

一种催化剂及其制备方法和应用其制备异丁烯的方法

技术领域

本发明涉及异丁烯制备领域，具体地，涉及一种催化剂和一种催化剂的制备方法以及由该方法制得的催化剂、催化剂的应用和使用这些催化剂制备异丁烯的方法。

背景技术

异丁烯是重要的有机化工原料，以其为原料主要用于生产甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丁基橡胶、聚异丁烯、叔丁酚、叔丁胺、甲代烯丙基氯、三甲基乙酸、异戊二烯、对叔辛基酚、抗氧化剂、农医药中间体、醋酸叔丁酯、硅烷等精细化工产品。生产异丁烯的原料主要来源于石脑油蒸汽裂解制乙烯装置的副产碳四馏分、炼油厂流化催化裂化（FCC）装置的副产碳四馏分和 Halcon 法环氧丙烷合成中的副产叔丁醇等，其中工业生产方法主要有硫酸萃取法、吸附分离法、叔丁醇脱水法、甲基叔丁基醚裂解和正丁烯异构化法等。

MTBE 裂解是诸多制备异丁烯方法中技术先进、经济性较好的一种方法。在 MTBE 裂解制异丁烯反应过程中，主反应是在催化剂的作用之下，MTBE 裂解为异丁烯及甲醇，最后经精馏等工序得到异丁烯或高纯异丁烯。MTBE 裂解制异丁烯的催化剂种类较多，包括氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、离子交换树脂、分子筛、固体磷酸及其他酸性催化剂体系。如 CN1853772A、CN102451674A、JP2004115407、JP2004091443、JP3220136 等公开的 MTBE 裂解制异丁烯催化剂均为无定形硅铝系催化剂，再如 DE 3509292、DE 3210435、US 4447668、GB 1482883、US 4570026、US 4551567 等则采用离子交换树脂催化剂，又再如 CN 96123535.7、EP 0118085、JP 7626401、JP 7494602 等以固体磷酸、硫酸盐、活性炭作为 MTBE 裂解催化剂。

制取异丁烯的另外一种较为普遍的方法是 TBA 脱水。TBA 脱水制异丁烯的反应具有副产物少、分离精制容易、投资省等特点。常用的催化剂包括氧化铝、分子筛、磺酸离子交换树脂等。如 US3665048、CN101300211A、CN102516030A 等公开的异丁烯脱水催化剂均为氧化铝系催化剂。再如 US4423271、US2005/0014985A1 等中是以磺酸树脂为催化剂。CN103611572A 和 CN103506158A 提供的用于叔丁醇裂解反应的催化剂，是由以下方法制备得到：先通过熔融造粒方法将聚苯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚三氟氯乙烯和聚偏氟乙烯或聚三溴苯乙烯共混、熔融后造粒，然后造粒产物与三氧化硫进行磺化反应得到所述的催化剂。

生产过程中，较常遇见 MTBE 和 TBA 混合料，通常是在制备 MTBE 的同时联产 TBA。首先，专门生产 TBA 的技术存在一定问题。TBA 生产工艺较为复杂，由于碳四馏分与水的互溶性较差，因此 TBA 产品浓度只有 45%-55%，加之 TBA 与水共沸很难分离，普通精馏只能获得 85%的 TBA。通常要采用多级萃取精馏才能得到较高浓度的 TBA 产品，但设备投资和操作费用将大幅度提高。其次，制备 MTBE 的同时联产 TBA 具有技术上的优势：（1）方案简单灵活。可按照产品在市场的需求对

工艺方案进行适当调整。只需对工艺流程进行简单切换并更换合适的催化剂,就可实现单产 MTBE 或 TBA, 以及 MTBE 和 TBA 混合物。(2) 流程便于实施, 投资风险小。通过对单产 MTBE 工艺进行改造就能很容易转为联产工艺, 便于实施。同时又可很方便地恢复到传统的单产工艺, 富余的 MTBE/TBA 分离塔可以用来进行碳四馏分中正丁烯的分离。因此, 该技术不存在投资风险。最后, 联产装置投资费用低。若厂方有专门的单产 MTBE 和专门的单产 TBA 装置, 二者各成体系, 相互之间设备不能借用, 因此比联产工艺的设备多, 投资大。联产装置可同时生产 MTBE 和 TBA, 比新建两套同规模装置分别生产 MTBE 和 TBA 节省投资 40%以上, 同时也大幅度地减少了操作费用。因此, 在制备 MTBE 的同时联产 TBA 的技术得到了广泛重视。西安石油大学的陆春龙在其硕士论文“MTBE 装置的优化分析及与 TBA 的联产涉及初探”中, 就制备 MTBE 的同时联产 TBA 的技术进行了认真分析, 得到了肯定答案。

对于联产的 MTBE 和 TBA 混合料产品, 用于制取异丁烯时, 目前基本上均采用将混合料分离后得到较纯的 MTBE 原料和 TBA 原料, 然后分别在 MTBE 裂解装置及 TBA 脱水装置上来分别制取异丁烯。

有关 MTBE 和 TBA 混合料进行裂解制备异丁烯的技术, 现阶段还是空白。其中一个重要的原因是 MTBE 裂解装置及 TBA 脱水装置对催化剂性能的要求不一致。一般认为, MTBE 裂解催化剂表面的活性位是以 Bronsted 酸 (B 酸) 中心为主, 而 TBA 脱水制异丁烯的催化剂为 Lewis 酸 (L 酸) 催化反应过程。对于单一种类催化剂而言, 或者以 B 酸为主, 或者以 L 酸为主, 不能两者兼顾。另一个原因, 采用通常的催化剂, 两者的反应条件不同, 尤其是反应温度, TBA 脱水温度 (一般为 260℃-300℃) 较 MTBE 裂解温度 (一般为 200℃-230℃) 要高一些, 温度低于上述值时, 转化率会有明显下降, 而反应温度高时, 会产生较多副产物, 影响异丁烯的选择性。一般来讲, 纯度高于 99.5%的异丁烯产品 (高纯度异丁烯) 用量更大、用途更广、更具有工业生产价值。因此, 如何在同一装置相同反应条件下同时处理 MTBE 和 TBA 混合料来制取异丁烯, 且同时具有较高的活性和选择性, 是本领域的一项重要研究课题。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中的上述缺陷, 提供一种催化剂及其制备方法以及由该方法制得的催化剂、该催化剂在制备异丁烯反应中的应用以及制备异丁烯的方法, 使用本发明的催化剂催化 MTBE 和 TBA 混合料制备异丁烯, 能够实现 MTBE 裂解和 TBA 脱水两种反应同时进行以生产异丁烯, TBA 的转化率和 MTBE 的转化率均较高, 且生成异丁烯的选择性也较高。

为了实现上述目的, 第一方面, 本发明提供了一种催化剂, 该催化剂为核壳结构, 核为无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体, 壳为含硅和锡的氧化铝, 其中, 含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 60-1: 3, 优选为 1: 40-1: 4, 进一步优选为 1: 30-1: 6; 在含硅和锡的氧化铝中, 以含硅和锡的氧化铝的重量为基准, 以元素计, 硅含量为 0.5wt%-2wt%, 优选为 0.8wt%-1.5wt%, 锡含量为 0.2wt%-1wt%, 优选为 0.3wt%-0.8wt%。

第二方面，本发明提供了一种催化剂的制备方法，该方法包括：将含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液混合，得到含硅和锡的氢氧化铝浆液，然后用所述含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，然后依次进行干燥和焙烧。

第三方面，本发明提供了由上述方法制得的催化剂。

5 第四方面，本发明提供了本发明上述催化剂在 MTBE 裂解制异丁烯的反应和/或 TBA 脱水制异丁烯的反应中的应用。

第五方面，本发明提供了一种制备异丁烯的方法，该方法包括：将本发明上述催化剂与 MTBE 和/或 TBA 接触，进行反应以制备异丁烯。

10 本发明的催化剂为一种新型催化剂，以含硅和锡的氧化铝（改性氧化铝）为壳，以无定形硅铝为核或者主要以无定形硅铝为核，两者有机地配合，实现了 MTBE 裂解和 TBA 脱水两种反应同时进行制备异丁烯，且能够使得 TBA 的转化率（在 99.0%以上）和 MTBE 的转化率（在 99.0%以上）均较高，生成异丁烯的选择性（在 99.5%以上）也较高。

