



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103566966 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201210276105.0

催化二异丙苯异构化反应性能的影响.《石油化工》.2005,第34卷(第6期),527-531.

(22) 申请日 2012.08.03

审查员 孙思

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 李金芝 龙军 于中伟 孔令江

(51) Int. Cl.

B01J 29/85(2006.01)

C07C 5/27(2006.01)

C07C 11/10(2006.01)

(56) 对比文件

US 4508836 A, 1985.04.02,

CA 1215035 A, 1986.12.09,

US 5367101 A, 1994.11.22,

CN 1317466 A, 2001.10.17,

赵培侠等. 铵盐改性对 β 分子筛的酸性及其

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

正构烯烃异构化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

一种正构烯烃异构化催化剂,包括载体和改性化合物,所述改性化合物与载体的质量比为0.01~0.4:1,所述载体包括混合分子筛和粘结剂,所述的改性化合物选自酚、单糖或二糖、多元醇或有机酸铵,所述的混合分子筛包括中孔分子筛和大孔分子筛。该催化剂使用改性化合物对催化活性组分进行改性,可显著提高催化剂的异构化选择性。

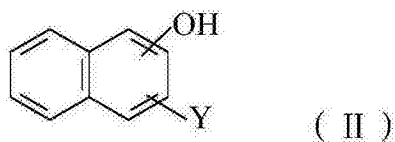
1. 一种正构烯烃异构化催化剂, 包括载体和改性化合物, 所述改性化合物与载体的质量比为 0.01 ~ 0.4 : 1, 所述载体包括混合分子筛和粘结剂, 所述的改性化合物选自酚、单糖或二糖、多元醇或有机酸铵, 所述的混合分子筛包括中孔分子筛和大孔分子筛。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的中孔分子筛选自 ZSM-5 和 ZSM-22 和 / 或 SAPO-11, 大孔分子筛为 Beta 分子筛。

3. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的中孔分子筛与大孔分子筛的质量比为 5 ~ 50。

4. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的载体包括 50 ~ 99 质量%的混合分子筛和 1 ~ 50 质量%的粘结剂。

5. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的酚为具有式 (I) 结构表达式的酚类化合物和 / 或具有式 (II) 结构表达式的萘酚类化合物,



式 (I) 和式 (II) 中, 羟基的个数为 1 ~ 3 个, Y 为苯环或萘环上的取代基, 其个数为 1 ~ 3 个, Y 选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基或 $-NH_2$ 。

6. 按照权利要求 5 所述的催化剂, 其特征在于所述的酚选自苯酚、苯二酚、苯三酚、萘酚、甲酚和氨基酚中的一种或多种。

7. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的单糖碳原子数为 3 ~ 6, 所述二糖为蔗糖。

8. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的多元醇为 $C_2 \sim C_7$ 的多元醇。

9. 按照权利要求 8 所述的催化剂, 其特征在于所述 $C_2 \sim C_7$ 的多元醇选自乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、木糖醇和山梨醇中的一种或几种。

10. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的有机酸铵选自羧酸铵或氨基酸铵。

11. 按照权利要求 10 所述的催化剂, 其特征在于所述的羧酸铵为脂肪族羧酸铵或芳香族羧酸铵。

12. 按照权利要求 11 所述的催化剂, 其特征在于所述的脂肪族羧酸铵的碳原子数为 1 ~ 14 个, 芳香族羧酸铵的碳原子数为 6 ~ 10 个。

13. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的粘结剂为氧化铝。

14. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于所述的正构烯烃为 $C_4 \sim C_6$ 的正构烯烃。

15. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法, 包括将中孔分子筛和大孔分子筛与粘结剂混合成型, 干燥、焙烧制得载体, 再用改性化合物的溶液浸渍, 浸渍后固体于 30 ~ 200℃、

0.01 ~ 0.1MPa 条件下干燥。

16. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于所述的中孔分子筛选自 ZSM-5 和 ZSM-22 和 / 或 SAPO-11,大孔分子筛为 Beta 分子筛,粘结剂为氧化铝。

17. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于先将混合分子筛用改性化合物进行预处理,预处理方法为用改性化合物的溶液浸渍,然后将浸渍后固体干燥,再与粘结剂混合成型,干燥、焙烧制得载体。

18. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于将焙烧后制得的载体用改性化合物的溶液浸渍两至多次,每次浸渍后均需干燥。

