

一种用于制备异丙苯的催化剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及用于制备异丙苯的催化剂，尤其涉及利用 α , α -二甲基
5 苄醇 (DMBA) 制备异丙苯的催化剂，及其制备方法与应用。

背景技术

环氧丙烷 (Propylene Oxide, 简称PO) 是一种重要的有机化工原料，主要用于生产聚醚多元醇、丙二醇、丙二醇醚等，其中聚醚多元
10 醇消费比例约占70%左右。目前，PO商业化生产方法主要有氯醇法，共氧化法 (PO/SM) 以及过氧化异丙苯循环法 (CHP)。CHP工艺具有以下优点：整个工艺的转化率与选择性非常高；产物只有PO，不受副产物苯乙烯价格波动的影响，可以为生产商带来更稳定的经济效益；该工艺流程相对简单，固定投资比PO/SM法低1/3，而且CHP工艺对设
15 备防腐要求也比较低。CHP法生产环氧丙烷技术中，丙烯环氧化过程中生成大量的 α , α -二甲基苄醇 (DMBA)，需要通过氢解反应生成异丙苯，重新参与反应循环。

美国专利 US6646139B2 提出了 α , α -二甲基苄醇催化氢解制备异丙苯的工艺过程，该技术以 H_2 为氢源，以铜-Cr 为催化剂，虽然 α , α -
20 二甲基苄醇转化率达到 99%，但选择性低于 98%，且该催化剂制备中使用 Cr 元素，环境污染严重。中国专利 CN101733093 B 报道使用氧化铝或沸石负载金属钨或钨和 Pt 的混合物为反应，在反应温度低于 160 $^{\circ}C$ 条件下，实现 α , α -二甲基苄醇转化率大于 99.5%，异丙苯选择性大于 99.5%，该专利中载体较强的酸性会明显导致 α , α -二甲基苄醇脱水
25 中间产物甲基苯乙烯的聚合，该专利未提及催化剂稳定性的技术问题。中国专利申请 CN104230640 A 提出采用钨/SiO₂ 催化剂，在反应温度 180 $^{\circ}C$ 条件下，可实现 α , α -二甲基苄醇 100%转化，但异丙苯选择性低于 98.5%。

一种公知的异丙苯的制造方法为：在脱水催化剂的存在下，使枯
30 醇脱水，变成 α -甲基苯乙烯，然后在加氢催化剂的存在下，使 α -甲基苯乙烯加氢变为枯烯(例如, European Chemical News Volume 74 Number 19475-11 March 2001)。中国专利 CN1732139A 公开将枯醇和氢提供给

脱水催化剂，得到含有生成的 α -甲基苯乙烯和水、和氢的混合物；及将该混合物提供给加氢催化剂，根据脱水反应后的 α -甲基苯乙烯溶液中含有的水不凝集为准来选择反应温度及压力。反应温度优选 150 至 300℃，反应压力优选 100 至 2000kPa。温度低于 150℃时，压力高于 2000kPa 时，有时在脱水反应出口水凝集，使加氢催化剂的性能降低。但是，公知的方法不能满足低成本且高效地制造异丙苯。

现有技术应用于催化 α ， α -二甲基苄醇脱水加氢制备异丙苯过程中，存在催化剂活性和选择性有待进一步提高，稳定性差以及环境污染严重等问题。

10

发明内容

为了克服现有技术中存在的催化剂活性和选择性不高、稳定性差以及环境污染严重的技术问题，本发明提供一种高活性、高选择性的负载型钨类催化剂，该催化剂具有优异的催化活性和选择性，而且抗水合性能优异，稳定性优良。

本发明的目的之一在于提供一种制备异丙苯的催化剂，尤其是从 α ， α -二甲基苄醇制备异丙苯的催化剂，所述催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性组分，所述载体包括载体基体和负载于所述载体基体上的改性助组分，其中，所述活性组分包括金属钨和/或其氧化物，所述改性助组分包括磷和/或其氧化物。

其中，除非另有说明，载体基体没有特别限制，可采用本领域常用的催化剂载体。在一种优选的实施方式中，所述载体基体选自二氧化硅、氧化铝和活性炭中的至少一种，优选氧化铝。

在一种优选的实施方式中，所述载体基体的孔径为 10~25nm，比表面积 50~180m²/g；更优选地，所述载体基体的孔径为 12~18nm，比表面积 120~160m²/g。

在一种优选的实施方式中，在所述催化剂中，所述金属钨和/或其氧化物的含量为 0.01~5wt%。在进一步优选的实施方式中，在所述催化剂中，所述金属钨和/或其氧化物的含量为 0.05~1wt%，例如 0.05~0.5wt%，其中，所述金属钨和/或其氧化物的含量以其中钨元素的含量计。

在本发明中，金属钨的来源没有特别限制，优选但不限于氯化钨、

硝酸钯和氯钯酸中的至少一种。

在一种优选的实施方式中，所述金属钯的分散度为 5~10%，优选为 6.5~8.5%。

其中， α ， α -二甲基苄醇氢解反应是脱水和加氢反应两个步骤的耦合，研究发现脱水是反应的控制步骤，所以在催化剂的调控上我们首先要提高的是催化剂的脱水活性，从而提高整个反应的反应速率。金属钯的分散度与其晶粒大小有一定关系，一般晶粒越大、分散度越小。研究也发现 Pd 分散度并不与晶粒的大小呈线性关系，因为 TEM 分析发现，分散度变小的催化剂上 Pd 晶粒的尺寸并没有发生明显的变大。此外，Pd 催化剂适当的晶粒增长有助于提高反应选择性。因此，需要控制其分散度在一合理范围之内。

采用氢氧滴定方法测定 Pd 金属分散度。具体分析步骤为：将催化剂在一定氢气流下升温至 120℃(升温速率 10℃/min)，恒温 2h，然后升温至 145℃进行氩气吹扫 1h 后降至室温(氩气气氛下)。氧的化学吸附：在室温下，向样品管中脉冲通入氧直至饱和，然后用氩气吹扫 40 min。氢滴定量的测定：利用六通进样阀做氢气的定量脉冲(定量管体积 0.3 mL)。色谱仪上前后峰的面积之差可以求出消耗的氢的量，从而可计算催化剂上金属 Pd 的分散度。

在一种优选的实施方式中，所述活性组分还包括活性助金属和/或其氧化物，优选地，所述活性助金属选自金属铜、金属锌、金属钴、金属锡、金属镍和金属银中至少一种，例如金属铜。在进一步优选的实施方式中，在所述催化剂中，所述活性助金属和/或其氧化物的含量为 0.0001~0.2wt%，优选为 0.0007~0.2wt%，所述活性助金属和/或其氧化物的含量以其中助金属元素的含量计。

在本发明中，活性助金属的来源没有特别限制，例如但不限于活性助金属氯化物、活性助金属硝酸化合物和活性助金属醋酸化合物等中的至少一种。

活性助金属（例如 Cu）改性的 Pd 基双/多金属催化剂可提高催化剂的异丙苯选择性，尤其是初期选择性。优选地，催化剂中 Pd 的重量含量大于活性助金属（例如 Cu），即 Pd 与活性助金属（例如 Cu）的重量比 > 1。

在一种优选的实施方式中，在所述催化剂中，所述改性助组分（磷

和/或其氧化物)的含量为 0.2~20wt%。在进一步优选的实施方式中,在所述催化剂中,所述改性助组分(磷和/或其氧化物)的含量为 1~15wt%,更优选 1~7wt%,其中,磷和/或其氧化物的含量以其中磷元素的含量计。

- 5 在本发明中,对磷的来源没有特别限制,优选但不限于磷酸、磷酸二氢钾、亚磷酸和磷酸钙等中的至少一种。

发明人经过大量实验研究发现,当采用磷对载体进行改性后,可以明显提高催化剂的加氢活性和稳定性,尤其是水热稳定性。尤其同时在催化剂中引入活性助组分(活性助金属)时,在提高 α , α -二甲基
10 苄转化率和异丙苯选择性方面具有明显的技术效果。

在一种优选的实施方式中,如果载体基体不是二氧化硅,则所述改性助组分还可以包括二氧化硅。

在本发明催化剂中,采用二氧化硅改性(尤其是用于改性氧化铝载体基体),可以提高催化剂活性和稳定性。这里,优选采用氧化铝
15 作为载体基体。

在一种优选的实施方式(其中载体基体不是二氧化硅)中,在所述催化剂中,二氧化硅的含量为大于 0~60wt%,优选为大于 0~40wt%,例如大于 0~20wt%,其中,所述二氧化硅的含量以其分子的含量计。

