



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106140231 A

(43) 申请公布日 2016. 11. 23

(21) 申请号 201510135859. 8

(22) 申请日 2015. 03. 27

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 张信伟 张舒冬 李杰 孙晓丹
倪向前 尹泽群 刘全杰 张喜文

(51) Int. Cl.

B01J 27/138(2006. 01)

C07C 11/09(2006. 01)

C07C 1/26(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种碱土金属改性的负载型催化剂及其制备
方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种碱土金属改性的负载型催化
剂及其制备方法和应用。所述催化剂由氧化锌、
卤化锌、碱土金属氧化物、氧化铝载体组成,按催
化剂的重量含量计,氧化锌含量为 0. 5%-20%;
卤化锌含量为 10%-50%;碱土金属氧化物计含量为
0. 1%-20%;余量为载体。上述催化剂的制备方法,
包括如下步骤:(1) 采用共浸渍法将锌元素前驱
体和碱土金属前驱体负载于载体上,经干燥、焙烧
后制得催化剂前体;(2) 对步骤(1)所得催化剂前
体进行卤化处理;制得负载型催化剂。该催化剂
用于溴甲烷制异丁烯反应能够显著提高异丁烯的
选择性。

1. 一种碱土金属改性的负载型催化剂,其特征在于:所述催化剂由氧化锌、卤化锌、碱土金属氧化物、氧化铝载体组成,按催化剂的重量含量计,氧化锌含量为 0.5%-20%;卤化锌含量为 10%-50%;碱土金属氧化物含量为 0.1%-20%,余量为载体。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于:按催化剂的重量含量计,氧化锌含量为 1%-15%;卤化锌含量为 15%-45%;碱土金属氧化物计含量为 0.1%-15%。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂,其特征在于:氧化锌含量为 1%-9%;卤化锌含量为 18%-39%;碱土金属氧化物计含量为 0.5%-5%。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于:所述卤化锌包括氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或几种;所述碱土金属包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra 中的一种或几种。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂,其特征在于:所述卤化锌为溴化锌;所述碱土金属包括 Mg、Ca、Ba 中的一种或几种。

6. 权利要求 1 至 5 任一催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 采用共浸渍法将锌元素前驱体和碱土金属前驱体负载于载体上,经干燥、焙烧后制得催化剂前体;

(2) 对步骤(1)所得催化剂前体进行卤化处理;制得负载型催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中锌前驱体和碱土金属前驱体为硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐中的一种或几种。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中干燥温度 50℃ -200℃;干燥时间为 1h-48h;焙烧温度为 200℃ -800℃;焙烧时间为 1h-24h。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于:干燥温度为 60℃ -150℃;干燥时间为 2h-36h;焙烧温度为 300℃ -600℃;焙烧时间为 2h-16h。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述卤化处理是指采用气相含卤素化合物对负载氧化锌的样品进行处理。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:含卤素化合物是指一卤代甲烷、二卤代甲烷、三卤代甲烷中的一种或几种。

12. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中采用气相含卤素化合物与惰性气体的混合气体进行卤化处理,卤代甲烷体积浓度不小于 20%。

13. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中卤化过程如下:将负载氧化锌的样品置于连续流动固定床反应器中,惰性气氛下升温至 150℃ -400℃,通入气相含卤素化合物气体,气体空速为 50h⁻¹-1000 h⁻¹;体系压力为 0.1MPa-0.5MPa,处理时间为 0.5h-8h。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于:惰性气氛下升温至 180℃ -350℃,通入气相含卤素化合物气体,气体空速为 100h⁻¹-500h⁻¹;体系压力为 0.1MPa-0.3MPa (绝压),处理时间为 1h-4h。

15. 权利要求 1 所述催化剂在制异丁烯中的应用,其特征在于:以卤代甲烷为原料,反应温度为 150℃ -350;反应压力为 0.1MPa-5MPa;空速为 50h⁻¹-1000h⁻¹,进料前需要对催化剂进行活化处理,活化至催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 20%-90%。

16. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在于:反应温度为 180℃ -300℃;反应压力为 0.1MPa-3MPa;空速为 200h⁻¹-500h⁻¹,进料前需要对催化剂进行活化处理,活化至催化剂中

的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 30%-80%。

17. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在於:活化处理过程如下:惰性气氛下将催化剂升温至 350℃ -550℃;然后通入空速为 200h⁻¹-2000h⁻¹的氢气或氢气与惰性气体的混合气体,在 0.1MPa-0.5MPa 处理 2h-16h 后,降至反应温度通入卤代甲烷进行反应,所述混合气中氢气体积百分含量为 10%-95%。

