph}_3\text{P})/n(\text{Pd}(\text{acac})_2)/n(\text{BDE}) = 2.77/2.84 \times 10^{-5}/1.42 \times 10^{-5}/1$ 的条件下,对促进剂甲醇钠的作用进行考察。反应 3.5 h 的结果见表 2。

表 2 促进剂对 MODE 收率的影响

Table 2 Effect of catalyst promoter on yield of MODE

CH ₃ ONa/BDE mole ratio/ 10 ⁻⁴	0	1.40	2.73	4.25	5.62	8.35
Yield of MODE/ %	16.2	53.3	65.4	76.3	82.1	81.9

从表 2 可以看出,促进剂的存在对反应至关重要。没有促进剂,反应进行得很缓慢,3.5 h 后仍有大量未反应的丁二烯;而有促进剂参与反应时,在一定范围内其用量的增加会使产物收率有很大提高,

其加入量与丁二烯的摩尔比以 5.62×10^{-4} 为宜。

2.2 丁二烯调聚反应实验条件的优化

固定丁二烯(1 mol)和甲醇钠(5.62×10^{-4} mol)的用量,对实验条件进行优化设计。表 3 是正交实

表 3 正交实验设计

Table 3 Design of orthogonal test

$n(\text{CH}_3\text{OH})/$ mol	$n(\text{Pd}(\text{acac})_2)/$ mmol	$n(\text{Ph}_3\text{P})/$ mmol	Time/ h	Temperature/ °C	Conversion of BDE/ %	Yield of MODE/ %
1.40	0.0199	0.0398	3.5	80	75.0	66.4
2.77	0.0313	0.0626	3.0	88	99.7	88.8
0.96	0.0427	0.0854	2.5	96	90.4	79.8
2.32	0.0142	0.0284	2.0	104	81.3	71.9
0.50	0.0256	0.0512	1.5	112	52.4	46.1
1.87	0.0370	0.0740	1.0	120	84.1	74.0

验设计及反应结果。

由表 3 可以看出,在甲醇用量 2.77 mol 时,丁二烯的转化率已接近 100%,MODE 的收率达到最大值,继续增加甲醇的用量,只会增加后处理时的溶剂量。另一方面,在确定正交实验各参数的取值范围的实验中已证实,在一定范围内进一步增加甲醇用量不会提高反应选择性。

用均匀设计软件处理表 3 数据,得出实验条件

的优化值:丁二烯 1 mol、甲醇 2.77 mol、Pd(acac)₂ 4.27×10^{-5} mol、Ph₃P 8.54×10^{-5} mol、CH₃ONa 5.62×10^{-4} mol、反应时间 1 h、反应温度 80 °C。在优化条件下进行反应可使丁二烯转化率达 92.5%,MODE 选择性 89.1%(收率 82.4%)。从优化后的反应条件和实验结果可以看出,优化的最佳反应温度是正交设计的最低温度(80 °C),对反应温度的考察范围可能不包括最佳反应温度。因此对温度的影

响需进一步考察。在反应温度 60 的条件下,反应 4 h 后,丁二烯转化率只有 87 % 左右,说明反应温度过低。在对反应条件进一步优化时,选取反应温度为 70 ,为尽可能消除操作误差的影响,反应在 2 L

高压釜中进行,结果见表 4。表 4 中 OTE 代表辛三烯,VCHE 代表 4 - 乙烯基环己烯,3 - MODE 代表 3 - 甲氧基 - 1,7 - 辛二烯,产物分布为色谱归一化分析结果。由表 4 可以看出,在从室温升温到 70

表 4 反应时间对调聚反应的影响
Table 4 Effect of reaction time on telomerization reaction

Reaction time/h	Product mass distribution/ %					
	Methanol	Others	OTE	VCHE	3 - MODE	MODE
0.0	76.1	0.7	1.7	0.9	3.7	16.9
0.5	44.7	0.8	3.2	2.2	5.0	44.1
1.0	34.9	2.7	4.3	2.4	6.0	49.7
1.5	27.0	4.4	5.0	2.7	7.4	53.5
2.0	27.2	4.2	5.1	2.5	7.4	53.6
2.5	26.9	4.4	5.2	3.0	7.6	52.9
3.0	27.1	4.6	5.0	2.7	7.2	53.4