其中,在采用硅改性后,催化剂孔径变大,改善反应物和产物的
20 扩散速度,从而提高转化率和选择性。此外,还发现含硅的催化剂具有更好的脱水活性,也有利于加快氢解反应速率。

在一种优选的实施方式(其中载体基体不是二氧化硅)中,在采用硅改性后,其中以元素记所述硅和磷的摩尔比例 ≤ 20 ,优选 ≤ 10 ,更优选 ≤ 4 ,但不是 0,其中在所述催化剂中,所述改性助组分磷和/或其氧化物的含量为 0.2~20wt%,优选为 1~15wt%,更优选 1~7wt%,其中磷和/或其氧化物的含量以其中磷元素的含量计,以及在所述催化剂
25 中,二氧化硅的含量为大于 0~60wt%,优选为大于 0~40wt%,例如大于 0~20wt%。

这样,可明显提高催化剂的高温水热稳定性。如所述催化剂经高
30 温水热处理,其比表面积和平均孔径的变化显著变小,例如优选其比表面积变化小于 30%,平均孔径变化小于 20%;更优选的所述催化剂的比表面积变化小于 10%,平均孔径变化小于 10%。

其中,所述高温水热处理的温度为 100~300℃,处理时长为 20~300h。
高温水热稳定性按照如下步骤测定:

(a) 具体催化剂高温水热处理步骤: 将催化剂分散于过量水中, 然后一起放置于晶化釜中, 晶化釜密封后放于 200℃烘箱中, 保持 240h。

5 (b) 催化剂比表面积和孔径的测定方法。具体分析步骤为: 催化剂载体及催化剂的物理性质(如样品的比表面积、孔径、孔容等)采用氮气物理吸附(ASAP 2020M, Micromeritics)进行分析。在分析测试前, 先对样品在 300℃下真空脱气 3h, 以除去样品中吸附的杂质和水分, 然后在液氮环境下(-196℃)分析测试样品的氮气吸附-脱附等
10 温线。

样品的比表面积(S_{BET})是由相对压力 P/P_0 在 0.05 - 0.20 范围内的氮气吸附数据根据 BET 方程(3-1)计算:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (3-1)$$

其中, P 为实际测量压力; P_0 为吸附温度下的饱和蒸气压; V 为氮气在
15 压力为 P 时的吸附体积; V_m 为单层饱和吸附时需要的氮气的体积; C 为吸附热常数。

样品的孔径分布(D_p)采用 BJH 方法(Barret-Joyner-Halensa)计算, 该方法基于毛细管凝聚现象, 即蒸气压 P 与液体的曲率半径 r_k 存在以下关系:

$$20 \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2r \cdot V_m \cdot \cos\theta_k}{RT \cdot r_k} \quad (3-2)$$

其中, r 为液氮的表面张力, 为 10^{-5} N/cm; V_m 为液氮的摩尔体积; θ_k 为弯月面与固体孔壁的接触角; R 为理想气体常数; T 为测试时的温度。在实验中得到在不同压力 P/P_0 下的吸附量 V , 通过公式(3-2)得到 V 与 r_k 的关系, 以 dV/dr_k 对 r_k 作图, 即得到样品的孔径分布曲线。

25 在一种优选的实施方式中, 所述催化剂还包括助催化剂, 更优选地, 所述助催化剂为含硫化合物, 其来源优选为含硫有机物。

优选地, 以所述载体及负载于其上的活性组分为催化剂主体, 所述助催化剂负载于所述催化剂主体上。

在进一步优选的实施方式中, 在所述催化剂中, 所述助催化剂的
30 含量为大于 0~1wt%, 优选为大于 0~0.8wt%, 其中, 所述助催化剂的

用量以其中有效元素，例如硫元素的用量计。

在本发明中，含硫化合物的来源没有特别限制，优选但不限于叔壬基多硫化物、叔丁基多硫化物、噻吩和二甲基二硫等中的至少一种。

其中，含硫化合物优先吸附在催化剂表面的低配位不饱和活性中心，形成催化剂上不稳定活性中心的局部中毒现象，这样可以较好的抑制由于催化剂初活性较高引起的催化剂局部过热，避免了金属晶粒长大及异丙苯过度加氢至异丙基环己烷，同时可以有效地控制并异丙苯（2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷）的生成，在明显提高催化剂运行稳定性的同时增加异丙苯选择性。

10 在所述催化剂的金属钯上无双桥式 CO 吸附位（Compressed-bridge-bonded CO），优选地，在所述催化剂的一氧化碳吸附原位红外光谱中，在 $2000-1950\text{cm}^{-1}$ 区间无吸收峰。

在一种优选的实施方式中，在所述催化剂的金属钯上含有线式 CO 吸附位、单桥式 CO 吸附位和面式 CO 吸附位。在进一步优选的实施方式中，在所述催化剂的一氧化碳吸附原位红外光谱中，在 $2150-2050\text{cm}^{-1}$ 、 $1950-1900\text{cm}^{-1}$ 和 $1900-1850\text{cm}^{-1}$ 区间有吸收峰。

一般情况下，钯金属催化剂具有四种特殊特征 CO 吸附位，分别对应 CO-FTIR 谱图的 $2150-2050\text{cm}^{-1}$ 、 $2000-1950\text{cm}^{-1}$ 、 $1950-1900\text{cm}^{-1}$ 和 $1900-1850\text{cm}^{-1}$ 区间内明显的吸收峰，所述吸收峰分别归属于 CO 在 Pd 表面上的线式 CO 吸附位、双桥式 CO 吸附位、单桥式 CO 吸附位和面式 CO 吸附位。

CO 在催化剂表面吸附的红外光谱如下测定：

CO 傅里叶红外光谱(CO-FTIR): CO 吸附的 FT-IR 测试在 THERMO NICOLET 4700 NEXUS 型红外光谱仪上进行，分辨率 4cm^{-1} 。样品在 25 Harrick 原位池中进行还原预处理，然后先于测试温度下扫描背景光谱，再通入 CO 气体进行吸附，吸附平衡后用氮气对样品吹扫至检测不到 CO 气相红外吸收峰，采集测定温度下的红外光谱，并减去相应温度下背景光谱，得到 CO 在催化剂表面吸附的红外光谱。

本发明的目的之二在于提供本发明目的之一所述催化剂的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、将含磷化合物的水溶液和载体基体混合，干燥、焙烧得到含磷的载体；

步骤 2、将所述载体加入含钨化合物的溶液中，干燥、焙烧得到氧化态催化剂前体；

步骤 3、对所述氧化态催化剂前体进行还原处理，得到催化剂。

在一种优选的实施方式中，在步骤 1 之后步骤 2 之前任选地进行
5 步骤 1'：

步骤 1'：将含磷的载体与硅胶的水溶液混合，干燥、焙烧得到含磷和硅的载体。

在一种优选的实施方式中，在步骤 1、步骤 2 和步骤 1'中，所述干燥如下进行：于 60~200℃干燥 4~36 小时，优选地于 150℃干燥 6 小时，
10 或者优选地于 110℃干燥 8 小时。

在一种优选的实施方式中，在步骤 1、步骤 2 和步骤 1'中，所述焙烧温度为 400~700℃，优选地，焙烧温度为 400~500℃。

在本发明中，对步骤 1 所述含磷化合物没有特别限制，优选但不限于磷酸、磷酸二氢钾、亚磷酸、磷酸钙和磷酸氢铵等中的至少一种。

在一种优选的实施方式中，在步骤 2 中，所述含钨化合物的溶液中还含有含活性助金属化合物。
15

在本发明中，除非另有说明，所述载体基体没有特别限制，优选选自氧化铝、二氧化硅和活性碳中的至少一种，更优选氧化铝；含钨化合物没有特别限制，优选但不限于氯化钨、硝酸钨和氯钨酸等中的至少一种；含活性助金属化合物没有特别限制，例如但不限于活性助金属氯化物、活性助金属硝酸化合物和活性助金属醋酸化合物等中的至少一种，优选地，所述活性助金属选自金属铜、金属锌、金属钴、金属锡、金属镍和金属银中至少一种，例如金属铜。
20

在一种优选的实施方式中，在步骤 3 中，采用氢气进行还原处理。
25 在进一步优选的实施方式中，在步骤 3 中，所述还原的温度为 40~300℃，优选为 200~300℃，更优选为 250℃；氢气体积空速为 50~500h⁻¹，优选为 80~150h⁻¹，更优选为 100 h⁻¹。