15 本发明的催化剂的制备方法中，在氢氧化铝浆液中引入含硅化合物和含锡化合物，用得到的含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，能够使催化剂形成均匀稳定的核壳结构，并使核壳结合更加紧密。

20 本发明的催化剂，用于以 MTBE 和 TBA 混合料为原料制备异丁烯的反应，能够使 TBA 脱水与 MTBE 裂解两种反应同时进行以制备异丁烯，避免了 MTBE 和 TBA 混合料的分离过程，也避免了分别建设 MTBE 裂解装置和 TBA 脱水装置制取异丁烯，节省了操作步骤，降低了投资成本，同时 TBA 的转化率（在 99.0%以上）和 MTBE 的转化率（在 99.0%以上）均较高，生成异丁烯的选择性（在 99.5%以上）也较高。

本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

25 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

第一方面，本发明提供了一种催化剂，该催化剂为核壳结构，核为无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，壳为含硅和锡的氧化铝，其中，含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 60-1: 3；在含硅和锡的氧化铝中，以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，以元素计，硅含量为 0.5wt%-2wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt%。

30 本发明的催化剂中，本领域技术人员应该理解的是，核为无定型硅铝颗粒和/或其聚集成型体、壳为含硅和锡的氧化铝的核壳结构的催化剂，并不局限于核组分仅为无定型硅铝颗粒、壳组分仅为含硅和锡的氧化铝的核壳结构的催化剂，例如核组分还可以含有下文所述的粘结剂，或者壳组分还可以含有下文所述的粘结剂。

本发明的催化剂中，本领域技术人员应该理解的是，作为核结构成分的无定形硅铝颗粒和/或无

定形硅铝颗粒的聚集成型体，其表面的活性位以 B 酸中心为主，用来催化 MTBE 裂解制备异丁烯；作为壳结构成分的含硅和锡的氧化铝，其表面的活性位以 L 酸中心为主，用来催化 TBA 脱水制备异丁烯。在能够实现 MTBE 裂解与 TBA 脱水两种反应同时进行以制备异丁烯的前提下，为了保证本发明的催化剂具有较稳定的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密，将含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比控制在 1: 60-1: 3 范围内。以 MTBE 和 TBA 混合料为原料利用本发明的催化剂制备异丁烯时，根据混合料中 MTBE 和 TBA 的重量比，可以将本发明的催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比进行适应调整，例如，当混合料中 MTBE 的量相对较多时，可以在前述含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比范围（1: 60-1: 3）内，适当增加无定形硅铝的量，反之，当混合料中 TBA 的量相对较多时，可以在前述含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比范围（1: 60-1: 3）内，适当增加含硅和锡的氧化铝的量。

本发明的催化剂中，为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密，优选情况下，含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 40-1: 4，进一步优选为 1: 30-1: 6。

本发明的催化剂中，为了进一步提高催化剂对 TBA 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，以元素计，硅含量为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.3wt%-0.8wt%。

本发明中，硅元素和锡元素均匀分布在氧化铝中。上述硅含量为 0.5wt%-2wt% 优选为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt% 优选为 0.3wt%-0.8wt% 是指对来自同一催化剂颗粒的壳取任意位置采用 ICP 法进行硅和锡元素含量的测定，测得的每个位置的硅含量和锡含量均在上述含量范围内，且各个位置测得的硅含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 5%，各个位置测得的锡含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 10%。其中平均值为测试的多个位置的该元素含量的平均值。为了充分显示本发明催化剂中，硅元素和锡元素均匀分布在氧化铝中，本发明取 20 个点进行测量，根据距离核的深度将这 20 个点分成三组：A 组为沿壳层外周（即距离核的深度为壳层厚度的 100% 的表面）均匀分散的 10 个点，B 组为壳层内部深度为壳层厚度 50% 的切面（即削去壳的 50% 厚度后形成的表面）上的均匀分散的 5 个点，C 组为距离壳层厚度 10% 的切面（即削去壳的 90% 厚度后形成的表面）上的均匀分散的 5 个点。

本发明的催化剂中，为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密，优选情况下，核的大小与壳的厚度比为 200: 0.5-200: 20，进一步优选为 200: 0.6-200: 15，更进一步优选为 200: 1.2-200: 6。

本发明的催化剂中，为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密，优选情况下，壳的厚度为 3 μ m-300 μ m，进一步优选为 5 μ m-280 μ m，更进一步优选为 5 μ m-260 μ m。进一步地，当所述核为无定形硅铝颗粒时，所述壳的厚度为 3 μ m-15 μ m，优选为 5 μ m-10 μ m，进一步优选为 5 μ m-8 μ m；而当所述核为无定形硅铝颗粒的聚集成型体，所述壳的厚度为 5 μ m-300 μ m，优选

为 $8\mu\text{m}$ - $280\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $10\mu\text{m}$ - $260\mu\text{m}$ 。

本发明中，无定形硅铝颗粒的聚集成型体是指通过粘结剂将无定形硅铝颗粒进行成型得到的包括多个无定型颗粒的集合体。将无定形硅铝颗粒的聚集成型体负载上含硅和锡的氧化铝得到的催化剂产品对应于后述在用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝之前进行催化剂成型方式得到的成型催化剂产品。

本发明中，壳的厚度、催化剂的大小和核的大小通过扫描电镜获得。其中的大小表示颗粒的最大粒子尺寸，对于球形颗粒，则表示颗粒直径。

为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密并进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，在核中，以无定形硅铝的重量为基准，硅以 SiO_2 计的含量为 60wt%-99wt%，进一步优选为 70wt%-95wt%，更进一步优选为 80wt%-92wt%；铝以 Al_2O_3 计的含量为 1wt%-40wt%，进一步优选为 5wt%-30wt%，更进一步优选为 7wt%-20wt%。本发明的催化剂中，本领域技术人员应该理解的是，无定形硅铝是指无定形硅酸铝，一般经硅铝凝胶焙烧得到，其主要成分为硅酸铝，上述硅以 SiO_2 计的含量以及铝以 Al_2O_3 计的含量仅用于表示无定形硅铝中硅元素和铝元素的含量，并不表示其中的硅为氧化硅、铝为氧化铝。

本发明的催化剂中，为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密并进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，无定形硅铝具有如下性质：比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ - $450\text{m}^2/\text{g}$ ，进一步优选为 $270\text{m}^2/\text{g}$ - $410\text{m}^2/\text{g}$ ；孔容为 0.4mL/g - 0.9mL/g ，进一步优选为 0.5mL/g - 0.7mL/g 。

本发明的催化剂中，对于无定形硅铝的制备方法没有特别的限定，可以采用本领域常用的各种方法来制备，例如共沉淀法、分步沉淀法和机械混合法，本发明的发明人在研究中进一步发现，当无定形硅铝在 150°C - 450°C 温度下水热处理 5h-24h 后，能够明显增加无定形硅铝表面 B 酸中心数及减少 L 酸中心数，并可使无定形硅铝的孔径增加，从而能够进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，因此，为了进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，无定形硅铝是经水热处理后得到的，所述水热处理的条件包括：温度为 150°C - 450°C ，时间为 5h-24h。进一步优选地，无定形硅铝是在前述温度和时间控制下经过饱和水蒸汽处理得到的无定形硅铝。水热处理前后，无定形硅铝的 B 酸中心数和孔径等性质发生了明显变化。

本发明的催化剂中，本发明的发明人在研究中更进一步发现，当无定形硅铝中除了含有硅元素、铝元素外，还含有作为活性剂的选自第 IIA 族金属和第 VIII 族金属中的一种或多种的元素时，能够更进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，因此，为了进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，无定形硅铝中除了含有硅元素、铝元素外，还含有活性剂，所述活性剂为选自第 IIA 族金属和第 VIII 族金属中的一种或多种的元素；在所述含活性剂的无定形硅铝中，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，活性剂以氧化物计的含量为 0.1wt%-5wt%。本领域技术人员应该理解的是，活性剂氧化物是指在不定形硅铝中，活性剂以稳定的氧化物形式存在，

即以所述第 IIA 族金属和第 VIII 族金属的稳定氧化物的形式存在。所述第 IIA 族金属进一步优选为 Be、Mg 和 Ca 中的一种或多种，所述第 VIII 族金属进一步优选为 Ni、Pd 和 Pt 中的一种或多种。