的过程中(大约需 40 min),主副反应都已经发生;在反应进行 1.5 h 时,产物分布中 MODE 生成量达到极大值;继续延长反应时间,主副产物的生成量没有明显变化,说明体系中物料已达到平衡。经过进一步的优化,确定调聚反应的最佳反应条件: $n(\text{Ph}_3\text{P})/n(\text{Pd}(\text{acac})_2)/n(\text{CH}_3\text{ONa})/n(\text{BDE})/n(\text{CH}_3\text{OH}) = 8.54 \times 10^{-5}/4.27 \times 10^{-5}/5.62 \times 10^{-4}/1/2.77$,反应温度 70 ,反应 1.5 h 后,2,7 - 辛二烯甲醚的精馏收率不小于 88 % (纯度不小于 99 %)。

2.3 2,7 - 辛二烯甲醚加氢反应

在催化剂与 MODE 质量比 1/500、压力 0.1 ~ 1.5 MPa 的条件下,对不同催化剂作用下 MODE 的加氢反应进行考察。实验结果见表 5。其中 MOOA 代表甲辛醚。从表 5 可以看出,Ni/硅藻土催化剂所需加氢温度较高,反应时间较长,在一定条件下,可以加氢完全,出于成本方面的考虑,Ni/硅藻土是较好的工业加氢催化剂。Pd/C 催化剂加氢速率很快,在较低温度就可加氢完全。由于加氢为强放热过程,在釜式反应器加氢过程中,如何控制反应温度,

把反应热及时从反应体系中移去是加氢反应步骤的技术关键。Pd/C 催化剂可重复使用 3 ~ 4 次,催化剂失活后可回收金属钯。加氢后的物料经色谱分析表明,反应的转化率及选择性均达到 100 %,可直接用于下一步裂解反应。

表 5 MODE 加氢实验
Table 5 MODE hydrogenation on different catalysts

Catalyst	Temperature/	Reaction time/h	Yield of MOOA/ %
2.0 %Ni/ Diatomite	160	3	84
2.0 %Ni/ Diatomite	160	5	100
0.8 %Pd/ C	100	1	100
5.0 %Pd/ C	100	1	100

2.4 甲辛醚裂解反应

2.4.1 不同催化剂的催化性能

在反应温度 260 、WHSV = 1 h⁻¹ 的条件下对不同催化剂的催化性能进行考察。表 6 为反应进行 2 h 的结果。

由表 1 及表 6 可以看出, - Al₂O₃ 的制备工艺不同,其催化性能有很大差别:Al₂O₃ - 1 由于具有大的孔径和孔体积而表现出优越的催化活性,

表 6 不同催化剂对甲辛醚裂解反应的催化性能
Table 6 Catalytic performance of different catalysts for MOOA cracking

Catalyst	Conversion of MOOA/ %	Product mass distribution/ %				
		1 - Octene	2 - Octene	3 - Octene	4 - Octene	Others
Al ₂ O ₃ - 1	84.8	82.0	11.3	3.2	0.1	3.4
Al ₂ O ₃ - 2	26.3	47.2	3.6	7.4	0.3	41.5
Al ₂ O ₃ - 3	27.4	34.2	1.9	5.8	0.2	57.9
2 %Al/ SiO ₂	80.8	1.9	29.5	39.2	13.1	16.3
5 %Al/ SiO ₂	98.3	1.8	27.9	37.6	13.1	19.6

Al₂O₃ - 3 虽然比表面积比 Al₂O₃ - 1 还大,但由于其孔径和孔体积较小,不利于分子扩散,因此其催化活性较低。在 3 种 - Al₂O₃ 的酸强度和酸量比较中, Al₂O₃ - 3 的酸性最强,酸量也最大,但由于其相对较小的孔径使其表现出较差的催化活性。可见,催化剂活性不仅与其酸性有关,而且与催化剂的结构有很大关系,较大的孔径和孔体积是甲辛醚裂解催化剂高活性的基础。在 3 种 - Al₂O₃ 中 Al₂O₃ - 1 的酸性最弱,其催化选择性也最好;虽然 Al₂O₃ - 2 和 Al₂O₃ - 3 的酸强度也不是很强,但其催化选择性很差,这一方面是由于相对较强的酸中心降低了 1-辛烯的选择性,另一方面由于 Al₂O₃ - 2、Al₂O₃ - 3 孔径较小,甲辛醚在孔道内的扩散受到更多的限制,有可能使反应在催化剂外表面进行,造成反应选择性降低。由此可见,反应选择性与催化剂酸分布及孔道结构密切相关。

