



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106699499 B

(45)授权公告日 2019.05.24

(21)申请号 201611227567.8

(22)申请日 2016.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106699499 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(73)专利权人 中央军委后勤保障部油料研究所  
地址 102300 北京市门头沟区三家店东街1号  
专利权人 中国石油大学(华东)

(72)发明人 熊春华 安高军 赵会吉 鲁长波  
刘晨光 周友杰 王旭东 任连岭

(74)专利代理机构 北京万贝专利代理事务所  
(特殊普通合伙) 11520  
代理人 马红

(51)Int.Cl.

C07C 5/22(2006.01)

C07C 13/61(2006.01)

B01J 29/12(2006.01)

B01J 29/14(2006.01)

B01J 29/16(2006.01)

(56)对比文件

US 4270014 A,1981.05.26,

JP 2002255866 A,2002.09.11,

TW 200808713 A,2008.02.16,

CN 101130471 A,2008.02.27,

审查员 彭英桂

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法

(57)摘要

本发明公开一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,采用钠含量较高的超稳Y型分子筛制备异构化催化剂,提高催化剂中超稳Y型分子筛的含量,在反应原料桥式四氢双环戊二烯溶液中添加痕量含氯有机物,同时采用相对较低的反应温度和氢气压力,以及较高的氢油比进行异构化反应。采用本发明的方法,桥式四氢双环戊二烯异构化反应单程转化率可达到95%以上、收率达到90%以上,降低了反应后的分离操作难度。

1. 一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 含钠超稳Y型分子筛的成型:以质量百分含量计,将孔容为 $0.2-0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 的氧化铝 $5\%-40\%$ 、孔容为 $0.8-1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的氧化铝 $5\%-20\%$ ,田菁粉 $2\%$ 充分混合均匀,再加入质量浓度 $10\%$ 的硝酸溶液,硝酸溶液加入比例为原料粉总质量的 $15-25\%$ ,制成胶状粘结剂,然后加入钠质量百分含量 $1\%-2.5\%$ 的超稳Y型分子筛原粉 $70\%-85\%$ ,再加入质量浓度 $5\%$ 的冰醋酸溶液,冰醋酸溶液加入比例为原料粉总质量的 $15-25\%$ ,充分混搅均匀后挤成直径 $1.6\text{mm}$ 的圆柱型条状,自然晾干后, $120^\circ\text{C}$ 干燥 $3-4\text{h}$ , $400-600^\circ\text{C}$ 焙烧 $4\text{h}$ ,取出后制成 $2-3\text{mm}$ 长的颗粒,制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体;

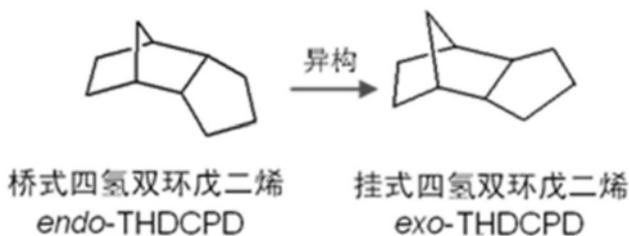
(2) 负载活性金属:首先准确测定步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体的吸水率,然后按照一定的金属氧化物负载量称取活性金属的易溶盐,配制相应体积的浸渍溶液,采用等体积单次浸渍法浸渍各溶液,室温下晾干后,经干燥、焙烧,即得不同金属改性的催化剂,具体为:

负载铂的催化剂的制备:按照铂负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的 $0.1\%-1.0\%$ 配制氯铂酸-盐酸溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经 $120^\circ\text{C}$ 干燥 $3-4\text{h}$ , $400-500^\circ\text{C}$ 焙烧 $4\text{h}$ ,即得负载铂的催化剂Pt-HUSY;

负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂的制备:按照金属负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的 $5\%-20\%$ 配制铁、钴、镍、铜、钼的硝酸盐溶液或钼酸铵溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经 $120^\circ\text{C}$ 干燥 $3-4\text{h}$ , $400-500^\circ\text{C}$ 焙烧 $4\text{h}$ ,即得负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂Fe-HUSY、Co-HUSY、Ni-HUSY、Cu-HUSY、Mo-HUSY;