在一种优选的实施方式中，所述方法还包括步骤 4：

步骤 4、将步骤 3 所述的催化剂加入到含助催化剂的溶液中，干燥
30 得到进一步的催化剂。

在进一步优选的实施方式中，所述助催化剂为含硫化合物，更优选地所述含硫化合物的来源为含硫有机物，还优选所述含硫有机物选

自叔壬基多硫化物、叔丁基多硫化物、噻吩和二甲基二硫中的至少一种。

在本发明所述制备方法中，含钨化合物和含磷化合物基于 1L 载体基体用量如下：

- 5 含钨化合物的用量优选为 0.06g/L~30g/L，更优选地，含钨化合物的用量为 0.5g/L~10g/L，以其中钨元素的用量计；和

所述含磷化合物的用量优选为 2g/L~100g/L，更优选为 5g/L~80g/L，其中，所述含磷化合物的用量以其中磷元素的用量计。

- 10 如果存在，含活性助金属的化合物，硅胶和/或含硫有机物的用量基于 1L 载体基体如下：

含活性助金属的化合物的用量优选为 0.0006g/L~1.2g/L，更优选为 0.01g/L~1.0g/L，以其中活性助金属元素的用量计；

所述硅胶的用量优选为 6~300g/L，更优选为 20~200g/L，其中，硅胶的用量以其中二氧化硅的用量计；

- 15 所述助催化剂例如含硫化合物的用量为 0.0001g/L~3g/L，优选为 0.01g/L~1g/L，更优选为 0.05 g/L~0.2 g/L，其中，所述含硫化合物的用量以其中有效元素，例如硫元素的用量计。

本发明所述催化剂的制备方法中，所述的溶液均为其溶质充分溶解于其良溶剂中形成的溶液，优选为水溶液。

- 20 本发明的目的之三在于提供本发明目的之一所述催化剂或本发明目的之二所述方法得到的催化剂在异丙苯制备中的应用。

本发明的目的之四在于提供一种异丙苯的制备方法，尤其是从 α ， α -二甲基苄醇制备异丙苯方法，优选采用本发明目的之一所述催化剂或本发明目的之二所述方法得到的催化剂进行。

- 25 在一种优选的实施方式中，所述制备方法包括：在所述催化剂下，将原料与氢气接触进行反应，得到异丙苯。在进一步优选的实施方式中，所述原料包括含有 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料。在更进一步优选的实施方式中，所述含有 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料包括惰性溶剂（优选为异丙苯）和 α ， α -二甲基苄醇。例如为：过氧化氢异丙苯法制环氧丙烷工艺中分离环氧丙烷后的塔釜液和/或由过氧化氢异丙苯还原后获得的物料。其中，所述惰性溶剂必须对反应物和生成物实质上不具有活性，例如长链烷烃（辛烷、十二烷）和芳香族的单环芳烃（苯、甲
- 30

苯、乙苯、正丙苯、正丁苯、异丙苯)等;具体地,所述惰性溶剂为对反应物和生成物实质上不具有活性的烃类,且与二甲基苄醇具有较好的相容性的有机溶剂即可,但优选异丙苯,不影响后期反应。

在一种优选的实施方式中,所述原料中含有 1~100%的 α , α -二甲基苄醇, 0~99%的惰性溶剂(优选异丙苯)。在进一步优选的实施方式中,所述原料中含有 50~75%的 α , α -二甲基苄醇, 25~50%的惰性溶剂(优选异丙苯)。

在本发明中,原料中各组分的具体含量没有特别限制,作为非限制性举例,物料中以重量百分比计, α , α -二甲基苄醇的烃类物料约 55wt%, 异丙苯约 43 wt%, 及其它烃类的含量约 2 wt%, 所述其它烃类可以包括正丙苯、甲基苯乙烯、苯乙酮、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。

在一种优选的实施方式中,在所述制备方法中,压力为 0.1~4.0MPa, 温度为 130~220℃, 液相体积空速为 1~20 h⁻¹, 氢气和 α , α -二甲基苄醇摩尔比>4。在进一步优选的实施方式中,压力在 0.5~3.0MPa, 温度为 150~200℃, 液相体积空速为 4~15 h⁻¹, 氢气和 α , α -二甲基苄醇摩尔比>5。

在一种优选的实施方式中,所述制备方法采用液相热循环工艺, 优选地,循环比为 1~10, 优选为 4~8。这里,“液相热循环工艺”是指催化剂床层出口液相热物料未经冷却分水而直接循环至催化剂床层。

在一种优选的实施方式中,本发明的制备方法包括以包含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料和氢气为原料,通过串联的第一催化剂床层和第二催化剂床层,优选采用液相热循环工艺,得到所述异丙苯;

其中,

所述第一催化剂床层的催化剂填充量大于等于第二催化剂床层;

所述第一催化剂床层的入口温度不高于第二催化剂床层入口温度。

所述第一催化剂床层的液相热循环比优选为 1~10;

所述第二催化剂床层的液相热循环比优选为 0~2。

在一种优选的实施方式中,所述第一催化剂床层的催化剂填充量与第二催化剂床层的催化剂填充量的体积比为(1~6):1, 优选为(2~4):1。

在所述第一催化剂床层中,氢气与液相的体积比优选为 300~1000, 更优选为 400~800; 和/或在所述第二催化剂床层中,氢气与液相的体

积比优选为 100~800，更优选为 200~400。

在一种优选的实施方式中，所述第一催化剂床层的反应温度为 130~190℃，反应压力 0.1~5MPa，液相体积空速 1.0~20h⁻¹。在进一步优选的实施方式中，所述第一催化剂床层的反应温度为 150~170℃，反应压力 0.5~3.0MPa，液相体积空速 1~5h⁻¹，循环比 2~8。

其中，所述液相为新鲜油，所述新鲜油是指就是未经液相热循环工艺稀释的原料进料。在一种优选的实施方式中，所述第二催化剂床层的反应温度为 150~230℃，反应压力 0.1~5MPa，液相体积空速 2.0~10 h⁻¹。在进一步优选的实施方式中，所述第二催化剂床层的反应温度为 160~190℃，反应压力 0.5~3MPa，液相体积空速 4~8 h⁻¹。

优选地，所述第一催化剂床层的催化剂包括金属 Pd 和/或氧化物、以及载体。

优选地，所述第二催化剂床层的催化剂包括金属 Pd 和/或氧化物、金属助剂和/或其氧化物、以及载体；优选地，所述金属助剂选自 Fe、Co、Ni、Ca、Mg、Cu 中的至少一种，更优选选自 Cu、Ni、Mg 中的至少一种。

优选地，所述第一催化剂床层的催化剂和/或所述第二催化剂床层的催化剂是本发明目的之一提供的用于制备异丙苯的催化剂。

在本发明中，设置第一催化剂床层的填充量大于等于，优选明显高于第二催化剂床层的填充量，使原料在第一催化剂床层尽量反应，如果还有余量未反应完全，则进入第二催化剂床层进行稍高温的反应。具体地，当原料中反应物浓度较高时反应过程中放热量较大，所以第一个床层采用液相热循环形式，总体积空速高，具有带热的作用，防止床层温度过高和局部热点的形成，有利于催化剂的选择性和稳定性；而第二个床层采用较高温，从而实现少量剩余反应物的高转化。这样，产品中杂质含量明显降低。

在一种优选的实施方式中，在从 α, α-二甲基苄醇制备异丙苯的方法中，α, α-二甲基苄醇转化率大于 99.5%，异丙苯选择性大于 99.8%。

所述转化率和选择性的计算公式如下：

$$\alpha, \alpha\text{-二甲基苄醇转化率}(\%) = [(W_1^0 - W_1^t) / W_1^0] \times 100\%;$$

$$\text{异丙苯选择性}(\%) = [((W_2^t - W_2^0) / M_2) / ((W_1^0 - W_1^t) / M_1)] \times 100\%;$$

其中，w₁⁰表示原料中 α, α-二甲基苄醇的质量；w₁^t表示产品中 α, α-

二甲基苄醇的质量； w_2^0 表示原料中异丙苯的质量； w_2^t 表示产品中异丙苯的质量。 M_1 为 α , α -二甲基苄醇的摩尔分子量； M_2 为异丙苯的摩尔分子量。

本发明所述从 α , α -二甲基苄醇制备异丙苯的方法中，在负载型钨类活性组分存在下， α , α -二甲基苄醇脱水加氢制异丙苯的催化过程，提供了适宜的脱水酸中心和加氢金属活性中心，并较好地抑制由于催化剂初活性较高引起的催化剂局部过热，避免了金属晶粒长大及异丙苯过度加氢至异丙基环己烷，同时有效控制并异丙苯的生成，在明显提高催化剂运行稳定性的同时增加异丙苯选择性。