比较两种载铝硅胶催化剂,其酸强度大致相当(NH₃ - TPD 脱附峰顶温度分别为 177.4 和 178.6);酸量随铝含量升高而增加,催化活性增大,但选择性没有明显变化。

2.4.2 反应温度的影响

在 WHSV = 1 h⁻¹ 的条件下考察温度对甲辛醚催化裂解反应的影响。表 7 为不同温度下反应 2 h

表 7 Al₂O₃ - 1 催化剂上反应温度对甲辛醚裂解反应的影响

Table 7 Effect of reaction temperature on MOOA cracking over Al₂O₃ - 1 catalyst

Reaction temperature/	Conversion of MOOA/ %	Selectivity to octenes/ %	Selectivity to 1 - octene/ %
240	68.6	70.1	58.2
260	84.8	80.0	67.4
280	90.6	85.2	77.3
300	93.7	91.0	86.8
320	95.0	88.5	85.7

表 9 甲辛醚裂解放大实验

Table 9 Pilot plant of MOOA cracking

Reaction time/ h	Temperature/	WHSV/ h ⁻¹	Conversion of MOOA/ %	Selectivity to octenes/ %	Selectivity to 1 - octene/ %
3	250	0.7	85.6	91.8	76.8
10	270	0.7	87.2	89.2	73.6
24	290	0.7	94.3	86.5	75.1
27	300	0.7	96.8	90.5	84.7
40	300	0.7	96.8	91.3	86.3
75	300	1.0	95.3	93.0	88.0
80	300	1.0	94.8	94.8	89.9
95	300	1.0	95.7	95.0	90.7
104	310	1.0	95.3	94.7	89.6
120	320	1.0	97.1	89.2	83.5

的结果。从表 7 可看出,随着反应温度的升高,甲辛醚转化率增大,辛烯及 1-辛烯的选择性都随之升高;反应温度超过 300 后,甲辛醚转化更趋完全,但辛烯及 1-辛烯选择性则有所下降。这可能是由于在较高温下,1-辛烯端基双键向分子内迁移生成辛烯异构体,从而降低了 1-辛烯的选择性;同时,辛烯异构体间聚合等副反应的发生降低了辛烯的选择性。

2.4.3 放大实验

以 Al₂O₃ - 1 (φ 2 mm × (3 ~ 4) mm) 为催化剂,反应温度 300,在催化剂装填量 100 ml 的单管反应器 (φ 60 mm × 8 mm × 900 mm) 上考察空速对甲辛醚催化裂解反应的影响。反应 2 h 的结果见表 8。从表 8 可以看出,甲辛醚转化率随空速增大而减小,辛烯与 1-辛烯选择性则没有明显变化。说明在反应温度一定的情况下,辛烯的各种异构体间存在热力学平衡。

与小试结果进行比较可以发现,放大实验反应的催化活性及选择性均好于小试结果。这可能是由于在放大实验中,进料稳定性及传热均匀性都优于小试实验操作的缘故。

表 8 进料空速对甲辛醚裂解反应的影响

Table 8 Effect of WHSV on MOOA cracking

WHSV/ h ⁻¹	Conversion of MOOA/ %	Selectivity to octenes/ %	Selectivity to 1 - octene/ %
0.7	98.4	93.5	88.2
1.0	94.8	94.7	89.9
1.4	90.1	93.3	89.2
2.0	87.4	93.9	88.8

不同条件下的放大实验结果见表 9。从表 9 可以看出,催化剂在 300 时活性及选择性达到最佳,而且催化性能比较稳定。因此,可以初步确定甲辛醚裂解制 1-辛烯的工业操作条件:反应温度 280 ~ 330、常压、甲辛醚液态空速 1 ~ 3 h⁻¹。

2.4.4 物料平衡

收集一定时间的反应物料,经减压精馏进行物料衡算。甲辛醚进料 1010 g (7.0 mol),回收液体 873 g,减压精馏后得甲醇和水(甲醇脱水生成二甲醚)76 g(理论上应生成 213 g 甲醇,由于液体回收时冷却不够,造成甲醇与二甲醚损失共计 137 g);甲辛醚 48 g(反应转化率 95.2%);1-辛烯 619 g(理论量为 746 g,即 1-辛烯单程收率 83.0%);其它辛烯异构体 38 g;其它组分 42 g;精馏损失 50 g。精馏产物分布与色谱分析结果基本相同。