本发明的催化剂中，为了进一步稳定催化剂的核壳结构、使催化剂结构更加均匀、核壳结合更加紧密并进一步提高催化剂对 MTBE 的转化率和生成异丁烯的选择性，优选情况下，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，硅以 SiO_2 计的含量为 60wt%-99wt%，进一步优选为 70wt%-95wt%，更进一步优选为 80wt%-92wt%；铝以 Al_2O_3 计的含量为 1wt%-40wt%，进一步优选为 5wt%-30wt%，更进一步优选为 7wt%-20wt%；活性剂以氧化物计的含量为 0.1wt%-5wt%，进一步优选为 0.3wt%-2wt%，更进一步优选为 0.5wt%-1.5wt%。

本发明催化剂可以是成型催化剂，也可以是不经成型的催化剂，本领域技术人员可以根据实际应用的工艺来进行选择，此为本领域技术人员所公知。例如，当催化剂用于固定床反应器时，一般制成成型催化剂。制备成型催化剂时，可以根据实际情况制成适宜的大小和形状，比如球形、条形等。优选情况下，所述催化剂为成型催化剂，即催化剂还含有粘结剂。进一步优选地，无定形硅铝颗粒的聚集成型体含有无定形硅铝和粘结剂；或者，核为无定形硅铝颗粒，催化剂还含有粘结剂。对于粘结剂没有特别的限定，可以为本领域常用的各种粘结剂，优选情况下，粘结剂为小孔氧化铝，进一步优选地，所述小孔氧化铝的孔径为 0.8nm-2.5nm。优选地，相对于 100 重量份的无定形硅铝颗粒，所述粘结剂的用量为 3-20 重量份，优选为 5-10 重量份。

本发明的催化剂中，优选情况下，催化剂为球形，且球形催化剂的直径为 1mm-5mm，优选为 2mm-5mm。

本发明的催化剂可以采用透射电镜观察、电子衍射分析及元素组成分析等手段来确认其核-壳结构，并测定其中核和壳的组成。

第二方面，本发明提供了一种催化剂的制备方法，该方法包括：将含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液混合，得到含硅和锡的氢氧化铝浆液，然后用所述含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，然后依次进行干燥和焙烧。

本发明的方法中，优选情况下，控制含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液的量，使得到的催化剂中以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，硅含量为 0.5wt%-2wt%，进一步优选为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt%，进一步优选为 0.3wt%-0.8wt%（即，在含硅和锡的氧化铝中，以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，硅含量为 0.5wt%-2wt%，进一步优选为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt%，进一步优选为 0.3wt%-0.8wt%）；控制含硅和锡的氢氧化铝浆液与无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体的量，使得到的催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1：60-1：3，进一步优选为 1：40-1：4，更进一步优选为 1：30-1：6。

本发明的方法中，优选情况下，控制含硅和锡的氢氧化铝浆液与无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体的量，使得到的催化剂中，壳的厚度为 3 μm -300 μm ，进一步优选为 5 μm -280 μm ，更进一步优选为 5 μm -260 μm 。进一步地，当所述核为无定形硅铝颗粒时，所述壳的厚度为 3 μm -15 μm ，

优选为 $5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $5\mu\text{m}$ - $8\mu\text{m}$ ；而当所述核为无定形硅铝颗粒的聚集成型体，所述壳的厚度为 $5\mu\text{m}$ - $300\mu\text{m}$ ，优选为 $8\mu\text{m}$ - $280\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $10\mu\text{m}$ - $260\mu\text{m}$ 。

本发明的方法中，优选情况下，控制含硅和锡的氢氧化铝浆液与无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体的量，使得到的催化剂中，核的大小与壳的厚度比为 200: 0.5-200: 20，优选为

5 200: 0.6-200: 15，进一步优选为 200: 1.2-200: 6。

本发明中，喷浸表示喷淋、浸渍，是催化剂制备领域常用的一种手段，其采用的设备和操作方法可以参照现有技术进行，本发明在此不再赘述。

本发明的方法中，优选情况下，将含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液混合的实施方式包括：将含硅化合物和含锡化合物分批加入或滴入的方式加到不断搅动的氢氧化铝浆液中。本领域技术人员应该理解的是，含硅化合物和含锡化合物的加入应当缓慢，以防止急剧放热发生安全危险。

本发明的方法中，优选情况下，无定形硅铝是经水热处理后得到的，即，优选情况下，本发明的方法还包括在用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝前将现有无定形硅铝产品进行水热处理。所述水热处理的条件包括：温度为 150°C - 450°C ，优选为 180°C - 350°C ，时间为 5h-24h，优选为 8h-16h。

本发明的方法中，优选情况下，无定形硅铝中除了含有硅元素、铝元素外，还含有活性剂，所述活性剂为选自第 IIA 族金属和第 VIII 族金属中的一种或多种的元素，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，活性剂以氧化物计的含量为 0.1wt%-5wt%。进一步优选地，第 IIA 族金属为 Be、Mg 和 Ca 中的一种或多种，第 VIII 族金属为 Ni、Pd 和 Pt 中的一种或多种。

本发明的方法中，活性剂组分可以在采用饱和水蒸气水热处理之前负载，也可以在采用饱和水蒸气水热处理之后负载，以得到含活性剂的无定形硅铝。对于负载的方法没有特别的限定，可以为本领域技术人员能够想到的各种方法，例如负载方法可以采用浸渍法，具体过程如下：将无定形硅铝浸入含活性剂的可溶性无机盐的水溶液中，以活性剂计，含活性剂的可溶性无机盐的水溶液的浓度为 0.08mol/L - 2.0mol/L ，浸渍后再将无定形硅铝在 200°C - 600°C 下焙烧 3-8 小时。

本发明的方法中，对于使用的无定形硅铝中硅、铝和活性剂的量、比表面积和孔容等性质，可参照前述相应内容的具体描述，在此不再赘述。

25 本发明的方法中，氢氧化铝浆液一般采用拟薄水铝石浆液。拟薄水铝石又名一水合氧化铝或假一水软铝石，分子式为 $\text{AlOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.08$ - 0.62)。对于氢氧化铝浆液的制备方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，例如可以为醇铝水解法、铝盐或铝酸盐的酸法或碱法、 NaAlO_2 溶液通入 CO_2 的碳化法等。具体的操作方法为本领域技术人员所公知，在此不再赘述。

30 本发明的方法中，对于含硅化合物没有特别的限定，可以为本领域常用的各种能够作为硅源的水溶性含硅化合物或可水解的含硅化合物，优选情况下，含硅化合物为氯硅烷和聚醚改性硅油中的一种或多种。其中，本发明的发明人在研究中还进一步发现，在氢氧化铝浆液中加入氯硅烷时，加入的氯硅烷和含锡化合物分别水解，可为壳层氧化铝提供适宜的 TBA 脱水反应的活性中心，同时硅及其他基团（包括有机基团、酸性基团等）的存在有益于改善催化剂壳层的孔道分布以及壳层与核层孔道的

贯通性，有利于混合料反应并快速扩散到核层。另外，氯硅烷和含锡化合物水解时生成的酸（包括盐酸等）也可增加浆液粘度，使催化剂结构更加均匀，核壳结合更加紧密。因此，进一步优选地，含锡化合物为氯硅烷。其中，氯硅烷优选为易水解的氯硅烷，可以是一氯硅烷、二氯硅烷或含有两个以上氯原子的多氯硅烷，可以是烷基氯硅烷或烷氧基氯硅烷，优选烷基和烷氧基的碳原子数各自为 1-7。

- 5 具体地，氯硅烷为二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷和苯基氯硅烷中的一种或多种。其中，氯硅烷的加入量（以硅计）为氢氧化铝（以氧化铝计）重量的 0.5wt%-2wt%，优选为 0.8wt%-1.5wt%。

本发明的方法中，优选情况下，含锡化合物为易水解的含锡化合物或水溶性含锡化合物，具体地，含锡化合物为二氯化锡、四氯化锡、硝酸锡、硫酸亚锡、辛酸亚锡和二丁基二氯化锡中的一种或多种。其中，含锡化合物的加入量（以锡计）为氢氧化铝（以氧化铝计）重量的 0.2wt%-1wt%，优选为

- 10 0.3wt%-0.8wt%。

本发明的方法中，对于喷浸时含硅和锡的氢氧化铝浆液与无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体的量，可具体参照前文催化剂部分的相应描述，使得到的催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比可以为 1: 60-1: 3，优选为 1: 40-1: 4，进一步优选为 1: 30-1: 6；壳的厚度可以为 3 μ m-300 μ m，进一步优选为 5 μ m-280 μ m，更进一步优选为 5 μ m-260 μ m。进一步地，当所述核