18. 根据权利要求 17 所述的应用,其特征在於:惰性气氛下将催化剂升温至 350℃ -550℃;然后通入空速为 500h⁻¹-1000h⁻¹的氢气或氢气与惰性气体的混合气体,在 0.1MPa-0.3MPa 处理 4h-8h 后,降至反应温度通入卤代甲烷进行反应,所述混合气中氢气体积百分含量为 30%-90%。

19. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在於:原料为卤代甲烷与惰性气体的混合气体,混合气体中卤代甲烷的体积浓度为 10%-90%。

20. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在於:卤代甲烷原料为一卤代甲烷、二卤代甲烷、三卤代甲烷中的一种或几种。

21. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在於:卤代甲烷原料为一溴甲烷、二溴甲烷、三溴甲烷中的一种或几种。

22. 根据权利要求 15 所述的应用,其特征在於:卤代甲烷制异丁烯反应在固定床、流化床、固定流化床、移动床、浆态床或沸腾床反应器中进行。

一种碱土金属改性的负载型催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碱土金属改性的负载型催化剂及其制备方法和应用,具体地说涉及一种碱土金属改性的卤代甲烷制异丁烯催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 异丁烯是一种重要的基本有机化工原料,衍生产品众多,上下游产业链复杂,消费结构呈多元化趋势。以异丁烯为原料可制备多种高附加值的产品,如:丁基橡胶、聚异丁烯、甲基叔丁基醚、异戊二烯和有机玻璃等多种有机化工原料和精细化工产品。由于异丁烯下游产品的市场规模不断扩大,其供需矛盾将逐渐突出,特别是在石油资源日益枯竭的背景下,异丁烯产量已成为制约下游产业发展的关键瓶颈。因此,开发非石油基的异丁烯制备路线,已经迫在眉睫。

[0003] 甲烷是天然气的主要成分,因此甲烷转化利用就成为天然气化工技术中的重要研究内容。特别是近年来,在页岩气开发利用迅猛发展,如果能够从甲烷出发制取异丁烯,就会为获取异丁烯提供一条重要的途径。但是甲烷性质稳定,不易活化,成为甲烷化工利用的瓶颈。国内外许多研究者纷纷开展甲烷活化、转化研究,这其中,甲烷经卤素官能团化后再转化技术,有望成为解决甲烷转化技术难题的一个重要突破口。

[0004] 溴甲烷是重要的甲烷卤代物,从溴甲烷出发可一制备许多化工产品。中国专利 CN 101041609A、CN 101284232A 公开了一种将甲烷在氧气和 HBr/H₂O 的作用下转化为溴代甲烷,然后溴代甲烷进一步反应生成 C₃~C₁₃ 混合高碳烃的方法, C₅ 以上的烃类选择性为 70%。其中, HBr 在第一个反应器内用于甲烷溴化,然后在第二个反应器内释放,经回收后再用于前一步反应中,实现 HBr 的循环使用。王野等(CN 102527427A, Jieli He, Ting Xu, Zhihui Wang, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2438-2442)公开了一种卤代甲烷制丙烯的改性分子筛催化剂及其制备方法。通过使用含氟化合物修饰处理分子筛,得到一种含有合适微孔结构及酸性的催化剂,该催化剂可以有效催化卤代甲烷转化生成丙烯的反应。所制备的催化剂在溴甲烷转化制丙烯的反应中单程溴甲烷转化率为 35~99%,丙烯的选择性为 27~70%;在氯甲烷转化制丙烯的反应中单程氯甲烷转化率为 30~99%,丙烯的选择性为 15~70%。Ivan M. Lorkovic 等人(Ivan M. Lorkovic, Aysen Yilmaz, Gurkan A. Yilmaz, et al. Catalysis Today, 2004, 98, 317-322)也提出用溴与天然气中的烷烃反应生成溴代烃,然后在金属氧化物催化剂上将溴代烃转化为二甲醚、甲醇和金属溴化物,金属溴化物用氧气再生后得到金属氧化物并释放出单质溴,完成了溴的循环。

[0005] 目前,关于卤代甲烷转化的现有文献中目的产物主要为甲醇和二甲醚,另外还有醋酸、高碳烃类、乙烯与丙烯,并且以烯烃为目标产物的技术中,产物多为乙烯、丙烯,且单一产物选择性不高,而尚未发现溴甲烷高选择性合成异丁烯的相关报道。