3 结论

(1) 促进剂甲醇钠的存在对调聚反应的作用至关重要。在 $n(\text{Ph}_3\text{P})/n(\text{Pd}(\text{acac})_2)/n(\text{CH}_3\text{ONa})/n(\text{BDE})/n(\text{CH}_3\text{OH}) = 8.54 \times 10^{-5}/4.27 \times 10^{-5}/5.62 \times 10^{-4}/1/2.77$ 、温度 70 的反应条件下,反应 1.5 h 后,可使 2,7-辛二烯甲醚的精馏收率不小于 88%(纯度不小于 99%)。

(2) 对 2,7-辛二烯甲醚的加氢过程,0.8% Pd/C 催化剂呈现出较高的催化活性,在 100 下反应 1 h(催化剂与 MODE 质量比 1/500)可使转化率

及甲辛醚选择性均达 100%。

(3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是甲辛醚裂解制 1-辛烯的有效催化剂。催化剂的活性除与催化剂酸强度有关外,与其结构有密切关系。具有较大的孔径和比表面积的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是甲辛醚催化裂解的较佳催化剂,高的催化选择性需要较弱的酸中心和较大的孔径。在甲辛醚进料空速 $1 \sim 3 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度 280 ~ 330 的条件下,甲辛醚单程转化率 94% ~ 96%,1-辛烯选择性 87% 左右,单程收率 83%。

参 考 文 献

- [1] 张旭之,王松汉,戚以政. 乙烯衍生物工学[M]. 北京:化学工业出版社,1995. 365 ~ 390.
- [2] Bohley R C, Jacobsen GB, Pelt H L, et al. Process for Producing 1-Octene [P]. WO 10450, 1992-06-25.
- [3] Wade L G. Organic Chemistry[M]. 2nd ed, New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1991. 559 ~ 574.
- [4] Kalinowski H O, Seebach D, Crass G. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1975, 14(11): 762 ~ 764.
- [5] Merz A. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1973, 12(10): 846 ~ 847.
- [6] Bethmont V, Fache F, Lemaire M. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36(24): 4235 ~ 4236.
- [7] Okeya S, Ooi S, Matsumoto K, et al. [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1981, 54(4): 1085 ~ 1095.

Producing 1 - Octene from 1,3 - Butadiene via 1 - Methoxyoctane

WANG Hua¹, ZHANG Jin - ling¹, SUN Cheng - lin¹,
LIU Zhong - min¹, WAN Hai - shun², HAO Qing - xin²

(1. Natural Gas Utilization and Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian Liaoning 116023, China; 2. Fushun Petrochemical Corp., CNPC, Fushun Liaoning 113001, China)

[Abstract] 1 - Octene was prepared via steps of (1) reacting 1,3 - butadiene with methanol in presence of Ph_3P , $\text{Pd}(\text{acac})_2$ and CH_3ONa to form 1 - methoxy - 2,7 - octadiene; (2) hydrogenating 1 - methoxy - 2,7 - octadiene in presence of a hydrogenation catalyst to form 1 - methoxyoctane and (3) cracking of 1 - methoxyoctane to produce 1 - octene. Yield of 1 - methoxy - 2,7 - octadiene in step (1) was about 88% with purity more than 99% under the conditions of $n(\text{Ph}_3\text{P})/n(\text{Pd}(\text{acac})_2)/n(\text{CH}_3\text{ONa})/n(1,3\text{-butadiene})/n(\text{methanol}) = 8.54 \times 10^{-5}/4.27 \times 10^{-5}/5.62 \times 10^{-4}/1/2.77$, $t = 70$ and time 1.5 h. The rectified 1 - methoxy - 2,7 - octadiene was hydrogenated in step (2) in presence of 0.8% Pd/C under conditions of $m(1\text{-methoxy-2,7-octadiene})/m(\text{catalyst}) = 500$, $t = 100$ and time 1 h. In step (3), a series of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and improved SiO_2 catalysts were investigated in the process of 1 - methoxyoctane cracking to produce 1 - octene. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with large pore size and pore volume possessed high catalytic activity. Selectivity was closely correlated with its acidity and pore size. Yield of 1 - octene and conversion of 1 - methoxyoctane on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst were about 83% and 94% ~ 96% respectively, under the conditions of $\text{WHSV} = 1 \sim 3 \text{ h}^{-1}$, $t = 280 \sim 330$.

[Key words] 1,3 - butadiene; 1 - methoxyoctane; 1 - octene; cracking; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(编辑 安静)