负载铜-钼或镍-钼的催化剂的制备:按照钼负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的 $3\%-12\%$ 、镍或铜负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的 $2\%-8\%$ 配制相应的钼酸铵溶液和硝酸镍或硝酸铜溶液,首先等体积浸渍硝酸镍或硝酸铜溶液,经过 $120^\circ\text{C}$ 干燥 $3-4\text{h}$ , $200-300^\circ\text{C}$ 低温焙烧后,再等体积浸渍钼酸铵溶液, $120^\circ\text{C}$ 干燥 $3-4\text{h}$ , $400-500^\circ\text{C}$ 焙烧 $4\text{h}$ ,即得负载镍-钼或铜-钼的催化剂NiMo-HUSY、CuMo-HUSY;

(3) 桥式四氢双环戊二烯异构化反应:取步骤(2)制备的Pt-HUSY或Ni-HUSY催化剂 $20\text{mL}$ 装固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应:



其中:

异构化原料:以环己烷作溶剂,质量比,环己烷:桥式四氢双环戊二烯 $=2:1$ ,在原料溶液中添加 $10-100\mu\text{g}/\text{g}$ 的卤代有机物,卤代有机物为二氯乙烷、2-氯乙醇、二溴乙烷中的任意一种;

异构化反应条件:固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应,催化剂还原之后,温度降至100℃后进样,柱塞泵液相进料空速 $1.0\text{h}^{-1}$ ,待反应原料进入催化剂床层后逐渐升温至120-160℃,控制氢气压力0.1-1.0MPa、氢油体积比1000:1-3000:1。

2. 根据权利要求1所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,其特征在于:步骤(3)中的异构化原料,原料溶液中添加30-60 $\mu\text{g/g}$ 的卤代有机物。

3. 根据权利要求1所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,其特征在于:步骤(3)中的异构化反应条件,异构化反应温度为145-155℃、氢气压力为0.5-0.8MPa、氢油体积比为1500:1-2000:1。

## 一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,通过催化剂的制备方法以及反应条件的控制减少桥式四氢双环戊二烯异构化过程中副反应的发生。

### 背景技术

[0002] 以双环戊二烯(DCPD)为原料,先经加氢得到桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD),然后在酸性催化剂作用下异构化为挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD,是一种性能优良的低温液体燃料,已广泛用于导弹、飞机和鱼雷的推进,成为航空航天事业不可缺少的燃料。

[0003] 桥式四氢双环戊二烯异构化制备挂式四氢双环戊二烯可使用传统强L酸无水三氯化铝、分子筛或固体超强酸作为催化剂。无水三氯化铝催化反应转化率高,选择性好,反应进行容易,但是其高聚物生成量大,催化剂用量大,寿命短,只能进行间歇反应,并且三氯化铝与产物中重组分生成络合物后,催化剂不能再生,生成大量废弃物,后处理需要碱中和,产品分离及精制困难,处理过程中产生大量酸性废水,对环境污染大。

[0004] 采用具有适当孔道尺寸的多孔分子筛等固体酸催化剂和固定床异构化工艺是解决上述问题的有效途径,但是由于分子筛表面酸密度低于 $AlCl_3$ ,因而需要较高的反应温度,催化剂存在转化率较低、选择性较差、分子筛易积碳失活等问题,尤其是选择性较差导致生成较大数量的反式十氢萘、金刚烷等沸点与目的产物挂式四氢双环戊二烯极为接近的副产物,导致产品后精制比较困难,难以得到符合纯度要求的目标产品。

[0005] 现有技术中, $NH_4Y$ 、 $NaY$ 、 $ReY$ 、 $NH_4-USY$ 、 $NH_4-SSY$ 、 $H-beta$ 、 $HZSM-5$ 等分子筛在釜式间歇反应器中催化endo-TCD异构化制备exo-TCD反应中的催化活性,其中 $H-USY$ 效果最好,在 $195^\circ C$ 的反应温度下,endo-TCD转化率为94.93%,exo-TCD的收率为89.69%,副产物金刚烷的收率为3.03%。