发明内容

[0006] 根据现有技术的不足,本发明提供一种碱土金属改性的卤代甲烷制异丁烯催化剂

及其制备方法和应用。

[0007] 一种碱土金属改性的负载型催化剂,所述催化剂由氧化锌、卤化锌、碱土金属氧化物、氧化铝载体组成,按催化剂的重量含量计,氧化锌含量为 0.5%–20%,优选 1%–15%,进一步优选 1%–9%;卤化锌含量为 10%–50%,优选 15%–45%,进一步优选 18%–39%;碱土金属氧化物计含量为 0.1%–20%,优选为 0.1%–15%,进一步优选为 0.5%–5%,余量为载体。

[0008] 上述催化剂中所述卤化锌包括氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或几种,优选溴化锌。所述碱土金属包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra 等元素中的一种或几种,优选为 Mg、Ca、Ba 等金属中的一种或几种,进一步优选钡。

[0009] 上述催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 采用共浸渍法将锌元素前驱体和碱土金属前驱体负载于载体上,经干燥、焙烧后制得催化剂前体;

(2) 对步骤(1)所得催化剂前体进行卤化处理;制得负载型催化剂。

[0010] 本发明方法,步骤(1)中所述锌元素前驱体和碱土金属前驱体为无机盐或有机盐,优选为硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐,更优选为硝酸盐。

[0011] 本发明方法,步骤(1)干燥温度为 50℃–200℃,优选为 60℃–150℃,更优选为 80℃–120℃;干燥时间为 1h–48h,优选为 2h–36h,更优选为 2h–24h;干燥时可以为真空干燥,也可以为惰性气体保护条件下干燥,还可以在空气气氛下干燥;焙烧温度为 200℃–800℃,优选为 300℃–600℃,更优选为 350℃–500℃;焙烧时间为 1h–24h,优选为 2h–16h,更优选为 4h–8h;焙烧时可以为惰性气体保护条件下干燥,也可以在空气气氛下干燥。

[0012] 本发明方法,步骤(2)中所述卤化处理,是指采用气相含卤素化合物对负载氧化锌的样品进行处理。含卤素化合物是指一卤代甲烷、二卤代甲烷、三卤代甲烷中的一种或几种,优选为一卤代甲烷,更优选为一溴甲烷。还可以采用气相含卤素化合物与惰性气体的混合气体进行卤化处理,采用混合气体卤化处理时,卤代甲烷体积浓度不小于 20%,优选为不小于 30%。具体卤化过程如下:将负载氧化锌的样品置于连续流动固定床反应器中,惰性气氛下升温至 150℃–400℃,优选为 180℃–350℃,更优选为 200℃–300℃,通入气相含卤素化合物气体,气体空速为 50h⁻¹–1000 h⁻¹,优选为 100h⁻¹–500h⁻¹;处理时可以在常压进行,也可以在一定压力下进行,体系压力为 0.1MPa–0.5MPa (绝压),优选为 0.1MPa–0.3MPa (绝压),处理时间为 0.5h–8h,优选 1h–4h。

[0013] 上述负载型催化剂在卤代甲烷制异丁烯中的应用,以卤代甲烷为原料,反应温度为 150℃–350℃,优选为 180℃–300℃,更优选为 200℃–270℃;反应压力为 0.1MPa–5MPa (绝压),优选为 0.1MPa–3MPa (绝压);空速为 50h⁻¹–1000h⁻¹,优选为 200h⁻¹–500h⁻¹,进料前需要对催化剂进行活化处理,活化至催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 20%–90%,优选 30%–80%,进一步优选 40%–80%。

[0014] 上述应用中,一种具体的活化处理过程如下:惰性气氛下将催化剂升温至 300℃–600℃,优选为 350℃–550℃;然后通入空速为 200h⁻¹–2000h⁻¹,优选为 500h⁻¹–1000h⁻¹的氢气或氢气与惰性气体的混合气体,在 0.1MPa–0.5MPa (绝压),优选为 0.1MPa–0.3MPa (绝压),处理 2h–16h,优选为 4h–8h 后,降至反应温度通入卤代甲烷进行反应。所述混合气中氢气体积百分含量为 10%–95%,优选为 30%–90%,更优选为 50%–90%。