10 本发明还提供了所述制备方法在环氧丙烷制备中的应用，例如如下进行：

步骤 1、通过异丙苯氧化得到过氧化氢异丙苯；

步骤 2、过氧化氢异丙苯和丙烯反应得到环氧丙烷和 α , α -二甲基苄醇；

15 步骤 3、通过精馏分离环氧丙烷后得到含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料；

步骤 4、利用本发明的中提及的催化剂和方法对得到的含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料进行处理，得到异丙苯，再循环回步骤 1 进行重复利用。

20 在本发明中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本发明中具体公开。在上文中，各个技术方案之间原则上可以相互组合而得到新的技术方案，这也应被视为在本发明中具体公开。

与现有技术相比，本发明至少具有如下有益效果：

(1) 本发明所述催化剂在载体中加入改性助组分 P 能够明显改善和提高催化剂的加氢活性和稳定性；特别地，载体中引入改性助组分 P 和 SiO_2 ，且硅和磷摩尔比为一定值时，能够明显提高催化剂水热稳定性。

(2) 在同时在催化剂中引入所述活性助组分时，能够明显提高 α ,

α -二甲基苄转化率和异丙苯选择性;

(3) 在催化剂中引入助催化剂, 避免了异丙苯过度加氢至异丙基环己烷, 同时可以有效地控制并异丙苯(2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷)的生成, 在明显提高催化剂运行稳定性的同时增加异丙苯选择性。

5 (4) 在本发明提供的液相热循环的异丙苯制备方法中, 反应热量利用更加合理, 可明显降低装置能耗和成本, 高效生产异丙苯。

(5) 本发明所述制备异丙苯的方法, 在负载型 Pd 类催化剂存在下, α , α -二甲基苄醇脱水加氢制异丙苯的催化过程, 提供了适宜的脱水酸中心和加氢金属活性中心, 并较好的抑制由于催化剂初期活性较
10 高引起的催化剂局部过热导致的异丙苯过度加氢至异丙基环己烷, 同时有效控制并异丙苯的生成, 在明显提高催化剂运行稳定性的同时增加异丙苯选择性。

总之, 本发明通过制备水热稳定性好且具有优异脱水性能的载体, 并采用其负载加氢金属, 从而制备性能良好的氢解催化剂, 实现脱水
15 和加氢两个反应的耦合, 并通过采用液相热循环工艺, 能量利用更加合理; 同时防止催化剂床层局部过热导致催化剂性能下降, 实现低成本、且高效的异丙苯制造。

具体实施方式

20 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述, 有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明, 不能理解为对本发明保护范围的限制, 本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

实施例和对比例(或比较例)中所用原料组成如表 1 所示。

25

表 1：所用原料组成

原料组成	重量组成 w%
异丙苯	43.25
正丙苯	0.08
甲基苯乙烯	0.12
苯乙酮	1.02
α ， α -二甲基苄醇	55.26
并异丙苯 (2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷)	0.27

5 催化剂各组分含量分析：通过 X 射线荧光分析方法测定催化剂中具体元素组成，不同元素具有波长不同的特征 X 射线谱，而各谱线的荧光强度又与元素的浓度呈一定关系，测定待测元素特征 X 射线谱线的波长和强度就可以进行定性和定量分析。

一、催化剂的制备和评价

实施例 1

1、催化剂制备

10 将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，
15 氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

20 操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

5 实施例 2

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 400℃焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液
10 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

15 2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂, 以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下:

反应温度: 150℃

20 反应压力: 2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

25 实施例 3

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 400℃焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液
30 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为

250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。CO-FTIR 分析结果见附图 1。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，
5 以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

10 液相热循环比：4

氢/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

实施例 4

15 1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P35 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃C 干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨
20 基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

25 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，
以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

30 原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比：4

氢/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

实施例 5

1、催化剂制备

- 5 将氧化铝 1 升与含 P5.0 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

- 10 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂前体。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

- 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，
15 以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

- 20 液相热循环比：4

氢/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

实施例 6

- 25 1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

- 将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。
30

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂前体 II。

将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，经 110℃ 干燥得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。CO-FTIR 分析结果见附图 1。

2、催化剂评价

- 5 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

- 10 原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比：4

氢/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

- 15 实施例 7

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P35 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃ 干燥 8 小时，400℃ 焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

- 20 将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃ 干燥 8 小时，500℃ 焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂前体 II。

- 25 将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，经 110℃ 干燥得到钨基催化剂。催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

- 30 操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h^{-1}

液相热循环比: 4

氢/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

1000 小时评价的平均结果见表 5。

5 实施例 8

重复实施例 2 的过程, 区别在于: 氯钨酸-硝酸镍水溶液中含钨 10.0 克、含镍 1.2 克。催化剂主要组成见表 2。

重复实施例 2 的催化剂评价, 同样地, α , α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均较高。

10 实施例 9

重复实施例 2 的过程, 区别在于: 氯钨酸-硝酸钴水溶液中含钨 0.5 克、含钴 0.0006 克。催化剂主要组成见表 2。

重复实施例 2 的催化剂评价, 同样地, α , α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均较高。

15 实施例 10~13

重复实施例 7 的过程, 区别在于: 分别采用含硫 0.01g、0.05g、0.2 克和 1g 的二叔壬基多硫化物。催化剂主要组成见表 2。

重复实施例 7 的催化剂评价, 同样地, α , α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均较高。

20 实施例 14

重复实施例 6 的过程, 区别在于催化剂制备:

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 400°C 焙烧 4 小时, 制得含 P 的催化剂载体。

25 将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO_2 质量浓度为 5% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、 500°C 焙烧, 得到含 P/Si 的载体;

将上述含 P/Si 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 500°C 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

30 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250°C , 氢气体积空速为 100小时^{-1} , 得到钨基催化剂前体 II。

将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍, 得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

重复实施例 6 的催化剂评价, 同样地, α , α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均较高。

催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

实施例 15

5 重复实施例 6 的过程, 区别在于催化剂制备:

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 400℃ 焙烧 4 小时, 制得含 P 的催化剂载体。

将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 10% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、500℃ 焙烧, 得到含 P/Si 的载体;

10 将上述含 P/Si 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 500℃ 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂前体 II。

15 将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍, 得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

实施例 15 得到的催化剂采用的载体中不仅含有 P, 还含有硅, 利用其进行 α , α -二甲基苄醇加氢制异丙苯时, α , α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均更高于实施例 6。

20 催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

实施例 16

重复实施例 6 的过程, 区别在于催化剂制备:

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 400℃ 焙烧 4 小时, 制得含 P 的催化剂载体。

25 将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 20% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、500℃ 焙烧, 得到含 P/Si 的载体;

将上述含 P/Si 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 500℃ 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

30 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂前体 II。

将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环

己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

实施例 17

重复实施例 6 的过程，区别在于催化剂制备：

- 5 将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃ 干燥 8 小时，400℃ 焙烧 4 小时，制得含 P 的催化剂载体。

将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 30% 的硅胶水溶液 600 克混合，干燥、500℃ 焙烧，得到含 P/Si 的载体；

- 10 将上述含 P/Si 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃ 干燥 8 小时，500℃ 焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂前体 II。

- 15 将上述钨基催化剂前体 II 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

分析实施例 14~17：实施例 14~17 得到的催化剂采用的载体中不仅含有 P，还含有硅和硫，利用其进行 α ， α -二甲基苄醇加氢制异丙苯时， α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均更高于实施例 6。

- 20 实施例 18

重复实施例 14 的过程，区别在于催化剂评价：

- 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，所述物料先通过第一个催化剂床层，然后在经过第二个催化剂床层，两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 4:1，两个反应器的操作条件如下：

第一催化剂床层：

入口温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：2.0h⁻¹

- 30 液相热循环比：4

氢气/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

第二个催化剂床层：

入口温度: 160℃

反应压力: 2.0MPa

液相热循环比: 0

200 小时评价的平均结果见表 5。

5 实施例 19

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 400℃焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 10% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、500℃焙烧, 得到含 P/Si 的载体;

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂, 催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂, 以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下:

20 反应温度: 150℃

反应压力: 2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

25 200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

实施例 20

1、催化剂制备

30 将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 400℃焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

将上述钨基催化剂 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和性质见表 2。

5 2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

10 反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比：4

氢气/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

15 实施例 21

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

20 将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 10% 的硅胶水溶液 600 克混合，干燥、500℃焙烧，得到含 P/Si 的载体；

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

25 将上述钨基催化剂 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

30 操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h^{-1}

液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

5 催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

实施例 22

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含 P8.0 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 400°C 焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

10 将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO_2 质量浓度为 10% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、 500°C 焙烧, 得到含 P/Si 的载体;

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 500°C 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

15 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250°C , 氢气体积空速为 100小时^{-1} , 得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂, 20 以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下:

反应温度: 150°C

反应压力: 2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h^{-1}

25 液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

实施例 23

1、催化剂制备

30 将氧化铝 1 升与含 P4.0 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 400°C 焙烧 4 小时, 制得催化剂载体。

将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO_2 质量浓度为 10% 的硅胶水溶

液 600 克混合，干燥、500℃焙烧，得到含 P/Si 的载体；

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

- 5 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

- 10 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

- 15 液相热循环比：4

氢气/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

比较例 1

- 20 1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

- 25 催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

- 30 反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

氢/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

5 比较例 2

1、催化剂制备

将氧化铝 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0g 的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度
10 为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂, 以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

15 操作条件如下:

反应温度: 150℃

反应压力: 2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

20 氢/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

比较例 3

1、催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶
25 液 2000 克混合, 经 110℃干燥 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。

将上述钨基催化剂 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶
30 液 550 克浸渍, 得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂,

以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下:

反应温度: 150°C

反应压力: 2.0MPa

5 原料新鲜油体积空速: 1.6h⁻¹

液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质, 参见表 4。

10 比较例 4

1、催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110°C 干燥 8 小时, 500°C 焙烧 4 小时, 得到氧化态钨基催化剂 I。

15 将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 250°C, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。

将上述钨基催化剂 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍, 得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

20 在固定床反应器进行加氢操作, 反应器中装填上述制备的催化剂, 以连续方式进行含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下:

反应温度: 150°C

反应压力: 2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h⁻¹

25 液相热循环比: 4

氢气/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

200 小时评价的平均结果见表 5。

比较例 5

1、催化剂制备

30 将氧化铝载体载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 10% 的硅胶水溶液 600 克混合, 干燥、500°C 焙烧, 得到含 Si 的载体;

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110

℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和性质见表 2。

5 催化剂主要组成和性质见表 2 和表 3。

2、催化剂评价

在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

10 反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比：4

氢气/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

15 200 小时评价的平均结果见表 5。

催化剂高温水热处理后的物理性质，参见表 4。

比较例 6

1、催化剂制备

20 将氧化铝载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 10%的硅胶水溶液 600 克混合，干燥、500℃焙烧，得到含 Si 的载体；

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，得到氧化态钨基催化剂前体 I。

将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 250℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂。

25 将上述钨基催化剂 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成见表 2。

催化剂主要组成和性质见表 2。

2、催化剂评价

30 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中装填上述制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速：1.6h⁻¹

液相热循环比：4

氢气/ α ， α -二甲基苄醇摩尔比：8

5 200 小时评价的平均结果见表 5。

表 2：催化剂主要组成

项目	Al ₂ O ₃ wt%	Pd wt%	M wt%	P wt%	S wt%	SiO ₂ wt%
实施例 1	95.24	0.458	0	1.39	0	0
实施例 2	95.24	0.458	CuO-0.19	1.41	0	0
实施例 3	87.55	0.467	CuO-0.18	4.6	0	0
实施例 4	84.45	0.466	CuO-0.19	6.12	0	0
实施例 5	97.11	0.482	CuO-0.19	0.89	0	0
实施例 6	87.47	0.457	CuO-0.18	4.7	0.020	0
实施例 7	84.36	0.463	CuO-0.19	6.27	0.021	0
实施例 8	94.32	1.527	NiO-0.26	1.41	0	0
实施例 9	95.24	0.078	CoO-0.00014	1.39	0	0
实施例 10	84.22	0.456	CuO-0.226	6.28	0.0019	0
实施例 11	83.61	0.462	CuO-0.225	6.31	0.010	0
实施例 12	83.58	0.459	CuO-0.227	6.29	0.036	0
实施例 13	82.90	0.467	CuO-0.223	6.33	0.200	0
实施例 14	81.86	0.452	CuO-0.228	4.75	0.020	5.45
实施例 15	76.98	0.423	CuO-0.226	4.67	0.021	10.62
实施例 16	64.25	0.478	CuO-0.226	4.91	0.019	21.26
实施例 17	53.56	0.465	CuO-0.224	4.76	0.020	33.05
实施例 19	85.32	0.458	0	1.39	0	10.62
实施例 20	95.86	0.458	0	1.39	0.021	0
实施例 21	85.25	0.458	0	1.39	0.021	10.62
实施例 22	85.11	0.458	CuO-0.19	1.39	0	10.62

实施例 23	86.72	0.458	CuO-0.19	0.72	0	10.62
比较例 1	99.21	0.471	0	0	0	0
比较例 2	99.17	0.467	CuO-0.228	0	0	0
比较例 3	99.17	0.467	CuO-0.19	0	0.021	0
比较例 4	99.36	0.467	0	0	0.021	0
比较例 5	88.66	0.467	0	0	0	10.62
比较例 6	88.61	0.467	0	0	0.021	10.62

表 3: 得到的催化剂物理性质

项目	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm	Pd 分散度 %
实施例 1	138	13.5	9.6
实施例 2	138	13.7	8.5
实施例 3	133	14.8	6.9
实施例 4	128	14.7	6.5
实施例 5	142	13.2	8.4
实施例 6	133	14.8	6.9
实施例 7	128	15.2	6.5
实施例 8	135	13.5	5.2
实施例 11	127	14.6	7.2
实施例 14	132	13.8	6.9
实施例 15	141	13.6	6.5
实施例 16	145	12.9	6.7
实施例 17	151	13.1	6.6
实施例 19	136	13.4	9.8
实施例 21	136	13.4	8.2
实施例 23	141	13.2	8.5
比较例 1	146	12.7	21.3
比较例 2	146	12.7	18.3

比较例 3	146	12.7	15.4
比较例 4	146	12.7	12.3
比较例 5	154	11.9	13.6

表 4: 制备催化剂高温水热处理后的物理性质

项目	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)
实施例 1	102	16.2
实施例 3	108	15.8
实施例 4	116	14.6
实施例 5	102	16.4
实施例 6	112	15.4
实施例 14	142	13.2
实施例 15	146	12.8
实施例 16	152	12.6
实施例 17	156	12.8
实施例 19	152	12.8
实施例 21	155	12.6
实施例 23	128	13.8
比较例 1	32	24.2
比较例 3	35	23.6
比较例 5	86	17.6

表 4 证明了本发明实施例 1, 3-6, 14-17, 19, 21 和 23 的催化剂
5 高温水热处理后的物理性质是优异的。

表 5: 200 小时评价的平均结果

项目	异丙基环己烷 生成量 ppm	α , α -二甲基苄醇 转化率 %	异丙苯选择性 %
实施例 1	556	99.22	99.75
实施例 2	418	99.54	99.81
实施例 3	321	99.42	99.84
实施例 4	412	99.41	99.78
实施例 5	376	99.51	99.77
实施例 6	139	99.71	99.88
实施例 7	128	99.66	99.87
实施例 8	524	99.71	99.68
实施例 9	278	99.58	99.82
实施例 10	238	99.74	99.78
实施例 11	185	99.81	99.81
实施例 12	89	99.65	99.92
实施例 13	45	99.52	99.88
实施例 14	16	99.75	99.90
实施例 15	14	99.75	99.87
实施例 16	12	99.70	99.86
实施例 17	15	99.70	99.86
实施例 18	6	99.95	99.90
实施例 19	456	99.36	99.78
实施例 20	145	99.46	99.82
实施例 21	125	99.58	99.85
实施例 22	325	99.51	99.80
实施例 23	336	99.42	99.78
比较例 1	920	97.45	99.45
比较例 2	721	97.32	99.58
比较例 3	386	97.62	99.68
比较例 4	425	97.56	99.62

比较例 5	856	98.24	99.68
比较例 6	125	98.56	99.72

由表 2、表 3、表 4、表 5 以及附图 1 至少可以看出：

(1) 对比实施例 1 与比较例 1，可知，在载体中加入磷后，载体的水热稳定性明显改善， α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均明显
5 得到提高；

(2) 对比实施例 1 和实施例 2 可知，采用 Pd-Cu 复合活性组分时， α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性均高于单独 Pd 活性组分；

(3) 分别对比实施例 1 与实施例 19 可知，在载体中引入二氧化硅后，载体的水热稳定性进一步提升， α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯
10 选择性进一步提高；

(4) 分别对比实施例 1 与实施例 20 可知，在催化剂上引入硫后， α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性进一步提高；

(5) 分别对比实施例 3 和实施例 6，可知，在所述催化剂中加入 S 组分后，CO-FTIR 谱图上无双桥式 CO 吸附位（参见附图 1），异丙基
15 环己烷生成量明显降低，而 α ， α -二甲基苄醇转化率和异丙苯选择性显著得到提高。