15 为无定形硅铝颗粒时，所述壳的厚度为 3 μ m-15 μ m，优选为 5 μ m-10 μ m，进一步优选为 5 μ m-8 μ m；而当所述核为无定形硅铝颗粒的聚集成型体，所述壳的厚度为 5 μ m-300 μ m，优选为 8 μ m-280 μ m，进一步优选为 10 μ m-260 μ m。核的大小与壳的厚度比可以为 200: 0.5-200: 20，优选为 200: 0.6-200: 15，进一步优选为 200: 1.2-200: 6。

- 20 本发明的方法中，本发明催化剂可以是成型催化剂，也可以是不经成型的催化剂，可根据实际应用的工艺来进行选择。优选情况下，催化剂是成型催化剂；催化剂成型的实施方式包括在用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒之后进行催化剂成型。

本发明的方法中，优选情况下，无定形硅铝颗粒的聚集成型体通过在用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒之前先将无定形硅铝颗粒成型，经干燥和焙烧后得到。

- 25 本发明中，优选使用粘结剂粘结的方式进行成型，所述粘结剂优选为小孔氧化铝，进一步优选地，所述小孔氧化铝的孔径为 0.8nm-2.5nm；相对于 100 重量份的无定形硅铝颗粒，所述粘结剂的用量为 3-20 重量份，优选为 5-10 重量份。

本发明的方法中，对于在催化剂制备过程中所涉及到的干燥和焙烧的条件没有特别的限定，可以分别为本领域常规的各种条件，优选情况下，干燥的条件包括：温度为 80℃-150℃，时间为 1h-24h；焙烧的条件包括：温度为 400℃-700℃，进一步优选为 450℃-600℃，时间为 1h-24h。

- 30 本发明的方法中，优选情况下，催化剂成型为将催化剂制成球形。对于成型的方法没有特别的限定，可以采用本领域常规的各种成型方法，比如制备球形时，可采用油滴法、转动式造粒法、球形造粒成型法等，球形催化剂的几何直径在 1mm-5mm 之间，优选 2mm-5mm，最好为 2mm-3mm。

本发明的方法中，在成型过程中，还可以加入成型助剂。对于成型助剂的选择和使用量没有特别

的限定，可以分别为本领域常用的各种成型助剂及其使用量，例如成型助剂可以为田菁粉或甲基纤维素，其使用量为需要成型的催化剂重量的 2wt%-7wt%。

第三方面，本发明提供了由上述方法制得的催化剂。由该方法可以容易地制得硅和锡均匀分布在壳中的新型催化剂，该催化剂实现了 MTBE 裂解和 TBA 脱水两种反应同时进行制备异丁烯，且能够使得 TBA 的转化率（在 99.0%以上）和 MTBE 的转化率（在 99.0%以上）均较高，生成异丁烯的选择性（在 99.5%以上）也较高。

第四方面，本发明提供了本发明所述的催化剂在 MTBE 裂解制异丁烯的反应和/或 TBA 脱水制异丁烯的反应中的应用。

第五方面，本发明还提供了一种制备异丁烯的方法，该方法包括：将本发明所述的催化剂与 MTBE 和/或 TBA 接触，进行反应以制备异丁烯。优选情况下，将催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，进行反应以制备异丁烯，即，MTBE 裂解制备异丁烯反应与 TBA 脱水制备异丁烯反应可同时在本发明催化剂的催化下完成。

本发明制备异丁烯的方法中，水的加入可以促进 MTBE 裂解，但是由于 TBA 脱水反应会产生相当数量的水，可为之利用，所以在 MTBE 和 TBA 混合料中，水并不是必须的，即可以含有水也可以不含有水。为了进一步促进 MTBE 裂解，优选情况下，将催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，所述 MTBE 和 TBA 混合料除了含有 MTBE 和 TBA，还可以含有以 MTBE 和 TBA 混合料的总重量为基准，含量为 1wt%-15wt%的水。MTBE 和 TBA 混合料中的杂质可以与常规以 MTBE 为原料制备异丁烯和以 TBA 为原料脱水制备异丁烯时原料中含有的杂质基本一致。一般地，以 MTBE 和 TBA 混合料的总重量为基准，甲基仲丁基醚的含量 $\leq 0.2\text{wt}\%$ ，甲醇的含量 $\leq 0.05\text{wt}\%$ ，异丁烯低聚物的含量 $\leq 0.05\text{wt}\%$ ，C1-C4 烃类的含量 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

本发明制备异丁烯的方法中，优选情况下，将催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，且 MTBE 和 TBA 混合料中 TBA 和 MTBE 的重量比为 1: 40-1: 1，催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 40-1: 4；进一步优选地，MTBE 和 TBA 混合料中 TBA 和 MTBE 的重量比为 1: 20-1: 2，催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 30-1: 6。

本发明制备异丁烯的方法可以在原有的 MTBE 裂解制异丁烯装置或 TBA 脱水制异丁烯装置内进行。优选情况下，采用所述催化剂催化 MTBE 和 TBA 混合料进行反应以制备异丁烯的反应条件包括：总液时体积空速为 0.5h^{-1} - 10h^{-1} ，进一步优选为 2h^{-1} - 5h^{-1} ；温度为 190°C - 260°C ，优选为 200°C - 230°C ；压力为常压至 0.6MPa，进一步优选为常压至 0.3MPa。本领域技术人员应该理解的是，本发明中的压力为表压。

本发明制备异丁烯的方法可以采用固定床工艺或浆态床工艺制备异丁烯，即反应可以在固定床反应器中进行，也可以在浆态床反应器中进行。

采用浆态床工艺时，一般需要使用惰性溶剂，烃类液相介质可为公认的用于浆态床反应的惰性溶剂，进一步优选地，采用浆态床工艺制备异丁烯的方法包括：将惰性溶剂与催化剂混合，制成混合浆

液，并将所述混合浆液加入浆态床反应器中，所述惰性溶剂为惰性矿物油、加氢裂化尾油和液态石蜡烃中的一种或多种，以所述混合浆液的重量为基准，催化剂的含量为 3wt%-40wt%。

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述，但并不因此限制本发明。以下实施例和对比例中，如无特别说明，所用的原料均可通过商购获得。

其中，原料纯度及产品组成采用气相色谱法分析。

比表面积根据 ASTM D3663-2003 标准采用低温液氮吸附法测定。

孔容根据 ASTM D4222-2003 标准采用低温液氮吸附法测定。

催化剂核壳结构的确定采用如下方法：使用日本 JEOL 公司 JEM 2100 LaB6 高分辨透射电镜，分辨率 0.23 nm，配有 EDAX 公司的 X 射线能量色散谱仪 (EDX)，将样品置于玛瑙研钵中充分研磨，然后于无水乙醇中超声波分散 20 min。取 2-3 滴悬浊液滴在铜网支撑的微栅碳膜上，待样品干燥后对样品进行 TEM 观察、电子衍射分析及元素组成分析。

实施例 1

本实施例用于说明本发明的用于制备异丁烯的催化剂的制备方法。

将无定形硅铝粉末 FM1 (购自中国石化催化剂有限公司抚顺分公司，其中以无定形硅铝粉末 FM1 的重量为基准，硅以 SiO_2 计的含量为 92.1wt%，铝以 Al_2O_3 计的含量为 7.9wt%；比表面积为 $281\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 0.58mL/g ，使用时碾磨成粒径为 200-400 目，约 $30\mu\text{m}$ - $80\mu\text{m}$ 大小的颗粒)浸渍在浓度为 0.15mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 12h，然后在 400°C 下焙烧 6h，再在 300°C 的饱和水蒸汽中处理 6h，得到氧化镍含量为 0.61wt% (以无定形硅铝粉末 FM1-1 的重量为基准)的无定形硅铝粉末 FM1-1。在无定形硅铝粉末 FM1-1 中加入重量占比为 10wt%的平均孔径为 1.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5mm 之间的小球，在 120°C 下干燥 4h，再在 400°C 下焙烧 6h。

采用异丙醇铝水解法制备氢氧化铝浆液 LRJ1：将水与异丙醇铝按摩尔比 120:1 混合，水解温度控制在 80°C - 85°C ，使异丙醇铝水解 1.5h 后，进行老化，老化温度控制在 90°C - 95°C ，老化时间为 18h，得到固含量为 21.3wt%的氢氧化铝浆液 LRJ1。在搅拌条件下，向氢氧化铝浆液 LRJ1 中分别缓慢添加硝酸锡、辛酸亚锡和二甲基二氯硅烷，得到含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1，其中硝酸锡和辛酸亚锡以锡计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 0.38wt%，硝酸锡和辛酸亚锡的摩尔比为 1: 1；二甲基二氯硅烷以硅计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 1.23wt%。