[0006] 为了简化整体制备工艺,现有技术,制备加氢异构化双功能催化剂,双环戊二烯在催化剂作用下同时进行加氢-异构化反应,直接生成挂式四氢双环戊二烯。并采用不同硅铝比的 $H-beta$ 、 $HY$ 分子筛、稀土 $Y$ 分子筛、超稳 $Y$ 分子筛、超稳稀土 $Y$ 分子筛负载一定数量的 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ni$ 制备一步法催化剂。现有技术中,将加氢催化剂装到反应器上部,异构化催化剂装到反应器下部,但催化剂负载 $Rh$ ,价格昂贵,且反应选择性不高,仅有86.1%。

[0007] 采用分子筛作为桥式四氢双环戊二烯异构化催化剂,存在异构化选择性较差的问题。另外双环戊二烯一步法制备挂式四氢双环戊二烯的工艺可能对延长催化剂的使用寿命不利,原因是加氢-异构化二者所需要的反应条件具有较大差异:加氢反应需要相对较低的反应温度和较高的氢气压力,异构化反应则刚好相反,为了照顾异构化转化率,加氢-异构化过程均需在相对较低的氢气压力和较高的反应温度下进行,这样会严重缩短催化剂使用寿命,不能满足工业生产的要求。

### 发明内容

[0008] 鉴于以上问题,本发明采用钠含量较高的超稳 $Y$ 型分子筛制备异构化催化剂,较高

的钠含量可减少分子筛表面的强酸性位,可以减少副反应的发生。提高催化剂中超稳Y型分子筛的含量,从而可以提高催化剂的表面酸密度,提高桥式四氢双环戊二烯异构化活性。在反应原料溶液中添加痕量含氯有机物,可以在反应条件下作为异构化反应的正碳离子引发剂,从而可以进一步提高催化剂将桥式四氢双环戊二烯异构化为挂式四氢双环戊二烯的活性。采用相对较低的异构化反应温度可以减少副反应发生,较低的氢气压力和较高的氢油比有利于原料在反应条件下气化,从而转化为气相反应,缩短反应物在催化剂上的停留时间,从而进一步减少副反应的发生。采用本发明的方法,桥式四氢双环戊二烯异构化反应单程转化率可达到95%以上,收率达到90%以上,较高的选择性降低了反应后的分离操作难度。

[0009] 本发明具体技术方案如下:

[0010] 一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,具体步骤如下:

[0011] (1) 含钠超稳Y型分子筛的成型:以质量百分含量计,将孔容为0.2-0.6cm<sup>3</sup>/g的氧化铝5%-40%、孔容为0.8-1.2cm<sup>3</sup>/g的氧化铝5%-20%,田菁粉2%充分混合均匀,再加入质量浓度10%的硝酸溶液,硝酸溶液加入比例为原料粉总质量的15-25%制成胶状粘结剂,然后加入钠质量百分含量0.5%-3.0%的超稳Y型分子筛原粉40%-90%,并加入再加入质量浓度5%的冰醋酸溶液,冰醋酸溶液加入比例为原料粉总质量的15-25%,充分混搅均匀后挤成直径1.6mm的圆柱型条状,自然晾干后,120℃干燥3-4h,400-600℃焙烧4h,取出后制成2-3mm长的颗粒,制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体;

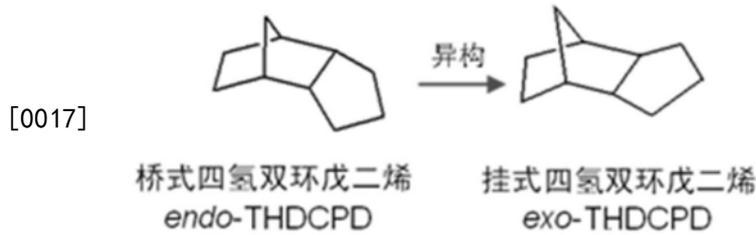
[0012] (2) 负载活性金属:首先准确测定步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体的吸水率,然后按照一定的金属氧化物负载量称取活性金属的易溶盐,配制相应体积的浸渍溶液,采用等体积单次浸渍法浸渍各溶液,室温下晾干后,经干燥、焙烧,即得不同金属改性的催化剂,具体为:

[0013] 负载铂的催化剂的制备:按照铂负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的0.1%-1.0%配制氯铂酸-盐酸溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载铂的催化剂Pt-HUSY;

[0014] 负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂的制备:按照金属负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的5%-20%配制铁、钴、镍、铜、钼的硝酸盐溶液或钼酸铵溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂Fe-HUSY、Co-HUSY、Ni-HUSY、Cu-HUSY、Mo-HUSY;

[0015] 负载铜-钼或镍-钼的催化剂的制备:按照钼负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的3%-12%、镍或铜负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的2%-8%配制相应的钼酸铵溶液和硝酸镍或硝酸铜溶液,首先等体积浸渍硝酸镍或硝酸铜溶液,经过120℃干燥3-4h,200-300℃低温焙烧后,再等体积浸渍钼酸铵溶液,120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载镍-钼或铜-钼的催化剂NiMo-HUSY、CuMo-HUSY;

[0016] (3) 桥式四氢双环戊二烯异构化反应:取步骤(2)制备的催化剂20mL装固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应:



[0018] 其中：

[0019] 异构化原料：以环己烷作溶剂，质量比，环己烷：桥式四氢双环戊二烯=2:1，在原料溶液中添加10-100 $\mu\text{g/g}$ 的卤代有机物；

[0020] 异构化反应条件：固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应，催化剂还原之后，温度降至100 $^{\circ}\text{C}$ 后进样，柱塞泵液相进料空速1.0 $\text{h}^{-1}$ ，待反应原料进入催化剂床层后逐渐升温至120-160 $^{\circ}\text{C}$ ，控制氢气压力0.1-1.0MPa、氢油体积比1000:1—3000:1。

[0021] 所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法，步骤(1)中的超稳Y型分子筛原粉的钠质量百分含量为1%-2.5%，质量百分比计，步骤(1)中的超稳Y型分子筛原粉的含量为70%-85%。

[0022] 所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法，步骤(3)中的异构化原料，原料溶液中添加30-60 $\mu\text{g/g}$ 的卤代有机物，卤代有机物为二氯甲烷、二氯乙烷、2-氯乙醇、二溴甲烷或二溴乙烷中的任意一种。

[0023] 所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法，步骤(3)中的异构化反应条件，异构化反应温度为145-155 $^{\circ}\text{C}$ 、氢气压力0.5-0.8MPa、氢油体积比优选1500:1—2000:1。

[0024] 本发明的有益效果：可以降低桥式四氢双环戊二烯异构化过程中各种副反应的发生，减少反式十氢萘、金刚烷等主要副产物的生成量，从而降低异构化反应产物的精制难度。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合本发明的优选实施例进一步说明本发明。

[0026] 实施例1

[0027] 一种提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法，具体步骤如下：

[0028] (1) 含钠超稳Y型分子筛的成型：以质量百分含量计，将孔容为0.2-0.6 $\text{cm}^3/\text{g}$ 的氧化铝5%-40%、孔容为0.8-1.2 $\text{cm}^3/\text{g}$ 的氧化铝5%-20%，田菁粉2%充分混合均匀，再加入质量浓度10%的硝酸溶液，硝酸溶液加入比例为原料粉总质量的15-25%制成胶状粘结剂，然后加入钠质量百分含量0.5%-3.0%的超稳Y型分子筛原粉40%-90%，并加入再加入质量浓度5%的冰醋酸溶液，冰醋酸溶液加入比例为原料粉总质量的15-25%，充分混搅均匀后挤成直径1.6mm的圆柱型条状，自然晾干后，120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥3-4h，400-600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧4h，取出后制成2-3mm长的颗粒，制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体；