(6) 分别对比实施例 14~17 与实施例 1~13，可知，在所述催化剂中同时引入 Cu、S 和 Si，异丙基环己烷生成量明显降低。

(7) 对比实施例 18 与实施例 14，可知，与采用一段催化剂床层相比，采用串联的两段催化剂床层的反应工艺时， α ， α -二甲基苄醇转化
20 率和异丙苯选择性显著得到提高。

(8) 比较例 3-6 中的催化剂都不含有磷， α ， α -二甲基苄醇转化率差，异丙苯选择性也较低。

千小时稳定性试验：

25 在固定床反应器进行加氢操作，反应器中分别装填实施例 14 和比较例 1 制备的催化剂，以连续方式进行含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作。

操作条件如下：

反应温度：150℃

30 反应压力：2.0MPa

原料新鲜油体积空速: 1.6h^{-1}

液相热循环比: 4

氢/ α , α -二甲基苄醇摩尔比: 8

1000 小时评价的平均结果见表 6。

5

表 6: 1000 小时评价的平均结果

项目	时间 h	异丙基环己烷 生成量 ppm	α , α -二甲基苄醇 转化率 %	异丙苯选择性 %
实施例 14 制备 催化剂	200	16	99.75	99.90
	400	15	99.76	99.89
	600	6	99.72	99.88
	800	6	99.78	99.88
	1000	0	99.79	99.90
比较例 1 制备 催化剂	200	920	97.32	99.45
	400	854	97.28	99.56
	600	556	97.12	99.61
	800	376	96.68	99.71
	1000	236	96.44	99.78

分别对实施例 14 和比较例 1 制备的催化剂进行了千小时稳定性试验, 由表 6 可知, 本发明的催化剂不仅在催化剂初期活性时, 异丙基环己烷生成量明显降低, 而在 1000 小时反应评价期间, α , α -二甲基苄醇转化率 $\geq 99.72\%$ 和异丙苯选择性 $\geq 99.88\%$, 催化剂性能没有发生明显的变化, 千小时稳定。

二、从 α , α -二甲基苄醇制备异丙苯的方法

在本发明的从 α , α -二甲基苄醇制备异丙苯的方法中, 以包含 α , α -二甲基苄醇的烃类物料和氢气为原料, 通过串联的第一催化剂床层和第二催化剂床层, 优选采用液相热循环工艺, 得到所述异丙苯。其相关的实施例和比较例列举如下, 但不能解释为对本发明的限制。

【实施例 1'】

1、催化剂制备

a、第一个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克氯钨酸水溶液 2000 克混合,经 110℃干燥 8 小时,450℃焙烧 4 小时,制得氧化态钨基催化剂前体 I。将
5 上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时,还原温度为 300℃,氢气体积空速为 100 小时⁻¹,得到钨基催化剂,催化剂具体组成见表 2'。

b、第二个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含镍 0.3 克的氯钨酸-硝酸镍水溶液 2000 克混合,经 110℃干燥 8 小时,550℃焙烧 4 小时,制得氧化态
10 钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时,还原温度为 300℃,氢气体积空速为 100 小时⁻¹,得到钨基催化剂,催化剂具体组成见表 2'。

2、催化剂评价

以连续方式进行含表 1 中的 α , α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操
15 作,所述物料先通过第一个催化剂床层,然后在经过第二个催化剂床层,两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 4:1,两个反应器的操作条件如下:

第一个催化剂床层:

反应温度: 150℃

20 反应压力: 1.5MPa

原料新鲜油体积空速: 2h⁻¹

液相热循环比: 4

氢/原料新鲜油体积比: 400

第二个催化剂床层:

25 反应温度: 170℃

反应压力: 1.3MPa

氢/原料新鲜油体积比: 200

200 小时评价的平均结果见表 3'。

【实施例 2'】

30 1、催化剂制备

a、第一个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克氯钨酸水溶液 2000 克混合,经 110

℃干燥 8 小时，450℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

b、第二个催化剂床层催化剂制备

- 5 将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含镍 0.2 克、含镁 0.1 克的氯钨酸-硝酸镍-硝酸镁水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，550℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

10 2、催化剂评价

以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，所述物料先通过第一个催化剂床层，然后在经过第二个催化剂床层，两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 4: 1，两个反应器的操作条件如下：

15 第一个催化剂床层：

反应温度：150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速：2h⁻¹

液相热循环比：4

20 氢/原料新鲜油体积比：400

第二个催化剂床层：

反应温度：170℃

反应压力：1.3MPa

氢/原料新鲜油体积比：100

25 200 小时评价的平均结果见表 3'。

【实施例 3'】

1、催化剂制备

a、第一个催化剂床层催化剂制备

- 30 将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，450℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

b、第二个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含 Cu 0.3 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，550℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

2、催化剂评价

以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，所述物料经脱重后先通过第一个催化剂床层，然后在经过第二个催化剂床层，两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 4: 1，两个反应器的操作条件如下：

第一个催化剂床层：

反应温度：150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速：2h⁻¹

液相热循环比：4

氢/原料新鲜油体积比：400

第二个催化剂床层：

反应温度：170℃

反应压力：1.3MPa

氢/原料新鲜油体积比：100

200 小时评价的平均结果见表 3'。

【实施例 4'】

重复实施例 2 的过程，区别在于第二催化剂的制备不同：

将氧化铝 1 升与含 P60 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得催化剂载体。

将上述载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体。

将上述氧化态钨基催化剂前体用氢气还原 4 小时，还原温度为 35℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到还原态钨基催化剂前体。

将上述还原态钨基催化剂前体 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物

的环己烷溶液 550 克浸渍，经 110℃干燥得到催化剂。催化剂主要组成和 200 小时评价的平均结果分别见表 2'和表 3'。

【实施例 5'】

重复实施例 2 的过程，区别在于：第二段催化剂的制备不同，具体如下：

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得含 P 的催化剂载体。

将所述含 P 的催化剂载体 1L 与 SiO₂ 质量浓度为 5%的硅胶水溶液 600 克混合，干燥、500℃焙烧，得到含 P/SiO₂ 的载体。

10 将上述含 P/SiO₂ 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体。

将上述氧化态钨基催化剂前体用氢气还原 4 小时，还原温度为 35℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到还原态钨基催化剂前体。

15 将上述还原态钨基催化剂前体 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和 200 小时评价的平均结果分别见表 2'和表 3'。

【实施例 6'】

重复实施例 5'的过程，区别在于：第二段催化剂的制备不同，具体如下：

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合，经 110℃干燥 8 小时，400℃焙烧 4 小时，制得含 P 的催化剂载体。

25 将上述含 P 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，500℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体。

将上述氧化态钨基催化剂前体用氢气还原 4 小时，还原温度为 35℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到还原态钨基催化剂。

30 将上述还原态钨基催化剂前体 1 升用含硫 0.1 克的叔壬基多硫化物的环己烷溶液 550 克浸渍，得到钨基催化剂。催化剂主要组成和 200 小时评价的平均结果分别见表 2'和表 3'。

【实施例 7'】

重复实施例 5'的过程，区别在于：第二段催化剂的制备不同，具

体如下:

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 400℃ 焙烧 4 小时, 制得含 P 的催化剂载体。

将上述含 P 的载体 1 升与含钨 3.0 克、含铜 1.0 克的氯钨酸-硝酸铜水溶液 2000 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 500℃ 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体。

将上述氧化态钨基催化剂前体用氢气还原 4 小时, 还原温度为 35℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。

催化剂主要组成和 200 小时评价的平均结果分别见表 2'和表 3'。

10 【实施例 8'】

重复实施例 5'的过程, 区别在于: 第二段催化剂的制备不同, 具体如下:

将氧化铝 1 升与含 P27 克的磷酸水溶液 600 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 400℃ 焙烧 4 小时, 制得含 P 的催化剂载体。

15 将上述含 P 的载体 1 升与含钨 3.0 克的氯钨酸水溶液 2000 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 500℃ 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体。

将上述氧化态钨基催化剂前体用氢气还原 4 小时, 还原温度为 35℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂。催化剂主要组成和 200 小时评价的平均结果分别见表 2'和表 3'。

20 【对比例 1'】

1、催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含镍 0.3 克的氯钨酸-硝酸镍水溶液 2000 克混合, 经 110℃ 干燥 8 小时, 550℃ 焙烧 4 小时, 制得氧化态钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时, 还原温度为 300℃, 氢气体积空速为 100 小时⁻¹, 得到钨基催化剂, 催化剂具体组成见表 2'。

2、催化剂评价

以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作, 所述物料经脱重后只通过一个催化剂床层, 所述的一个催化剂床层的催化剂装填量与采用两个催化剂床层时的催化剂装填量相同, 具体操作条件如下:

反应温度: 150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速： 2h^{-1}

液相热循环比：4

氢/原料新鲜油体积比：400

5 200 小时评价的平均结果见表 3'。

【对比例 2'】

1、催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，450℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将
10 上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，
氢气体积空速为 100小时^{-1} ，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

2、催化剂评价

以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，
所述物料经脱重后只通过一个催化剂床层，所述的一个催化剂床层的
15 催化剂装填量与采用两个催化剂床层时的催化剂装填量相同，具体操
作条件如下：

反应温度：150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速： 2h^{-1}

20 液相热循环比：4

氢/原料新鲜油体积比：400

200 小时评价的平均结果见表 3'。

【对比例 3'】

1、催化剂制备

25 a、第一个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克氯钨酸水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，450℃焙烧 4 小时，制得氧化态钨基催化剂前体 I。将
上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，
氢气体积空速为 100小时^{-1} ，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

30 b、第二个催化剂床层催化剂制备

将氧化铝载体 1 升与含钨 3.0 克、含镍 0.3 克的氯钨酸-硝酸镍水溶液 2000 克混合，经 110℃干燥 8 小时，550℃焙烧 4 小时，制得氧化态

钨基催化剂前体 I。将上述氧化态钨基催化剂前体 I 用氢气还原 4 小时，还原温度为 300℃，氢气体积空速为 100 小时⁻¹，得到钨基催化剂，催化剂具体组成见表 2'。

2、催化剂评价

- 5 以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，所述物料先通过第一个催化剂床层，然后在经过第二个催化剂床层，两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 1: 4，两个反应器的操作条件如下：

第一个催化剂床层：

10 反应温度：150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速：2h⁻¹

液相热循环比：4

氢/原料新鲜油体积比：400

15 第二个催化剂床层：

反应温度：170℃

反应压力：1.3MPa

氢/原料新鲜油体积比：400

200 小时评价的平均结果见表 3'。

20 【对比例 4'】

催化剂制备重复实施例 1'，其区别在于：催化剂评价

- 以连续方式进行表 1 中含 α, α -二甲基苄醇的烃类物料的加氢操作，所述物料先通过第一个催化剂床层，然后在经过第二个催化剂床层，两个催化剂床层的催化剂装填量的体积比为 4: 1，两个反应器的操作
25 条件如下：

第一个催化剂床层：

反应温度：150℃

反应压力：1.5MPa

原料新鲜油体积空速：2h⁻¹

30 液相热循环比：0

氢/原料新鲜油体积比：400

第二个催化剂床层：

反应温度：170℃

反应压力：1.3MPa

氢/原料新鲜油体积比：200

200 小时评价的平均结果见表 3'。

5

表 2': 催化剂主要组成

序号	项目	Al ₂ O ₃ g/L	Pd g/L	金属助剂 g/L	P g/L	S g/L	SiO ₂ g/L
实施例 1'	第一段 催化剂	568	2.87	0	0	0	0
	第二段 催化剂	556	2.79	Ni-0.34	0	0	0
实施例 2'	第一段 催化剂	554	2.78	0	0	0	0
	第二段 催化剂	556	2.83	Ni-0.24/ Mg-0.09	0	0	0
实施例 3'	第一段 催化剂	558	2.81	0	0	0	0
	第二段 催化剂	561	2.79	Cu-0.28	0	0	0
实施例 4'	第一段 催化剂	558	2.91	0	0	0	0
	第二段 催化剂	552	2.86	Cu-0.89	56.32	0.083	0
实施例 5'	第一段 催化剂	558	2.82	0	0	0	0
	第二段 催化剂	552	2.78	Cu-0.90	25.23	0.080	26

实施例 6'	第一段 催化剂	558	2.82	0	0	0	0
	第二段 催化剂	552	2.78	Cu-0.90	25.23	0.080	0
实施例 7'	第一段 催化剂	558	2.82	0	0	0	0
	第二段 催化剂	552	2.78	Cu-0.90	25.23	0	0
实施例 8'	第一段 催化剂	554	2.78	0	0	0	0
	第二段 催化剂	554	2.78	0	25.23	0	0
对比例 1'	单段催 化剂	560	2.84	Ni-0.32	0	0	0
对比例 2'	单段催 化剂	563	2.76	0	0	0	0
对比例 3'	第一段 催化剂	551	2.77	0	0	0	0
	第二段 催化剂	548	2.84	Ni-0.33	0	0	0
对比例 4'	第一段 催化剂	568	2.87	0	0	0	0
	第二段 催化剂	556	2.79	Ni-0.34	0	0	0

表 3':

项目	加氢产物 中过氧化 氢异丙苯 含量 ppm	加氢产物 中 α -甲基 苯 乙 烯 含 量 ppm	并异丙苯 增量 ppm	加氢产物 中 α , α -二 甲基 苄 醇 含量 ppm	异丙苯选 择性 %
实施例 1'	0	12	86	186	99.82
实施例 2'	0	8.6	67	146	99.87
实施例 3'	0	5.8	78	85	99.83
实施例 4'	0	3.2	51	54	99.92
实施例 5'	0	2.5	48	32	99.95
实施例 6'	0	4.8	58	68	99.90
实施例 7'	0	5.1	62	71	99.88
实施例 8'	0	5.3	66	75	99.86
对比例 1'	18	350	412	46520	99.72
对比例 2'	22	467	426	57368	99.64
对比例 3'	0	12	245	4876	99.69
对比例 4'	0	356	3250	123	99.12

由表 2'和 3'中可以看出:

(1) 分别将对比例 1'~2'与实施例 1'和实施例 3'相比, 其中, 对比
 5 例 1'~2'均采用装填相同催化剂量的单个催化剂床层, 可以看出, 对比
 例 1'~2'产品中过氧化氢异丙苯、 α -甲基苯乙烯含量、并异丙苯增量、 α ,
 α -二甲基苄醇的含量均高于实施例, 尤其是 α , α -二甲基苄醇的含量,
 说明采用本发明所述方法可以赋予 α , α -二甲基苄醇高转化率;

(2) 分别将对比例 3'与实施例 1'和相比, 其中, 对比例 3'中第一
 10 催化剂床层的催化剂填充量低于第二催化剂床层, 可以看出, 对比例
 3'产品中并异丙苯增量和 α , α -二甲基苄醇含量明显较高。

(3) 分别将实施例 5'与实施例 3'相比, 可知, 同时在第二催化剂
 上引入磷、二氧化硅和硫, 产品中过氧化氢异丙苯、 α -甲基苯乙烯含量、
 并异丙苯增量、 α , α -二甲基苄醇的含量均低于实施例 3'。

(4) 分别将实施例 6'与实施例 5'相比, 可知, 在第二催化剂上仅引入磷和硫, 产品中过氧化氢异丙苯、 α -甲基苯乙烯含量、并异丙苯增量、 α , α -二甲基苄醇的含量均高于实施例 5'。

5 (5) 分别将实施例 7'与实施例 5'相比, 可知, 在第二催化剂上仅引入磷, 产品中过氧化氢异丙苯、 α -甲基苯乙烯含量、并异丙苯增量、 α , α -二甲基苄醇的含量均高于实施例 5'。

(6) 分别将实施例 8'与实施例 7'相比, 可知, 在第二催化剂上仅引入磷, 产品中过氧化氢异丙苯、 α -甲基苯乙烯含量、并异丙苯增量、 α , α -二甲基苄醇的含量均高于实施例 7'。

10 (7) 分别将对比例 4'与实施例 1', 其中, 对比例 4'中反应器的操作条件中, 第一催化剂床层的液相热循环比为 0, 可以看出, 对比例 4'产品中并异丙苯增量明显较高, 且异丙苯的选择性显著降低。

权 利 要 求

1. 一种从 α , α -二甲基苄醇制备异丙苯的催化剂, 包括载体和负载于所述载体上的活性组分, 所述载体包括载体基体和负载于所述载体基体上的改性助组分, 其中,

所述活性组分包括金属钨和/或其氧化物,

所述改性助组分包括磷和/或其氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, 在所述催化剂中, 所述金属钨和/或其氧化物的含量为 0.01~5wt%, 优选 0.05~1wt%, 以钨元素的含量计, 和/或

所述金属钨的分散度为 5~10%, 优选 6.5~8.5%。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂, 其特征在于, 所述活性组分还包括活性助金属和/或其氧化物, 所述活性助金属优选选自金属铜、金属锌、金属钴、金属锡、金属镍和金属银中至少一种;

15 优选地, 在所述催化剂中, 所述活性助金属和/或其氧化物的含量为 0.0001~0.2wt%, 更优选为 0.0007~0.2wt%, 以助金属元素的含量计。