19. 按照权利要求 15 所述的方法,其特征在于改性化合物溶液的浓度为 0.01 ~ 3.0 摩尔 / 升。

20. 按照权利要求 18 所述的方法,其特征在于每次浸渍使用的改性化合物相同或不同。

21. 按照权利要求 15 或 17 所述的方法,其特征在于所述改性化合物为酚时,配制改性化合物溶液所用的溶剂为有机物,所述的有机物为 $C_6 \sim C_8$ 的烷烃或芳烃,或者 $C_2 \sim C_4$ 的脂肪醇。

22. 按照权利要求 15 或 17 所述的方法,其特征在于所述改性化合物为单糖或二糖、多元醇或有机酸铵时,配制改性化合物溶液所用的溶剂为水。

正构烯烃异构化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明为一种烯烃异构化催化剂及其制备方法,具体地说,是一种正构烯烃骨架异构化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着环保要求的日益严格,清洁汽油需求量不断增加。由正构的 $C_4 \sim C_6$ 烯烃通过骨架异构得到的异丁烯、甲基戊烯和二甲基丁烯,经醚化,可制备高辛烷值汽油添加剂,以提高汽油品质。

[0003] USP5,382,743 公开了一种使用 ZSM-35 分子筛在临氢的条件下对正戊烯进行骨架异构化反应的方法,发现在临氢条件下反应有利于提高催化剂的反应活性,降低失活速率,延长催化剂寿命。

[0004] USP5,817,907 公开了一种直链烯烃骨架异构化的方法,所用催化剂中至少含有一种经过预处理的分子筛,分子筛选自孔径为 0.4nm ~ 0.8nm 的 SAPO-11、SAPO-31、Theta-1、EU-1、OMEGA、丝光沸石、Nu-10、Nu-86、Nu-87、镁碱沸石 ZSM-35、ZSM-12 和 ZSM-23 中的至少一种。预处理的方法是将所述分子筛同含有 $C_4 \sim C_{20}$ 的烃分子在惰性气体存在下接触,优选的烃为 $C_4 \sim C_{12}$ 的单烯烃、多烯烃或烷烃等,更优选 $C_4 \sim C_{12}$ 的烷烃。预处理的空速为 $0.1h^{-1} \sim 45h^{-1}$ 、温度 $300^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$ 、压力 $0.1MPa \sim 1.0MPa$ 、处理时间 $0.5 \sim 48$ 小时。预处理使焦炭在所述分子筛孔道内沉积,分子筛的孔容显著降低,从而提高异构烯烃的选择性,并具有良好的稳定性。但是,在烯烃异构反应前增加了一个惰性气氛下采用烃类为原料进行高温预积炭处理的步骤,导致反应流程复杂化。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种正构烯烃异构化催化剂及制备方法,该催化剂使用改性化合物对催化活性组分进行改性,可显著提高催化剂的异构化选择性。

[0006] 本发明提供的正构烯烃异构化催化剂,包括载体和改性化合物,所述改性化合物与载体的质量比为 $0.01 \sim 0.4:1$,所述载体包括混合分子筛和粘结剂,所述的改性化合物选自酚、单糖或二糖、多元醇或有机酸铵,所述的混合分子筛包括中孔分子筛和大孔分子筛。

[0007] 本发明将大孔分子筛和中孔分子筛混合作为异构化催化剂的活性组分,并用改性化合物对催化活性组分进行改性,催化剂制备方法简单、无需增加副加的处理流程,易于控制,所得催化剂用于正构烯烃骨架异构化反应,异构化选择性明显提高,异构化产物收率增加。

具体实施方式

[0008] 本发明在中孔分子筛中掺入适量大孔分子筛,因此可使用较为廉价的 ZSM-5 代替 ZSM-35,使混合分子筛具有与 ZSM-35 相当的异构化性能,另外,通过使用改性化合物对混

合分子筛进行改性处理,改性化合物沉积于分子筛表面,可以有效改善其物化性质,令其异构化性能提高。本发明采用简单的原位处理方法制备催化剂,操作简单,改性化合物在催化剂中的含量易于控制。

[0009] 本发明所述的分子筛包括中孔分子筛和大孔分子筛,所述的中孔分子筛优选 ZSM-5 和 ZSM-22 和 / 或 SAPO-11,即优选的中孔分子筛组合中至少应含有 ZSM-5 分子筛,中孔分子筛组合可为 ZSM-5 和 ZSM-22、ZSM-5 和 SAPO-11,或者 ZSM-5、ZSM-22 和 SAPO-11,大孔分子筛优选 Beta 分子筛。