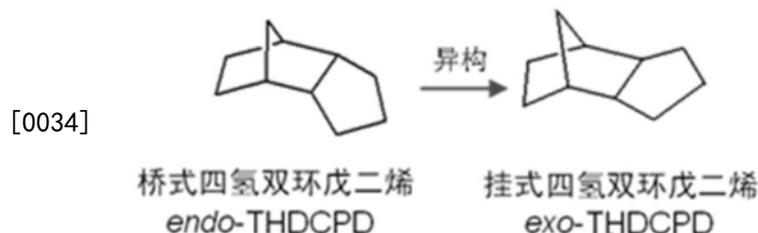
[0029] (2) 负载活性金属：首先准确测定步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体的吸水率，然后按照一定的金属氧化物负载量称取活性金属的易溶盐，配制相应体积的浸渍溶液，采用等体积单次浸渍法浸渍各溶液，室温下晾干后，经干燥、焙烧，即得不同金属改性的催化剂，具体为：

[0030] 负载铂的催化剂的制备:按照铂负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的0.1%-1.0%配制氯铂酸-盐酸溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载铂的催化剂Pt-HUSY;

[0031] 负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂的制备:按照金属负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的5%-20%配制铁、钴、镍、铜、钼的硝酸盐溶液或钼酸铵溶液,等体积浸渍步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体,室温下晾干后,经120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载铁、钴、镍、铜、钼的催化剂Fe-HUSY、Co-HUSY、Ni-HUSY、Cu-HUSY、Mo-HUSY;

[0032] 负载铜-钼或镍-钼的催化剂的制备:按照钼负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的3%-12%、镍或铜负载量为步骤(1)所制得的超稳Y型分子筛成型颗粒载体质量的2%-8%配制相应的钼酸铵溶液和硝酸镍或硝酸铜溶液,首先等体积浸渍硝酸镍或硝酸铜溶液,经过120℃干燥3-4h,200-300℃低温焙烧后,再等体积浸渍钼酸铵溶液,120℃干燥3-4h,400-500℃焙烧4h,即得负载镍-钼或铜-钼的催化剂NiMo-HUSY、CuMo-HUSY;

[0033] (3) 桥式四氢双环戊二烯异构化反应:取步骤(2)制备的催化剂20mL装固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应:



[0035] 其中:

[0036] 异构化原料:以环己烷作溶剂,质量比,环己烷:桥式四氢双环戊二烯=2:1,在原料溶液中添加10-100μg/g的卤代有机物;

[0037] 异构化反应条件:固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应,催化剂还原之后,温度降至100℃后进样,柱塞泵液相进料空速1.0h<sup>-1</sup>,待反应原料进入催化剂床层后逐渐升温至120-160℃,控制氢气压力0.1-1.0MPa、氢油体积比1000:1-3000:1。

[0038] 实施例2

[0039] 反应步骤与实施例1相同,优选地,实施例1中所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,步骤(1)中的超稳Y型分子筛原粉的钠质量百分含量为1%-2.5%,质量百分比计,步骤(1)中的超稳Y型分子筛原粉的含量为70%-85%。所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,步骤(3)中的异构化原料,原料溶液中添加30-60μg/g的卤代有机物,卤代有机物为二氯甲烷、二氯乙烷、2-氯乙醇、二溴甲烷或二溴乙烷中的任意一种。所述的提高桥式四氢双环戊二烯异构化选择性的方法,步骤(3)中的异构化反应条件,异构化反应温度为145-155℃、氢气压力0.5-0.8MPa、氢油体积比优选1500:1-2000:1。

[0040] 实施例3:

[0041] 取孔容为0.35cm<sup>3</sup>/g的氧化铝原粉20g、孔容为0.85-0.95cm<sup>3</sup>/g的氧化铝原粉10g、田菁粉4g充分混合均匀,加入质量百分含量10%的硝酸溶液40mL,充分混捏后加入钠含量

1.5%的超稳Y型分子筛原粉170g,再加入质量百分含量5%的冰醋酸溶液40mL以及去离子水40mL,继续充分混捏后挤成直径1.6mm的圆柱型条状。自然晾干后,120℃干燥3h,550℃焙烧4h,取出后制成2-3mm长的颗粒。