将含锡和硅的氢氧化铝浆液 LRJ1-1 喷浸到上述成型的小球上 (含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 10)，然后在 120°C 下干燥 4h，再在 500°C 下焙烧 6h，得到催化剂 SL-1。

采用透射电镜看出催化剂 SL-1 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 $20\text{-}25\mu\text{m}$ 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100: 2。对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，结果如表 1 所示，可见，硅

和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

实施例 2

本实施例用于说明本发明的用于制备异丁烯的催化剂的制备方法。

5 在实施例 1 的无定形硅铝粉末 FM1-1 中加入重量占比为 7.5wt% 的平均孔径为 1.5nm 的小孔氧化铝及 2.0wt% 的甲基纤维素分别作为粘合剂和成型助剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.6mm-2.9mm 之间的小球，在 90℃ 下干燥 8h，再在 650℃ 下焙烧 3h。

10 采用向偏铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体的碳化法制备氢氧化铝浆液 LRJ2：将含 30wt%CO₂ 的 CO₂/N₂ 混合气通入偏铝酸钠溶液中，在 30℃ 下进行成胶反应，控制反应终点 pH 为 10.5-11.0，反应完成后，老化，在 60℃ 下经去离子水洗涤至滤液 pH 为 6.5，得到固含量为 31.2wt% 的氢氧化铝浆液 LRJ2。在搅拌条件下，向氢氧化铝浆液 LRJ2 中分别缓慢添加四氯化锡和三甲基氯硅烷，得到含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ2-1，其中四氯化锡以锡计的加入量占拟薄水铝石（氢氧化铝）以氧化铝重量计的 0.65wt%，三甲基氯硅烷以硅计的加入量占拟薄水铝石（氢氧化铝）以氧化铝重量计的 0.85wt%。

15 将含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ2-1 喷浸到上述成型的小球上（含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1：20），然后在 90℃ 下干燥 8h，再在 600℃ 下焙烧 3h，得到催化剂 SL-2。

采用透射电镜看出催化剂 SL-2 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.6mm-2.9mm 之间，壳的厚度在 50-56μm 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100：4。对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，结果如表 1 所示，可见，硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

20

实施例 3

本实施例用于说明本发明的用于制备异丁烯的催化剂的制备方法。

25 将无定形硅铝粉末 FM2（购自中国石化催化剂有限公司抚顺分公司，其中以无定形硅铝粉末 FM2 的重量为基准，硅以 SiO₂ 计的含量为 82.2wt%，铝以 Al₂O₃ 计的含量为 17.8wt%；比表面积为 335m²/g，孔容为 0.78mL/g，使用时碾磨成粒径为 200-400 目，约 30μm-80μm 大小的颗粒）在 200℃ 的饱和水蒸汽中处理 16h，然后浸渍在浓度为 1.50mol/L 的 Be(NO₃)₂ 水溶液中 12h，然后在 500℃ 下焙烧 5h，得到氧化铍含量为 1.02wt%（以无定形硅铝粉末 FM2-1 的重量为基准）的无定形硅铝粉末 FM2-1。在无定形硅铝粉末 FM2-1 中加入重量占比为 18wt% 的平均孔径为 2.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5 mm 之间的小球，在 120℃ 下干燥 4h，再在 400℃ 下焙烧 30 6h。

将实施例 1 中的含锡和硅的混合浆液 LRJ1-1 喷浸到上述成型的小球上（含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1：25），然后在 150℃ 下干燥 1.5h，再在 650℃ 下焙烧 4h，得到催化剂 SL-3。

采用透射电镜看出催化剂 SL-3 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 52-60μm 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100：5。此外，对催化

剂小球的壳进行元素分析,取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定,各个点测得的硅含量满足(实测值-平均值)/平均值 $\leq 5\%$,各个点测得的锡含量满足(实测值-平均值)/平均值 $\leq 10\%$ (具体数据未示出)。结果同样表明,硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

5

实施例 4

本实施例用于说明本发明的用于制备异丁烯的催化剂的制备方法。

将实施例 2 中的含锡和硅的混合浆液 LRJ2-1 喷浸到实施例 3 中的无定形硅铝粉末 FM2-1 上(含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1:5),然后在 80℃下干燥 10h,再在 500℃下焙烧 6h,得到催化剂粉末。然后在上述催化剂粉末中加入重量占比为 5wt%的平均孔径为 2.5nm 的小孔氧化铝及 3.0wt%的田菁粉分别作为粘合剂和成型助剂,以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.4mm-2.7 mm 之间的催化剂小球,在 120℃下干燥 4h,再在 700℃下焙烧 6h,得到催化剂 SL-4。

采用透射电镜看出上述制备的催化剂粉末为粒径 40 μm -1mm 的小球,这些小球均为核-壳结构。壳的厚度在 5-8 μm 之间,随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比,平均值为 100:10。此外,对催化剂小球的壳进行元素分析,取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定,各个点测得的硅含量满足(实测值-平均值)/平均值 $\leq 5\%$,各个点测得的锡含量满足(实测值-平均值)/平均值 $\leq 10\%$ (具体数据未示出)。结果同样表明,硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

实施例 5

根据实施例 1 的方法,不同的是,将无定形硅铝粉末 FM1 浸渍在浓度为 0.15mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 12h,然后在 450℃下焙烧 6h,再在 150℃的饱和水蒸汽中处理 20h,得到氧化镍含量为 0.5wt%(以无定形硅铝粉末 FM1-5 的重量为基准)的无定形硅铝粉末 FM1-5。在无定形硅铝粉末 FM1-5 中加入重量占比为 10wt%的平均孔径为 2.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂,以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5mm 之间的小球,在 100℃下干燥 5h,再在 600℃下焙烧 4h。

在搅拌条件下,向氢氧化铝浆液 LRJ1 中分别缓慢添加二氯化锡、硫酸亚锡和苯基氯硅烷,得到含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-5,其中二氯化锡和硫酸亚锡以锡计的加入量占拟薄水铝石(氢氧化铝)以氧化铝重量计的 0.8wt%,二氯化锡和硫酸亚锡的摩尔比为 1:1;苯基氯硅烷以硅计的加入量占拟薄水铝石(氢氧化铝)以氧化铝重量计的 1.5wt%;

将含锡和硅的氢氧化铝浆液 LRJ1-5 喷浸到上述成型的小球上(含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1:60),然后在 100℃下干燥 5h,再在 600℃下焙烧 4h,得到催化剂 SL-5。

采用透射电镜看出催化剂 SL-5 为核-壳结构,催化剂小球的大小在 4.0mm-4.5mm 之间,壳的厚度在 210-245 μm 之间,随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比,平均值为 100:12。此外,对催化剂小球的壳进行元素分析,取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定,各个点测得的硅

含量满足 (实测值-平均值)/平均值 $\leq$ 5%, 各个点测得的锡含量满足 (实测值-平均值)/平均值 $\leq$ 10% (具体数据未示出)。结果同样表明, 硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

5 实施例 6

根据实施例 1 的方法, 不同的是, 将无定形硅铝粉末 FM1 浸渍在浓度为 0.15mol/L 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 15h, 然后在 600℃下焙烧 4h, 再在 450℃的饱和水蒸汽中处理 5h, 得到氧化钯含量为 1.5wt% (以无定形硅铝粉末 FM1-6 的重量为基准) 的无定形硅铝粉末 FM1-6。将无定形硅铝粉末 FM1-6 在 100℃下干燥 8h, 再在 500℃下焙烧 8h, 然后加入重量占比为 10wt% 的平均孔径为 2.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂, 以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5 mm 之间的小球, 在 100℃下干燥 8h, 再在 500℃下焙烧 8h。

在搅拌条件下, 向氢氧化铝浆液 LRJ1 中分别缓慢添加二丁基二氯化锡和二甲基二氯硅烷, 得到含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-6, 其中二丁基二氯化锡以锡计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 1wt%; 二甲基二氯硅烷以硅计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 2wt%;

将含锡和硅的氢氧化铝浆液 LRJ1-6 喷浸到上述成型的小球上 (含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 40), 然后在 120℃下干燥 4h, 再在 400℃下焙烧 16h, 得到催化剂 SL-6。