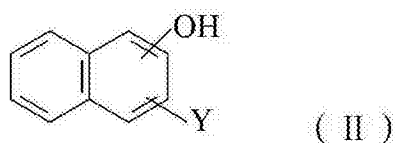
[0010] 本发明所述载体中的粘结剂选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化铝-氧化镁、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化锆、氧化硅-氧化钽、氧化硅-氧化铍、氧化硅-氧化钛、氧化硅-氧化锆、氧化钛-氧化锆、氧化硅-氧化铝-氧化钽、氧化硅-氧化铝-氧化钛、氧化硅-氧化铝-氧化镁、氧化硅-氧化铝-氧化锆粘土中的一种或几种,优选氧化铝。

[0011] 本发明所述载体包括 50 ~ 99 质量 % 的混合分子筛和 1~50 质量 % 的粘结剂,优选包括 60 ~ 95 质量 % 的混合分子筛和 5~40 质量 % 的粘结剂。本发明催化剂中的改性化合物与载体的质量比优选为 0.01~0.3 :1。所述混合分子筛中,中孔分子筛与大孔分子筛的质量比为 5~60、优选 5 ~ 50。

[0012] 本发明催化剂中含有的改性化合物有多种,选自酚、单糖或二糖、多元醇或有机酸铵。

[0013] 本发明所述的第一种改性化合物—酚优选式(I)所示的酚类化合物和 / 或式(II)所示的萘酚类化合物。

[0014]



[0015] 式(I)和式(II)中, -OH 代表苯环或萘环上的羟基,其个数可为 1~3 个, Y 为苯环或萘环上的取代基,其个数可为 1~3 个。在本发明中,为简便表述, Y 也可以为氢,当 Y 为氢时,式(I)或式(II)即分别代表酚或萘酚,所述的酚可为苯酚、苯二酚或苯三酚。当 Y 为 $C_1 \sim C_3$ 的烷基或 $-NH_2$ 时,式(I)即为烷基酚或氨基酚,式(II)即为烷基萘酚或氨基萘酚。

[0016] 所述的酚优选为苯酚、苯二酚、苯三酚、萘酚、甲酚或氨基酚中的一种或多种。

[0017] 本发明所述的第二种改性化合物为单糖或二糖,所述单糖的碳原子数优选为 3 ~ 6,优选丙糖、丁糖、戊糖或己糖,所述己糖优选己醛糖,如葡萄糖、甘露糖、半乳糖,己糖也可为己酮糖,如果糖;所述二糖为蔗糖、乳糖、麦芽糖或纤维二糖,优选蔗糖。

[0018] 本发明所述的第三种改性化合物为多元醇,优选 $C_2 \sim C_7$ 的多元醇。所述的 $C_2 \sim C_7$ 的多元醇优选乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、木糖醇和山梨醇中的一种或几种。

[0019] 本发明所述的第四种改性化合物为有机酸铵,优选羧酸铵或氨基酸铵。所述的羧酸铵为脂肪族羧酸铵或芳香族羧酸铵,脂肪族羧酸铵与羧基相连的碳链中不含芳环,而芳香族羧酸铵与羧基相连的碳链中含有芳环。所述的脂肪族羧酸铵的碳原子数优选 1~14 个,芳香族羧酸铵的碳原子数优选 6~10 个。优选的羧酸铵为甲酸铵、乙酸铵、柠檬酸三铵、草酸铵、酒石酸铵、苹果酸铵、乳酸铵、乙二胺四乙酸二铵、反式 1,2-环己二胺四乙酸铵、苯甲酸铵、水杨酸铵、咖啡酸铵。氨基酸铵优选氨基三乙酸三铵。

[0020] 适用本发明催化剂进行异构化的正构烯烃优选 $C_4 \sim C_6$ 的正构烯烃。

[0021] 本发明提供的催化剂的制备方法,包括将中孔分子筛和大孔分子筛与粘结剂混合成型,干燥、焙烧制得载体,再用改性化合物的溶液浸渍,浸渍后固体于 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $0.01 \sim 0.1\text{MPa}$ 条件下干燥。