[0042] 实施例4

[0043] 称取硝酸镍19.5g,溶解在约22g去离子水中配成溶液。称量实施例1制备的载体50g,采用等体积浸渍法浸渍硝酸镍溶液,室温下晾干后,经120℃干燥3h,500℃焙烧4h,即得异构化催化剂Ni-USY。催化剂中氧化镍的质量百分比含量约为9.1%,超稳Y分子筛的质量百分比含量约为77%。

[0044] 实施例5

[0045] 称取氯铂酸1g,溶解在约30g去离子水中,滴加约0.3g浓盐酸配成均相溶液。称量实施例1制备的载体50g,采用等体积浸渍法浸渍氯铂酸溶液,室温下晾干后,经120℃干燥3h,500℃焙烧4h,即得异构化催化剂Pt-USY,催化剂中铂的质量百分比含量约为0.74%,超稳Y分子筛的质量百分比含量约为84%。

[0046] 实施例6

[0047] 取实施例4、5制备的催化剂20mL装入固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应,反应原料为环己烷:桥式四氢双环戊二烯质量比2:1的混合溶液,原料中添加40μg/g的二氯乙烷,或者45μg/g的二溴乙烷,或者50μg/g的2-氯乙醇,在反应温度144、148、152℃,氢气压力0.6MPa,氢油体积比1800的条件下考察桥式四氢双环戊二烯异构化转化率和选择性,实验结果如表1所示。

[0048] 对比实施例1:采用钠含量0.05%的超稳Y分子筛制备异构化催化剂,制备方法与实施例3、4相同,取所制备的对比催化剂20mL装入固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应,在与实施例6相同的反应条件下考察其异构化转化率和选择性,实验结果见表1所示。

[0049] 对比实施例2:采用钠含量1.5%的超稳Y型分子筛制备催化剂中分子筛质量百分含量为50%的异构化催化剂,其它制备方法与实施例3、4相同,取所制备的对比催化剂20mL装入固定床反应器中进行桥式四氢双环戊二烯异构化反应,在与实施例6相同的反应条件下考察其异构化转化率和选择性,实验结果见表1所示。

[0050] 表1桥式四氢双环戊二烯异构化反应结果

[0051]

催化剂	原料 添加物	反 应	Endo-THDCPD 转化率/%	Exo-THDCPD 收率/%	Exo-THDCPD 选择性/%	反式 十	金刚 烷
-----	-----------	--------	----------------------	--------------------	---------------------	---------	---------

[0052]

		温 度				氢萘 /%	/%
Pt-USY	二氯乙 烷	152	96.16	89.88	93.47	1.69	0.81
	二溴乙 烷	152	96.52	90.02	93.27	1.70	0.80
	2-氯乙 醇	152	97.48	90.56	92.90	1.81	0.85
	无	152	93.56	82.47	88.15	2.26	1.14
Ni-USY	二氯乙 烷	144	85.67	82.11	95.85	1.30	0.37
	二氯乙 烷	148	92.17	87.46	94.89	1.79	0.52
	二氯乙 烷	152	98.00	92.59	94.48	2.10	0.66
	无	152	93.70	84.30	89.97	2.18	1.68
对比 1	无	152	94.59	80.62	85.23	6.69	1.70
对比 2	无	152	81.68	76.31	93.43	1.61	1.23

[0053] 由以上实施例的异构化反应结果可以看出,在本发明的异构化催化剂和适当的反应条件下,桥式四氢双环戊二烯异构化转化率可以达到95%以上,目的产物挂式四氢双环戊二烯产率可以达到90%以上,可以达到较高的异构化选择性。钠含量较高的超稳Y分子筛制备的对比催化剂1,虽然有较高的异构化转化率,但是反应生成的反式十氢萘等副产物较多,导致选择性较差;而催化剂中分子筛含量较低的对比催化剂,虽然具有较好的反应选择性,但是催化剂的整体活性较差,从而导致目标产物收率较低。异构化原料溶液中添加痕量含氯有机物,可以明显提高异构化转化率,并可减少副产物反式十氢萘和金刚烷的生成量,从而可以明显提高异构化选择性。

[0054] 以上所述,仅为本发明较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。