采用透射电镜看出催化剂 SL-6 为核-壳结构, 催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间, 壳的厚度在 80-95 μm 之间, 随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比, 平均值为 100: 8。此外, 对催化剂小球的壳进行元素分析, 取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定, 各个点测得的硅含量满足 (实测值-平均值)/平均值 $\leq$ 5%, 各个点测得的锡含量满足 (实测值-平均值)/平均值 $\leq$ 10% (具体数据未示出)。结果同样表明, 硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

25 实施例 7

根据实施例 1 的方法, 不同的是, 将无定形硅铝粉末 FM1 浸渍在浓度为 0.15mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 12h, 然后在 400℃下焙烧 6h, 再在 250℃的饱和水蒸汽中处理 8h, 得到氧化镁含量为 1.5wt% (以无定形硅铝粉末 FM1-7 的重量为基准) 的无定形硅铝粉末 FM1-7。在无定形硅铝粉末 FM1-7 中加入重量占比为 15wt% 的平均孔径为 2.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂, 以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5 mm 之间的催化剂小球, 在 120℃下干燥 4h, 再在 400℃下焙烧 6h。

在搅拌条件下, 向氢氧化铝浆液 LRJ1 中分别缓慢添加二丁基二氯化锡和二甲基二氯硅烷, 得到含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-7, 其中二丁基二氯化锡以锡计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 1wt%; 二甲基二氯硅烷以硅计的加入量占拟薄水铝石 (氢氧化铝) 以氧化铝重量计的 0.5wt%。

将含锡和硅的氢氧化铝浆液 LRJ1-7 喷浸到上述成型的小球上（含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 3），然后在 120℃ 下干燥 4h，再在 650℃ 下焙烧 4h，得到催化剂 SL-7。

采用透射电镜看出催化剂 SL-7 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 6-8 μ m 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100: 0.6。此外，对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，各个点测得的硅含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 5%，各个点测得的锡含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 10%（具体数据未示出）。结果同样表明，硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

实施例 8

根据实施例 1 的方法，不同的是，在制备无定形硅铝粉末 FM1-1 时，在焙烧后不对无定形硅铝进行水热处理。得到催化剂 SL-8。

采用透射电镜看出催化剂 SL-8 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 20-25 μ m 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100: 2。此外，对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，各个点测得的硅含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 5%，各个点测得的锡含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 10%（具体数据未示出）。结果同样表明，硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

实施例 9

根据实施例 1 的方法，不同的是，在制备含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1 时，以硅计用等量的聚醚改性三硅氧烷（购自江西海多化工有限公司，型号为 H-350）来代替二甲基二氯硅烷。得到催化剂 SL-9。

采用透射电镜看出催化剂 SL-9 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 20-25 μ m 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100: 2。此外，对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，各个点测得的硅含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 5%，各个点测得的锡含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 10%（具体数据未示出）。结果同样表明，硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

实施例 10

根据实施例 1 的方法，不同的是，将无定形硅铝粉末 FM1 在 300℃ 的饱和水蒸汽中处理 6h，用该水热处理得到的无定形硅铝粉末代替无定形硅铝粉末 FM1-1（即无定形硅铝粉末 FM1-1 中不含活性剂）。得到催化剂 SL-10。

采用透射电镜看出催化剂 SL-10 为核-壳结构，催化剂小球的大小在 2.2mm-2.5mm 之间，壳的厚度在 20-25 μ m 之间，随机取 20 个颗粒统计核的半径与壳的厚度比，平均值为 100: 2。此外，对催化剂小球的壳进行元素分析，取均匀分散的 20 个点进行硅和锡元素含量的测定，各个点测得的硅含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 5%，各个点测得的锡含量满足（实测值-平均值）/平均值 $\leq$ 10%（具体数据未示出）。结果同样表明，硅和锡在催化剂小球的壳中均匀分布且硅和锡的含量与其投料量计算结果基本一致。

对比例 1

根据实施例 1 的方法，不同的是，将固含量为 21.3wt%的氢氧化铝浆液 LRJ1 喷浸到成型的小球上（氢氧化铝以氧化铝计与无定形硅铝的重量比为 1: 10），然后在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4 h，再在 500 $^{\circ}$ C 下焙烧 6h，得到催化剂 DB-1。

对比例 2

根据实施例 1 的方法，不同的是，将得到的含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1 在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4 h，再在 500 $^{\circ}$ C 下焙烧 6h，得到含硅和锡的氧化铝粉末 LRJ1-2。

将实施例 1 中的无定形硅铝粉末 FM1-1 与含硅和锡的氧化铝粉末 LRJ1 -2 以重量比 10:1 均匀混合，然后加入重量占比为 10wt%的平均孔径为 1.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5mm 之间的催化剂小球，在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4h，再在 400 $^{\circ}$ C 下焙烧 6h，得到催化剂 DB-2。

对比例 3

按照实施例 1 的方法，不同的是，将实施例 1 中的氢氧化铝浆液 LRJ1 在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4 h，再在 500 $^{\circ}$ C 下焙烧 6h，然后加入重量占比为 10wt%的平均孔径为 1.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5mm 之间的催化剂小球，在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4h，再在 400 $^{\circ}$ C 下焙烧 6h，得到催化剂 DB-3。

对比例 4

按照实施例 1 的方法，不同的是，在对比例 2 得到的含硅和锡氧化铝粉末 LRJ1-2 中加入重量占比为 10wt%的平均孔径为 1.5nm 的小孔氧化铝作为粘合剂，以球形造粒成型法成型为粒径尺寸在 2.2mm-2.5 mm 之间的催化剂小球，在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 4h，再在 400 $^{\circ}$ C 焙烧 6h 得到催化剂 DB-4。

对比例 5

按照实施例 1 的方法，不同的是，将实施例 1 中的无定形硅铝粉末 FM1-1 与小孔氧化铝制成的小球作为催化剂 DB-5。

对比例 6

按照实施例 1 的方法，不同的是，向氢氧化铝浆液 LRJ1 中不加入硝酸锡和辛酸亚锡，只加入二甲基二氯硅烷，用得到的含硅的氢氧化铝浆液来代替含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1。得到催化剂 DB-6。

5

对比例 7

按照实施例 1 的方法，不同的是，向氢氧化铝浆液 LRJ1 中不加入二甲基二氯硅烷，只加入硝酸锡和辛酸亚锡，用得到的含锡的氢氧化铝浆液来代替含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1。得到催化剂 DB-7。

10

对比例 8

按照实施例 1 的方法，不同的是，向氢氧化铝浆液 LRJ1 中不加入硝酸锡、辛酸亚锡和二甲基二氯硅烷，而是加入硝酸镁，用得到的含镁的氢氧化铝浆液来代替含硅和锡的氢氧化铝浆液 LRJ1-1。得到催化剂 DB-8。

15

对比例 9

按照实施例 2 的方法，不同的是，将氢氧化铝浆液 LRJ2 喷浸到与实施例 2 相同的成型的小球上（氧化铝与无定形硅铝的重量比与实施例 2 相同），然后在 90℃下干燥 8h，再在 600℃下焙烧 3h，得到半成品催化剂小球。之后采用浸渍法将硅元素和锡元素负载在半成品催化剂小球表面，硅元素和锡元素的负载量均与实施例 2 相同。然后在 90℃下干燥 8h，再在 600℃下焙烧 3h，得到催化剂 DB-9。

20

实施例 11-20

在固定床反应器中制备异丁烯，具体方法包括：分别将实施例 1-10（使用实施例 1-10 的催化剂制备异丁烯的方法分别对应实施例 11-20）得到的催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，进行反应以制备异丁烯。反应时，总液时体积空速、MTBE 和 TBA 混合料中 MTBE/TBA/水（重量比）（即 MTBE 液时体积空速/TBA 液时体积空速/水液时体积空速）、反应温度和反应压力等条件及结果参见表 2。

25

其中，MTBE 和 TBA 混合料中还含有杂质，其中的杂质以 MTBE 和 TBA 混合料的总重量为基准，甲基仲丁基醚的含量为 0.1wt%，甲醇的含量为 0.02wt%，异丁烯低聚物的含量为 0.03wt%，C1-C4 烃类的含量为 0.05wt%。

30

对比例 10-18

按照实施例 11 的方法制备异丁烯，不同的是，使用对比例 1-9 的催化剂制备异丁烯的方法分别对应比例 10-18，且对比例 10-18 中，反应时，总液时体积空速、MTBE/TBA/水（重量比）（即 MTBE 液时体积空速/TBA 液时体积空速/水液时体积空速）、反应温度和反应压力等条件及结果参见表 2。