[0022] 所述的中孔分子筛优选 ZSM-5 和 ZSM-22 和 / 或 SAPO-11,大孔分子筛优选 Beta 分子筛,粘结剂优选氧化铝。

[0023] 本发明方法将混合分子筛与粘结剂混合成型的方法为挤条、滴球、滚球或压片法,优选挤条成型。挤条成型方法为:将混合分子筛与粘结剂或其前身物混合均匀,加入适量助挤剂和 / 或胶溶剂混捏,然后挤条成型。所述助挤剂优选田菁粉,胶溶剂优选无机酸,如盐酸或硝酸。湿条切粒后,经干燥、焙烧制得载体。所述焙烧的温度优选 $400 \sim 650^\circ\text{C}$,焙烧时间优选 1 ~ 10 小时。

[0024] 本发明方法中,也可先将混合分子筛,用改性化合物进行预处理,然后再与粘结剂混合成型,经干燥、焙烧制得载体,然后再将载体用改性化合物的溶液浸渍,浸渍后固体于 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $0.01 \sim 0.1\text{MPa}$ 条件下干燥制得催化剂,催化剂中的改性化合物不包括预处理所用的改性化合物。

[0025] 上述混合分子筛的预处理方法为:用改性化合物的溶液浸渍混合分子筛,然后将浸渍后固体干燥,再与粘结剂混合成型,干燥、焙烧制得载体。

[0026] 制备本发明催化剂时,也可将焙烧后制得的载体用改性化合物的溶液浸渍两至多次,每次浸渍后均需干燥。每次浸渍使用的改性化合物可相同或不同。

[0027] 上述浸渍是用改性化合物的溶液浸渍载体,可为饱和浸渍、不饱和浸渍或过饱和浸渍,优选饱和浸渍,也称初始润湿法浸渍,即浸渍液体积等于载体吸附的液体量;浸渍时间优选 0.1~24 小时,更优选 0.5~8 小时。

[0028] 配制浸渍液时,改性化合物溶液的浓度为 $0.01 \sim 5.0$ 摩尔 / 升、优选 $0.01 \sim 3.0$ 摩尔 / 升。浸渍后,干燥脱除溶剂。控制干燥条件以使改性化合物不分解和不挥发。适宜的干燥温度为 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 、优选 $60 \sim 130^\circ\text{C}$,干燥时间为 1~24 小时、优选为 2 ~ 8 小时,干燥压力为 $0.01 \sim 0.1\text{MPa}$ 。

[0029] 上述方法中,当改性化合物为酚时,配制改性化合物溶液所用的溶剂为有机物,所述的有机物优选 $C_6 \sim C_8$ 的烷烃或芳烃,或者 $C_2 \sim C_4$ 的脂肪醇。当所述改性化合物为单糖或二糖、多元醇或有机酸铵时,配制改性化合物溶液所用的溶剂为水。

[0030] 本发明提供的催化剂,适用于正构烯烃的骨架异构化反应,特别适合 $C_4 \sim C_6$ 的正构烯烃的骨架异构化反应,以制备异构烯烃。

[0031] 使用本发明催化剂进行正构烯烃异构化反应在氢气存在下进行。反应温度为 $200 \sim 550^\circ\text{C}$ 、优选 $250 \sim 350^\circ\text{C}$,压力为 $0.05 \sim 1\text{MPa}$ 、优选 $0.1 \sim 0.5\text{MPa}$,进料体积空速为 $0.5 \sim 6.0$

小时¹、优选为 1~4 小时¹，氢 / 烃体积比为 100~5000、优选 200~2000。

[0032] 下面通过实例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

[0033] 实例中，制备本发明催化剂向载体中引入改性化合物均采用饱和浸渍法，即初始润湿法浸渍。实例中所用分子筛均由湖南建长催化剂厂提供，拟薄水铝石由德国 Condea 公司提供，其干基氧化铝含量为 74 质量 %。

[0034] 实例 1

[0035] 将 SAPO-11 分子筛 3568 克、HZSM-5 分子筛 3946 克、HZSM-22 分子筛 2326 克、Beta 分子筛 948 克与 1637.8 克拟薄水铝石混合，加入 65.5 克浓度为 65 质量 % 的硝酸和 10770 克水，用双螺杆挤条机挤成直径为 1.1 毫米的三叶形条，切粒，120℃干燥 4 小时，550℃焙烧 2 小时，得到载体 S₁，其中分子筛含量为 90 质量 %、氧化铝含量为 10 质量 %。