[0015] 上述应用中,原料也可以为卤代甲烷与惰性气体的混合气体,混合气体中卤代甲烷的体积浓度为 10%–90%,优选为 30%–80%。

[0016] 上述应用中所涉及的惰性气体为氮气、氩气、氦气等在本发明所涉及条件下不发生化学反应的气体,优选为氮气。

[0017] 上述应用中,卤代甲烷原料可以为一卤代甲烷、二卤代甲烷、三卤代甲烷,优选为一溴甲烷、二溴甲烷、三溴甲烷,更优选为一溴甲烷。

[0018] 上述应用中,卤代甲烷制异丁烯反应可以在现有任何形式反应器中进行,如固定床、流化床、固定流化床、移动床,浆态床或沸腾床等形式的反应器,优选为固定床、流化床反应器。

[0019] 与现有技术相比,本发明涉及的方法可以将溴甲烷高选择性的转化为异丁烯。卤代甲烷在反应过程中通过裂解产生 CH_x 形式的活性中间体,如果没有足够的活性中心与之反应,这种活性中间体就会在催化剂表面上累积形成积碳,使催化剂失活。加入碱金属助剂后,可在一定程度上稀释催化剂表面活性中心的浓度,且分布更加均匀,可以将 CH_x 形式的活性中间体及时转化为异丁烯产物,从而提高了催化剂的活性,也达到了降低积碳的目的。本发明涉及溴甲烷转化制异丁烯催化剂制备方法简单,易于工业化。本发明溴甲烷转化制异丁烯方法具有反应条件温和、产物选择性高等优点,容易实现工业化,应用前景非常广阔。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例进一步说明本发明的技术内容和效果,但不限制本发明。

[0021] 实施例 1

制备含有硝酸锌和硝酸铍的水溶液,采用等体积浸渍法负载于氧化铝载体上,100℃干燥 8h,500℃焙烧 4h,制得催化剂前体。使用连续流动固定床反应器,在混合气氛下处理催化剂前体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,余量为氮气,处理条件为 230℃,0.1MPa,100h⁻¹,时间为 4h。制得卤代甲烷制异丁烯催化剂,以重量含量计,ZnBr₂含量为 30%,ZnO 含量为 4%,Be 以氧化物计含量为 0.5%。

[0022] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量 5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为 50%,反应温度为 230℃,反应压力为 1MPa (绝压),空速为 500h⁻¹,通入原料气前催化剂在氢气气氛下活化,还原条件为 400℃,0.2MPa (绝压),1000h⁻¹,还原时间 4h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 65.28%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为 92.51%,异丁烯选择性为 75.33%,积碳量为 0.62%。

[0023] 实施例 2

制备含有硝酸锌和硝酸镁的水溶液,采用等体积浸渍法负载于氧化铝载体上,室温下老化 4h,80℃干燥 12h,360℃焙烧 10h,制得催化剂前体。使用连续流动固定床反应器,在混合气氛下处理催化剂前体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,余量为氮气,处理条件为 230℃,0.1MPa,100h⁻¹,时间为 4h。制得卤代甲烷制异丁烯催化剂,以重量含量计,ZnBr₂含量为 30%,ZnO 含量为 4%,Mg 以氧化物计含量为 0.5%。

[0024] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量 5g,

原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为 70%,反应温度为 230℃,反应压力为 2MPa (绝压),空速为 200h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为 80%,还原条件为 450℃,0.3MPa(绝压),800h⁻¹,还原时间 4h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 51.7%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为 97.05%,异丁烯选择性为 82.35%,积碳量为 0.41%。

[0025] 实施例 3

取 10g 氧化铝(孔容为 0.71ml/g,比表面积为 236m²/g,条形,当量直径 1.5mm),按照 Zn、Ca 占催化剂重量分别为 15%、0.5%,余量为氧化铝的配比制备含有硝酸锌和硝酸钙的水溶液,采用等体积浸渍法负载于氧化铝载体上,室温下老化 4h,120℃干燥 6h,400℃焙烧 6h,制得催化剂前体。使用连续流动固定床反应器,在混合气氛下处理催化剂前体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,余量为氮气,处理条件为 230℃,0.1MPa,100h⁻¹,时间为 4h。制得卤代甲烷制异丁烯催化剂,以重量含量计,ZnBr₂含量为 30%,ZnO 含量为 4%,Ca 以氧化物计含量为 0.5%。

[0026] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量 5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为 80%,反应温度为 200℃,反应压力为 3MPa (绝压),空速为 350h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为 50%,还原条件为 500℃,0.1MPa(绝压),500h⁻¹,还原时间 4h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 45.66%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为 97.92%,异丁烯选择性为 82.64%,积碳量为 0.39%。