表 1

催化剂 SL-1	Si/Al ₂ O ₃ (wt%)	Sn/Al ₂ O ₃ (wt%)	催化剂 SL-2	Si/Al ₂ O ₃ (wt%)	Sn/Al ₂ O ₃ (wt%)	催化剂 DB-9	Si/Al ₂ O ₃ (wt%)	Sn/Al ₂ O ₃ (wt%)
A1	1.20	0.35	A1	0.82	0.65	A1	1.35	1.08
A2	1.21	0.36	A2	0.82	0.65	A2	1.36	1.01
A3	1.19	0.38	A3	0.85	0.62	A3	1.30	1.03
A4	1.25	0.40	A4	0.87	0.67	A4	1.36	1.03
A5	1.22	0.39	A5	0.90	0.64	A5	1.29	1.06
A6	1.23	0.35	A6	0.91	0.63	A6	1.27	1.08
A7	1.24	0.36	A7	0.81	0.63	A7	1.29	1.04
A8	1.19	0.36	A8	0.85	0.68	A8	1.29	1.04
A9	1.27	0.36	A9	0.82	0.61	A9	1.34	1.06
A10	1.25	0.38	A10	0.82	0.69	A10	1.36	1.05
B1	1.24	0.40	B1	0.83	0.70	B1	0.75	0.51
B2	1.23	0.41	B2	0.86	0.68	B2	0.78	0.52
B3	1.26	0.41	B3	0.87	0.64	B3	0.70	0.47
B4	1.20	0.37	B4	0.84	0.63	B4	0.77	0.50
B5	1.21	0.38	B5	0.84	0.63	B5	0.72	0.54
C1	1.21	0.40	C1	0.82	0.68	C1	0.33	0.16
C2	1.22	0.40	C2	0.88	0.61	C2	0.35	0.19
C3	1.25	0.40	C3	0.88	0.62	C3	0.30	0.18
C4	1.24	0.37	C4	0.87	0.65	C4	0.34	0.16
C5	1.26	0.36	C5	0.84	0.65	C5	0.34	0.20
平均值	1.2285	0.3795	平均值	0.8500	0.6480	平均值	—	—
理论值	1.23	0.38	理论值	0.85	0.65	理论值	—	—

注：理论值即为根据投料量计算得到的数值。

表 2

	催化 剂	总液时体 积空速, h ⁻¹	MTBE/TBA/ 水 (重量比)	反应温 度, °C	反应压 力, MPa	MTBE 转 化率, %	TBA 转 化率, %	异丁烯选 择性, %
实施例 11	SL-1	3	2/1/0	210	0.2	99.9	99.7	99.7
实施例 12-1	SL-2	4	3/1/0	210	0.25	99.6	99.3	99.8
实施例 12-2	SL-2	4.1	3/1/0.1	200	0.3	99.5	99.4	99.7
实施例 12-3	SL-2	0.52	0.4/0.1/0.02	260	常压	99.9	99.9	99.9
实施例 13	SL-3	6.5	6/0.5/0	210	0.6	99.5	99.4	99.7

实施例 14-1	SL-4	3	2/1/0	210	0.2	99.4	99.4	99.7
实施例 14-2	SL-4	1.7	1.5/0.2/0	230	常压	99.7	99.9	99.7
实施例 14-3	SL-4	10	7/3/0	190	0.6	99.3	99.3	99.8
实施例 15	SL-5	3	2/1/0	210	0.2	99.5	99.3	99.7
实施例 16	SL-6	3	2/1/0	210	0.2	99.1	99.5	99.8
实施例 17	SL-7	3	2/1/0	210	0.2	99.2	99.3	99.6
实施例 18	SL-8	3	2/1/0	210	0.2	99.0	99.1	99.5
实施例 19	SL-9	3	2/1/0	210	0.2	99.4	99.1	99.6
实施例 20	SL-10	3	2/1/0	210	0.2	99.1	99.1	99.5
对比例 10	DB-1	3	2/1/0	210	0.2	97.0	92.0	99.3
对比例 11	DB-2	3	2/1/0	210	0.2	98.8	94.0	99.3
对比例 12-1	DB-3	1	0/1/0	210	0.2	-	91.8	92.5
对比例 12-2	DB-3	1	0/1/0	265	0.2	-	97.2	93.5
对比例 13-1	DB-4	1	0/1/0	210	0.2	-	93.4	84.3
对比例 13-2	DB-4	1	0/1/0	265	0.2	-	98.5	83.8
对比例 14-1	DB-5	2.6	2.5/0/0.1	210	0.2	93.6	-	99.2
对比例 14-2	DB-5	2.6	2.5/0/0.1	230	0.2	98.2	-	99.3
对比例 15	DB-6	3	2/1/0	210	0.2	85.3	91.7	98.2
对比例 16	DB-7	3	2/1/0	210	0.2	97.0	92.3	93.3
对比例 17	DB-8	3	2/1/0	210	0.2	92.0	91.0	88.3
对比例 18	DB-9	4	3/1/0	210	0.25	98.6	88.2	92.1

将表 2 中各实施例与各对比例的数据进行比较可以看出，本发明的采用以含硅和锡的氧化铝为壳、以无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体为核的催化剂，通过两者有机地配合，在不高于 260℃温度下，即可实现 MTBE 裂解和 TBA 脱水两种反应同时进行生成异丁烯的反应过程，且具有较高的 TBA 转化率、MTBE 转化率和异丁烯的选择性，其中，TBA 的转化率在 99.0%以上，

5 MTBE 的转化率在 99.0%以上，异丁烯的选择性在 99.5%以上。

将表 2 中实施例 11 与对比例 10 的数据进行比较可知，仅仅以未改性的氧化铝为壳的催化剂，其

MTBE 转化率及 TBA 转化率均不高，异丁烯的选择性也较差。

将表 2 中实施例 11 与对比例 11 的数据进行比较可知，即使将改性活性氧化铝与无定形硅铝混合制得催化剂（即催化剂不是核壳结构），虽然 MTBE 转化率及 TBA 转化率、异丁烯选择性有所提高，但仍不理想。

5 将表 2 中实施例 11 与对比例 12-1 和对比例 12-2 的数据进行比较可知，活性氧化铝催化剂用于 TBA 裂解反应时，虽然反应温度越高越有利于催化剂催化性能的提高，即反应温度为 265℃时的催化性能明显好于反应温度为 210℃时的催化性能，但将温度升至高达 265℃时的 TBA 转化率和异丁烯选择性并不理想，仍均低于本发明的催化剂在 210℃时的 TBA 转化率和异丁烯选择性。

10 将表 2 中实施例 11 与对比例 13-1 和对比例 13-2 的数据进行比较可知，经过锡、硅改性后的氧化铝催化剂用于 TBA 裂解反应时，虽然反应温度越高越有利于催化剂催化性能的提高，即反应温度为 265℃时的催化性能明显好于反应温度为 210℃时的催化性能，但将温度升至 265℃时的 TBA 转化率和异丁烯选择性并不理想，仍均低于本发明的催化剂在 210℃时的 TBA 转化率和异丁烯选择性。

15 将表 2 中实施例 11 与对比例 14-1 和对比例 14-2 的数据进行比较可知，无定形硅铝催化剂用于 MTBE 裂解反应时，虽然反应温度越高越有利于催化剂催化性能的提高，即反应温度为 230℃时的催化性能明显好于反应温度为 210℃时的催化性能，但将温度升至 230℃时的 MTBE 转化率和异丁烯选择性并不理想，仍均低于本发明的催化剂在 210℃时的 MTBE 转化率和异丁烯选择性。

将表 2 中实施例 11 与对比例 15-17 的数据进行比较可知，本发明的催化剂中，壳为含硅和锡的氧化铝时，能够明显提高 TBA 转化率、MTBE 转化率和异丁烯的选择性。

20 将表 2 中实施例 11 与实施例 18 的数据进行比较可知，在制备本发明的催化剂时，无定形硅铝经过水热处理，能够进一步提高 TBA 转化率、MTBE 转化率和异丁烯的选择性。

将表 2 中实施例 11 与实施例 19 的数据进行比较可知，在制备本发明的催化剂时，以氯硅烷作为含硅化合物来制备含硅和锡的氢氧化铝浆液进而制备壳，能够进一步提高 TBA 转化率、MTBE 转化率和异丁烯的选择性。