[0036] 取 2000 克载体 S₁，用含 283.1 克(2.618mol) 邻甲酚的正庚烷溶液 1952 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₁，其重量为 2280.9 克，说明催化剂 C₁中含 280.9 克的邻甲酚，所含酚与载体 S₁的质量比为 0.14。

[0037] 实例 2

[0038] 将 SAPO-11 分子筛 3879.0 克、HZSM-5 分子筛 3790.0 克、HZSM-22 分子筛 2898.0 克、Beta 分子筛 221.0 克与 1637.8 克拟薄水铝石混合，加入 65.5 克浓度为 65 质量 % 的硝酸和 10770 克水，用双螺杆挤条机挤成直径为 1.1 毫米的三叶形条，切粒，120℃干燥 4 小时、550℃焙烧 2 小时，得到载体 S₂，其中分子筛含量为 90 质量 %、氧化铝含量为 10 质量 %。

[0039] 取 2000 克载体 S₂，用含 326.5 克(2.965mol) 邻苯二酚的正庚烷溶液 1955 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，再于 130℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₂，其重量为 2323.2 克，说明催化剂 C₂中含 323.2 克的邻苯二酚，所含酚与载体 S₂的质量比为 0.162。

[0040] 实例 3

[0041] 取 2000 克载体 S₁，用含 567.1 克(3.934mol) 萘酚的甲苯溶液 1952 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₃，其重量为 2562.1 克，说明催化剂 C₃中含 562.1 克的萘酚，所含酚与载体 S₁的质量比为 0.281。

[0042] 实例 4

[0043] 取 2000 克载体 S₁，用含 172.5 克(0.870mol) D- 葡萄糖的水溶液 1952 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₄，其重量为 2171.8 克，说明催化剂 C₄中含 171.8 克的 D- 葡萄糖，所含糖与载体 S₁的质量比为 0.086。

[0044] 实例 5

[0045] 取 2000 克载体 S₂，用含 182.6 克(0.533mol) 蔗糖的水溶液 1955 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₅，其重量为 2182.1 克，说明催化剂 C₅中含 182.1 克的蔗糖，所含糖与载体 S₂的质量比为 0.091。

[0046] 实例 6

[0047] 取 2000 克载体 S₁，用含 253.1 克(2.812mol) 的丙糖 (D- 甘油醛和二羟基丙酮质量比为 1 : 1) 的水溶液 1952 毫升于 25℃浸渍 0.5 小时，再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时，得到催化剂 C₆，其重量为 2251.0 克，说明催化剂 C₆中含 251.0 克的丙糖，所含糖与载体 S₁的质量比为 0.126。

[0048] 实例 7

[0049] 取 2000 克载体 S_1 , 用含 299.5 克 (3.252mol) 丙三醇的水溶液 1952 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_7 , 其重量为 2298.9 克, 说明催化剂 C_7 中含 298.9 克的丙三醇, 所含醇与载体 S_1 的质量比为 0.15。

[0050] 实例 8

[0051] 取 2000 克载体 S_2 , 用含 297.6 克 (2.518mol) 乙二醇的水溶液 1955 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_8 , 其重量为 2296.9 克, 说明催化剂 C_8 中含 296.9 克的乙二醇, 所含醇与载体 S_2 的质量比为 0.148。

[0052] 实例 9

[0053] 取 2000 克载体 S_1 , 用含 289.3 克 (1.721mol) 苹果酸铵的水溶液 1952 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_9 , 其重量为 2288.5 克, 说明催化剂 C_9 中含 288.5 克的苹果酸铵, 所含铵盐与载体 S_1 的质量比为 0.144。

[0054] 实例 10

[0055] 取 2000 克载体 S_2 , 用含 290.5 克 (1.872mol) 水杨酸铵的水溶液 1955 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_{10} , 其重量为 2289.7 克, 说明催化剂 C_{10} 中含 289.7 克的水杨酸铵, 所含铵盐与载体 S_2 的质量比为 0.145。

[0056] 实例 11

[0057] 将 7980 克 HZSM-5 分子筛、1120 克 SAPO-11 和 1688 克 Beta 分子筛用 120.0 克 (1.110mol) 邻甲酚的正庚烷溶液 10798 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到预处理的混合分子筛。