[0027] 实施例 4

取 10g 氧化铝(孔容为 0.71ml/g,比表面积为 236m²/g,条形,当量直径 1.5mm),按照 Zn、Sr 占催化剂重量分别为 15%、0.5%,余量为氧化铝的配比制备含有硝酸锌和硝酸锶的水溶液,采用等体积浸渍法负载于氧化铝载体上,室温下老化 4h,90℃干燥 12h,450℃焙烧 5h,制得催化剂前体。使用连续流动固定床反应器,在混合气氛下处理催化剂前体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,余量为氮气,处理条件为 230℃,0.1MPa,100h⁻¹,时间为 4h。制得卤代甲烷制异丁烯催化剂,以重量含量计,ZnBr₂含量为 30%,ZnO 含量为 4%,Sr 以氧化物计含量为 0.5%。

[0028] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量 5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,反应温度为 270℃,反应压力为 2MPa (绝压),空速为 350h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为 70%,还原条件为 350℃,0.3MPa(绝压),800h⁻¹,还原时间 6h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的 55.9%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为 96.64%,异丁烯选择性为 76.81%,积碳量为 0.45%。

[0029] 实施例 5

取 10g 氧化铝(孔容为 0.71ml/g,比表面积为 236m²/g,条形,当量直径 1.5mm),按照 Zn、Ba 占催化剂重量分别为 15%、0.5%,余量为氧化铝的配比制备含有硝酸锌和硝酸钡的水溶液,采用等体积浸渍法负载于氧化铝载体上,室温下老化 4h,120℃干燥 4h,350℃焙烧 8h,制得催化剂前体。使用连续流动固定床反应器,在混合气氛下处理催化剂前体,其中一溴甲烷体积含量为 30%,余量为氮气,处理条件为 230℃,0.1MPa,100h⁻¹,时间为 4h。制得卤代甲

烷制异丁烯催化剂,以重量含量计,ZnBr₂含量为30%,ZnO含量为4%,Ba以氧化物计含量为0.5%。

[0030] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量5g,原料气为一溴甲烷,反应温度为270℃,反应压力为2MPa(绝压),空速为350h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为60%,还原条件为550℃,0.3MPa(绝压),800h⁻¹,还原时间8h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的40%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为98.11%,异丁烯选择性为84.23%,积碳量为0.22%。

[0031] 实施例6

催化剂制备同实施例5,不同之处在于,Ba以氧化物计含量为2%。

[0032] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为50%,反应温度为230℃,反应压力为0.1MPa(绝压),空速为500h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),1000h⁻¹,还原时间4h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的56.46%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为98.85%,异丁烯选择性为68.32%。

[0033] 实施例7

催化剂制备同实施例5,不同之处在于,Ba以氧化物计含量为5%。

[0034] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为80%,反应温度为200℃,反应压力为3MPa(绝压),空速为350h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为90%,还原条件为500℃,0.1MPa(绝压),500h⁻¹,还原时间6h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的50.22%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为99.48%,异丁烯选择性为58.73%。

[0035] 实施例8

催化剂制备同实施例5,不同之处在于,Ba以氧化物计含量为10%。

[0036] 溴甲烷转化制异丁烯反应在连续流动微型固定床反应器中进行。催化剂装量5g,原料气为一溴甲烷与氮气混合气体,其中一溴甲烷体积含量为70%,反应温度为230℃,反应压力为2MPa(绝压),空速为200h⁻¹。通入原料气前,催化剂在含氢气的混合气氛下活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.3MPa(绝压),800h⁻¹,还原时间4h,还原后催化剂中的卤素含量为还原前催化剂中卤素总含量的37.84%。反应稳定一小时后,采样分析。溴甲烷转化率为99.65%,异丁烯选择性为48.17%。

[0037] 对比例1

催化剂制备同实施例5,不同之处在于,未进行卤化处理。催化剂评价方法同实施例5,溴甲烷转化率为99.27%,异丁烯选择性为0%。

[0038] 对比例2

催化剂制备同实施例5,催化剂评价方法同实施例5,不同之处在于,未进行活化处理。溴甲烷转化率为3.31%,异丁烯选择性为0%。

[0039] 对比例3

催化剂制备同实施例 5, 不同之处在于活化过程中将溴化锌全部还原为锌。催化剂评价方法同实施例 5, 溴甲烷转化率 0.85%, 异丁烯选择性 0%。