25 将表 2 中实施例 11 与实施例 20 的数据进行比较可知，在制备本发明的催化剂时，无定形硅铝中含有活化剂，能够进一步提高 TBA 转化率、MTBE 转化率和异丁烯的选择性。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

30 另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权利要求

1、一种催化剂，其特征在于，该催化剂为核壳结构，核为无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，壳为含硅和锡的氧化铝，其中，含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1: 60-1: 3，优选为 1: 40-1: 4，进一步优选为 1: 30-1: 6；在含硅和锡的氧化铝中，以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，以元素计，硅含量为 0.5wt%-2wt%，优选为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt%，优选为 0.3wt%-0.8wt%。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，所述核的大小与所述壳的厚度比为 200: 0.5-200: 20，优选为 200: 0.6-200: 15，进一步优选为 200: 1.2-200: 6。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中，所述核为无定形硅铝颗粒，所述壳的厚度为 3 μ m-15 μ m，优选为 5 μ m-10 μ m，进一步优选为 5 μ m-8 μ m；或者

所述核为无定形硅铝颗粒的聚集成型体，所述壳的厚度为 5 μ m-300 μ m，优选为 8 μ m-280 μ m，进一步优选为 10 μ m-260 μ m。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的催化剂，其中，在所述核中，以无定形硅铝的重量为基准，硅以 SiO₂ 计的含量为 60wt%-99wt%，优选为 70wt%-95wt%，进一步优选为 80wt%-92wt%；铝以 Al₂O₃ 计的含量为 1wt%-40wt%，优选为 5wt%-30wt%，进一步优选为 7wt%-20wt%。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的催化剂，其中，无定形硅铝具有如下性质：比表面积为 240m²/g-450m²/g，优选为 270m²/g-410m²/g；孔容为 0.4mL/g-0.9mL/g，优选为 0.5mL/g-0.7mL/g。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的催化剂，其中，无定形硅铝是经水热处理后得到的，所述水热处理的条件包括：温度为 150℃-450℃，时间为 5h-24h。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂，其中，无定形硅铝中除了含有硅元素、铝元素外，还含有活性剂，所述活性剂为选自第 IIA 族金属和第 VIII 族金属中的一种或多种的元素；在所述含活性剂的无定形硅铝中，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，活性剂以氧化物计的含量为 0.1wt%-5wt%；优选地，所述第 IIA 族金属为 Be、Mg 和 Ca 中的一种或多种，所述第 VIII 族金属为 Ni、Pd 和 Pt 中的一种或多种。

8、根据权利要求 7 所述的催化剂，其中，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，硅以 SiO₂ 计的含量为 60wt%-99wt%，优选为 70wt%-95wt%，进一步优选为 80wt%-92wt%；铝以 Al₂O₃ 计的含量为 1wt%-40wt%，优选为 5wt%-30wt%，进一步优选为 7wt%-20wt%；活性剂以氧化物计的含量为

0.1wt%-5wt%，优选为 0.3wt%-2wt%，进一步优选为 0.5wt%-1.5wt%。

9、根据权利要求 1-8 中任意一项所述的催化剂，其中，所述无定形硅铝颗粒的聚集成型体含有无定形硅铝和粘结剂；或者，所述核为无定形硅铝颗粒，所述催化剂还含有粘结剂；优选地，所述粘结剂为小孔氧化铝，进一步优选地，所述小孔氧化铝的孔径为 0.8nm-2.5nm。

10、根据权利要求 9 所述的催化剂，其中，相对于 100 重量份的无定形硅铝颗粒，所述粘结剂的含量为 3-20 重量份，优选为 5-10 重量份。

11、根据权利要求 1-10 中任意一项所述的催化剂，其中，所述催化剂的尺寸为 1mm-5mm，优选为 2mm-5mm。

12、一种催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括：将含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液混合，得到含硅和锡的氢氧化铝浆液，然后用所述含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体，然后依次进行干燥和焙烧。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，控制含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液的量，使得到的催化剂中以含硅和锡的氧化铝的重量为基准，硅含量为 0.5wt%-2wt%，优选为 0.8wt%-1.5wt%，锡含量为 0.2wt%-1wt%，优选为 0.3wt%-0.8wt%；控制含硅和锡的氢氧化铝浆液与无定形硅铝颗粒和/或无定形硅铝颗粒的聚集成型体的量，使得到的催化剂中含硅和锡的氧化铝与无定形硅铝的重量比为 1：60-1：3，优选为 1：40-1：4，进一步优选为 1：30-1：6。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中，将含硅化合物、含锡化合物和氢氧化铝浆液混合的实施方式包括：将含硅化合物和含锡化合物分批加入或滴入的方式加到不断搅动的氢氧化铝浆液中。

15、根据权利要求 12-14 中任意一项所述的方法，其中，无定形硅铝是经水热处理后得到的，所述水热处理的条件包括：温度为 150℃-450℃，优选为 180℃-350℃，时间为 5h-24h，优选为 8h-16h。

16、根据权利要求 12-15 中任意一项所述的方法，其中，无定形硅铝中除了含有硅元素、铝元素外，还含有活性剂，所述活性剂为选自第 IIA 族金属和第 VIII 族金属中的一种或多种的元素，以含活性剂的无定形硅铝的重量为基准，活性剂以氧化物计的含量为 0.1wt%-5wt%。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述第 IIA 族金属为 Be、Mg 和 Ca 中的一种或多种，

所述第 VIII 族金属为 Ni、Pd 和 Pt 中的一种或多种。

18、根据权利要求 12-17 中任意一项所述的方法，其中，所述含硅化合物为氯硅烷和聚醚改性硅油中的一种或多种，优选为氯硅烷，进一步优选地，所述氯硅烷为二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷和苯基氯硅烷中的一种或多种；所述含锡化合物为二氯化锡、四氯化锡、硝酸锡、硫酸亚锡、辛酸亚锡和二丁基二氯化锡中的一种或多种。

19、根据权利要求 12-18 中任意一项所述的方法，其中，所述催化剂是成型催化剂；催化剂成型的实施方式包括在用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒之后进行催化剂成型。

20、根据权利要求 12-18 中任意一项所述的方法，其中，所述无定形硅铝颗粒的聚集成型体通过用含硅和锡的氢氧化铝浆液喷浸无定形硅铝颗粒之前先将无定形硅铝颗粒成型，经干燥和焙烧后得到。

21、根据权利要求 19 或 20 所述的方法，其中，使用粘结剂粘结的方式进行成型，所述粘结剂优选为小孔氧化铝，进一步优选地，所述小孔氧化铝的孔径为 0.8nm-2.5nm；相对于 100 重量份的无定形硅铝颗粒，所述粘结剂的用量为 3-20 重量份，优选为 5-10 重量份。

22、权利要求 12-21 中任意一项所述的方法制得的催化剂。

23、权利要求 1-11 和 22 中任意一项所述的催化剂在 MTBE 裂解制异丁烯的反应和/或 TBA 脱水制异丁烯的反应中的应用。

24、一种制备异丁烯的方法，其特征在于，该方法包括：将权利要求 1-11 和 22 中任意一项所述的催化剂与 MTBE 和/或 TBA 接触，进行反应以制备异丁烯。

25、根据权利要求 24 所述的方法，其中，将催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，所述 MTBE 和 TBA 混合料包括 MTBE、TBA 和水，且以 MTBE 和 TBA 混合料的总重量为基准，水含量为 1wt%-15wt%。

26、根据权利要求 24 或 25 所述的方法，其中，将催化剂与 MTBE 和 TBA 混合料接触，且以 MTBE 和 TBA 混合料的总重量为基准，甲基仲丁基醚的含量 $\leq 0.2\text{wt}\%$ ，甲醇的含量 $\leq 0.05\text{wt}\%$ ，异丁烯低聚物的含量 $\leq 0.05\text{wt}\%$ ，C1-C4 烃类的含量 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

27、根据权利要求 24-26 中任意一项所述的方法，其中，采用所述催化剂催化 MTBE 和 TBA 混

合料进行反应以制备异丁烯的反应条件包括：总液时体积空速为 0.5h^{-1} - 10h^{-1} ，优选为 2h^{-1} - 5h^{-1} ；温度为 190°C - 260°C ，优选为 200°C - 230°C ；压力为常压- 0.6MPa ，优选为常压- 0.3MPa 。

28、根据权利要求 24-27 中任意一项所述的方法，其中，所述反应在固定床反应器或浆态床反应器中进行。

10

15

20

25

30

35