[0058] 将上述预处理的混合分子筛与 1637.8 克拟薄水铝石混合, 加入 65.5 克浓度为 65 质量% 的硝酸和 10770 克水, 用双螺杆挤条机挤成直径为 1.1 毫米的三叶形条, 切粒, 120℃ 干燥 4 小时、550℃ 焙烧 2 小时, 得到载体 S_3 , 其中分子筛含量为 90 质量%、氧化铝含量 10 质量%。

[0059] 取 2000 克载体 S_3 , 用含 123.0 克 (1.137mol) 邻甲酚的正庚烷溶液 1939 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_{11} , 其重量为 2121.5 克, 说明催化剂 C_{11} 中含 121.5 克的邻甲酚, 所含酚与载体 S_3 的质量比为 0.061。

[0060] 实例 12

[0061] 取 2000 克载体 S_3 , 用含 90.2 克 (0.455mol) D- 葡萄糖的水溶液 1939 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_{12} , 其重量为 2089.7 克, 说明催化剂 C_{12} 中含 89.7 克的 D- 葡萄糖, 所含糖与载体 S_3 的质量比为 0.045。

[0062] 实例 13

[0063] 取 2000 克载体 S_3 , 用含 134.3 克 (1.459mol) 丙三醇的水溶液 1939 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_{13} , 其重量为 2133.8 克, 说明催化剂 C_{13} 中含 133.8 克的丙三醇, 所含醇与载体 S_3 的质量比为 0.067。

[0064] 实例 14

[0065] 取 2000 克载体 S_3 , 用含 131.6 克 (0.541mol) 柠檬酸三铵的水溶液 1939 毫升于 25℃ 浸渍 0.5 小时, 再于 90℃、0.01MPa 条件下干燥 2 小时, 得到催化剂 C_{14} , 其重量为 2131.1 克, 说明催化剂 C_{14} 中含 131.1 克的柠檬酸三铵, 所含铵盐与载体 S_3 的质量比为 0.066。

[0066] 实例 15~31

[0067] 以下实例评价本发明催化剂的异构化反应性能。

[0068] 以 1-戊烯为反应原料,以未经改性化合物处理的载体为对比催化剂,在小型固定床加氢反应装置上分别评价本发明催化剂和对比催化剂。

[0069] 具体操作方法为:将催化剂装填于反应器的恒温区,引入氢气将反应压力调至 0.3MPa。将反应器温度升至 400℃,稳定 2 小时,再将反应器的温度调至 300℃,温度稳定后,向反应器中注入 1-戊烯,控制反应温度为 300℃、进料体积空速 1.7h⁻¹、反应压力为 0.3MPa,氢/烃体积比为 600,反应 12 小时后取样,采用气相色谱取样在线分析,反应结果见表 1。

[0070] 表 1

[0071]

实例号	催化剂编号	载体编号	活性组分	改性化合物	正戊烯转化率,质量%	异戊烯收率,质量%	异戊烯选择性,质量%
15	C ₁	S ₁	四种分子筛	邻甲酚	98.2	61	69
16	C ₂	S ₂	四种分子筛	邻苯二酚	98.3	61	70
17	C ₃	S ₁	四种分子筛	萘酚	98.2	69	72
18	C ₄	S ₁	四种分子筛	D-葡萄糖	98.2	70	71
19	C ₅	S ₂	四种分子筛	蔗糖	98.4	59	69
20	C ₆	S ₁	四种分子筛	丙糖	98.2	60	70
21	C ₇	S ₁	四种分子筛	丙三醇	98.5	68	73
22	C ₈	S ₂	四种分子筛	乙二醇	98.2	68	72
23	C ₉	S ₁	四种分子筛	苹果酸铵	98.5	53	65
24	C ₁₀	S ₂	四种分子筛	水杨酸铵	98.0	56	68
25	C ₁₁	S ₃	三种分子筛	邻甲酚	98.3	52	64
26	C ₁₂	S ₃	三种分子筛	D-葡萄糖	98.2	53	66
27	C ₁₃	S ₃	三种分子筛	丙三醇	98.5	60	71
28	C ₁₄	S ₃	三种分子筛	柠檬酸三铵	98.9	57	69
29	S ₁	-	四种分子筛	-	99.4	38	55
30	S ₂	-	四种分子筛	-	99.3	37	55
31	S ₃	-	三种分子筛	-	99.3	38	56

[0072] 由表 1 数据可知,本发明经改性化合物处理后得到的催化剂,较之未经改性处理的对比催化剂,异戊烯收率和异戊烯选择性均有明显提高。