4. 根据权利要求 1~3 之一所述的催化剂, 其特征在于, 在所述催化剂中, 所述改性助组分的含量为 0.2~20wt%, 优选为 1~15wt%, 以磷元素的含量计。

20 5. 根据权利要求 1~4 之一所述的催化剂, 其特征在于, 所述载体基体选自二氧化硅、氧化铝和活性炭中的至少一种; 和/或

所述载体基体的孔径为 10~25nm, 比表面积 50~180m²/g。

6. 根据权利要求 1~5 之一所述的催化剂, 其特征在于, 所述催化剂还包括助催化剂, 优选地所述助催化剂为含硫化合物, 更优选地所述含硫化合物的来源为含硫有机物, 还优选所述含硫有机物选自叔壬基多硫化物、叔丁基多硫化物、噻吩和二甲基二硫中等中的至少一种;

30 在所述催化剂中, 所述助催化剂的含量为优选大于 0~1wt%, 更优选为大于 0~0.8wt%, 其中, 所述助催化剂的含量以其中有效元素, 例如硫元素的含量计。

7. 根据权利要求 1~6 之一所述的催化剂, 其特征在于,

当二氧化硅不是载体基体时，所述改性助组分还包括二氧化硅，优选其来源为硅胶，以及

在所述催化剂中，二氧化硅的含量优选为大于 0~60wt%，更优选为大于 0~40wt%。

5 8. 根据权利要求 1-7 之一所述的催化剂，其特征在于，

当二氧化硅不是载体基体时，所述改性助组分还包括二氧化硅，其中以元素记所述硅和磷的摩尔比例 ≤ 20 ，优选 ≤ 10 ，更优选 ≤ 4 ，其中在所述催化剂中，所述改性助组分磷和/或其氧化物的含量为 0.2~20wt%，优选为 1~15wt%，更优选 1~7wt%，其中磷和/或其氧化物的含量以其中磷元素的含量计，和在所述催化剂中，二氧化硅的含量
10 为大于 0~60wt%，优选为大于 0~40wt%，例如大于 0~20wt%。

9. 一种权利要求 1~8 之一所述催化剂的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、将含磷化合物的水溶液和载体基体混合，干燥、焙烧得到含磷的载体；

15 步骤 2、将所述载体加入含钨化合物的溶液中，干燥、焙烧得到氧化态催化剂前体；

步骤 3、对所述氧化态催化剂前体进行还原处理，得到催化剂。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，

所述载体基体选自氧化铝、二氧化硅和和活性碳中的至少一种；

20 和/或

所述含钨化合物选自氯化钨、硝酸钨和氯钨酸中的至少一种；和/或

所述含磷化合物选自磷酸、磷酸二氢钾、亚磷酸、磷酸钙和磷酸氢铵中的至少一种；和/或

25 步骤 2 所述溶液中还含有活性助金属化合物，优选地，所述活性助金属化合物选自活性助金属氯化物、活性助金属硝酸化合物和活性助金属醋酸化合物中的至少一种，更优选地，所述活性助金属选自金属铜、金属锌、金属钴、金属锡、金属镍和金属银中至少一种。

11. 根据权利要求 9~10 之一所述的制备方法，其特征在于，

30 在步骤 1、步骤 2 中，焙烧温度为 400~700℃，优选地焙烧温度为 400~500℃；和/或

在步骤 3 中，采用氢气进行还原处理；优选地，所述还原的温度

为 40~300℃，优选为 200~300℃，更优选为 250℃；氢气体积空速为 50~500 h⁻¹，优选为 80~150h⁻¹。

12. 根据权利要求 9~11 之一所述的制备方法，其特征在于，在步骤 1 之后步骤 2 之前进行步骤 1'：

5 步骤 1'：将含磷的载体与硅胶的水溶液混合，干燥、焙烧得到含磷和硅的载体。

13. 根据权利要求 9~12 之一所述的制备方法，其特征在于，所述方法还包括步骤 4：

10 步骤 4、将步骤 3 所述的催化剂加入到助催化剂的溶液中，干燥得到进一步的催化剂；

优选地，所述助催化剂为含硫化合物，更优选地所述含硫化合物的来源为含硫有机物，还优选所述含硫有机物选自叔壬基多硫化物、叔丁基多硫化物、噻吩和二甲基二硫中的至少一种。

15 14. 根据权利要求 9~13 之一所述的制备方法，其特征在于，基于 1L 载体基体，

所述含钼化合物的用量为 0.06g/L~30g/L，优选地所述含钼化合物的用量为 0.5g/L~10g/L，以其中钼元素的含量计；和/或

所述活性助金属化合物的用量为 0.0006g/L~1.2g/L，优选为 0.01g/L~1.0g/L，以其中助金属元素的含量计；和/或

20 所述含磷化合物的用量为 2g/L~100g/L，优选为 5g/L~80g/L，其中，所述含磷化合物的含量以其中磷元素的含量计；和/或

所述助催化剂的用量为 0.0001g/L~3g/L，优选为 0.01g/L~1g/L，更优选为 0.05 g/L~0.2 g/L，其中，所述助催化剂的用量以其中有效元素，例如硫元素的用量计；和/或

25 所述硅胶的用量为 6~300g/L，优选为 20~200g/L，其中，硅胶的用量以其中二氧化硅的用量计。

15. 权利要求 1~8 之一所述催化剂或权利要求 9~14 之一所述方法得到的催化剂在从 α ， α -二甲基苄醇制备异丙苯中的应用。

16. 一种从 α ， α -二甲基苄醇制备异丙苯的方法，该方法在钼催化剂，优选权利要求 1~8 之一所述催化剂或权利要求 9~14 之一所述方法得到的催化剂下进行；更优选地，所述制备方法包括：在所述催化剂下，将原料与氢气接触进行反应，得到异丙苯，其中该方法优选采用

液相热循环工艺，更优选地，循环比为 1~10，优选为 4~8。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述原料包括含有 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料，该烃类物料任选地含有异丙苯、苯乙酮、 α -甲基苯乙烯和并异丙苯和任选地还含有过氧化氢异丙苯；优选地，所述含有 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料包括惰性溶剂和 α ， α -二甲基苄醇，所述惰性溶剂优选为异丙苯。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，在所述制备方法中，压力为 0.1~4.0MPa，温度为 130~220℃，液相体积空速为 1~20 h⁻¹，氢气和 α ， α -二甲基苄醇摩尔比>4；

10 优选地，压力在 0.5~3.0MPa，温度为 150~200℃，液相体积空速为 4~15 h⁻¹，氢气和 α ， α -二甲基苄醇摩尔比>5。

19. 根据权利要求 16~18 之一的制备方法，包括以包含 α ， α -二甲基苄醇的烃类物料和氢气为原料，通过串联的第一催化剂床层和第二催化剂床层，优选采用液相热循环工艺，得到所述异丙苯；

15 其中，

所述第一催化剂床层的催化剂填充量大于等于第二催化剂床层；优选地，所述第一催化剂床层的催化剂填充量与第二催化剂床层的催化剂填充量的体积比为 (1~6) : 1，优选为 (2~4) : 1；

所述第一催化剂床层的入口温度不高于第二催化剂床层入口温度，
20 优选地，所述第一催化剂床层的反应温度为 130~190℃，反应压力 0.1~5MPa，液相体积空速 1.0~20h⁻¹；和/或所述第二催化剂床层的反应温度为 150~230℃，反应压力 0.1~5MPa，液相体积空速 2.0~10 h⁻¹，

所述第一催化剂床层的液相热循环比优选为 1~10；

所述第二催化剂床层的液相热循环比优选为 0~2。

20. 根据权利要求 19 所述的制备方法，其中在所述第一催化剂床层中，氢气与液相的体积比为 300~1000，优选为 400~800；和/或在所述第二催化剂床层中，氢气与液相的体积比为 100~800，优选为 200~400。

21. 根据权利要求 19~20 任一项的制备方法，其中

所述第一催化剂床层的催化剂包括金属 Pd 和/或氧化物、以及载体，
30 和/或所述第二催化剂床层的催化剂包括金属 Pd 和/或氧化物、金属助剂和/或其氧化物、以及载体；优选地所述金属助剂选自 Fe、Co、Ni、Ca、Mg、Cu 中的至少一种，更优选选自 Cu、Ni、Mg 中的至少一种；

或者

所述第一催化剂床层的催化剂和/或所述第二催化剂床层的催化剂是权利要求 1-8 中任一项所述的催化剂。

22. 权利要求 16~21 任一项所述方法在环氧丙烷制备中的应用。

5