



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108680.0

[51] Int.Cl⁵

C07C 2/84

[43] 公开日 1991 年 4 月 24 日

[22] 申请日 90.9.18

[30] 优先权

[32] 89.9.19 [33] US [31] 409,375

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 肯尼思·德怀特·坎贝尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 卢新华

B01J 23/02 B01J 27/08

B01J 27/232

说明书页数: 28 附图页数:

[54] 发明名称 用于氧化偶合方法的低温催化剂

[57] 摘要

低级烃氧化偶合为高级烃是用载体上的催化剂在含卤组分的存在下进行。该催化剂包括至少一种活性促进量的钴、镍或钨化合物, 和至少一种催化活性的 I A 族和 II A 族金属化合物。

权 利 要 求 书

1. 使 1 - 3 个碳原子的烷烃转化为较重质烷烃的氧化偶合方法, 包括将烷烃和含氧反应物加到有催化有效量的氧化偶合催化剂的反应区中, 所说的氧化偶合催化剂是包括至少一种催化有效量的, 足以提高对较重质烷烃选择性的碱金属和碱土金属和高达约 2 % (重量) 的其量足以提高氧化偶合活性的钴化合物和 / 或镍化合物和 / 或铈化合物的载体上的催化剂; 使反应区维持在包括主体温度低于约 700 °C 的氧化偶合条件下, 使至少一部分烷烃转化较重质烃, 所说的反应区含有足量的含卤素组分, 以使烷烃转化率和对较重质烃选择性中至少一个有所提高, 将反应区中产生的含有较重质烃的流出物从反应区排出。

2. 权利要求 1 的方法, 其中含氧的反应物包括氧。

3. 权利要求 2 的方法, 其中催化剂包括 II A 族金属化合物。

4. 权利要求 3 的方法, 其中催化剂包括至少一种钡化合物和铈化合物。

5. 权利要求 4 的方法, 其中至少一种钡和 / 或铈化合物包括至少一种氧化物, 过氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐, 氯化物, 溴化物和碘化物。

6. 权利要求 4 的方法, 其中钡和 / 或铈化合物占催化剂的 1 - 20 % (重量)。

7. 权利要求 2 的方法, 其中含卤素的组分包括含有至少一种卤化氢, 1 - 3 碳原子有机卤化物和卤素的含卤素气相添加剂, 其中卤化物或卤素是至少一种氯, 溴或碘。

8. 权利要求 7 的方法, 其中含卤素的气相添加剂加入量约是 1

- 1 5 0 0 p p m (以加到反应区的进料为基准)。

9. 权利要求 7 的方法, 其中氧化偶合条件包括温度约 5 5 0 - 6 7 5 °C 和气体时空速约 5 0 0 - 1 5 0 0 0 小时⁻¹。

1 0. 权利要求 9 的方法, 其中烷烃对氧原子的摩尔比约是 1 : 1 - 2 0 : 1。

1 1. 权利要求 1 0 的方法, 其中含卤素的气相添加剂包括氯。

1 2. 权利要求 3 的方法, 其中催化剂包括钴化合物。

1 3. 权利要求 1 2 的方法, 其中含卤素的组分包括含有至少一种卤化氢、1 - 3 个碳原子的有机卤化物和卤素的含卤素的气相添加剂, 其中卤化物或卤素至少是一种氯、溴和碘。

1 4. 权利要求 3 的方法, 其中载体包括至少一种催化活性的 I A 族或 II A 族金属化合物。

1 5. 权利要求 3 的方法, 其中载体包括氧化铝。

1 6. 权利要求 2 的方法, 其中钴和/或镍和/或铈化合物的总含量约为催化剂总量的 0 . 0 1 - 1 . 0 % (重量) (以金属计算)。

用于氧化偶合方法的低温催化剂

本发明是根据能源部签订的合同 D E - A C - 2 2 - 8 7 P C 7 9 8 1 7 号, 在美国政府支持下完成的。政府对本发明拥有一定的权利。

本发明涉及较低分子量烷烃氧化偶合成为较高分子量烃的低温催化方法。

较低分子量烷烃例如甲烷转化成为有较高价值较高分子量烃的方法是人们寻求的。建议中的一个是通过氧化偶合使较低分子量烷烃转化。例如, G . E . Keller和M.M.Bhasin公开了甲烷可转化为乙烯 [Journal of Catalysis, Volume73, page 9 to 19(1982)]。Keller等的公开是在基本专利之前发表的。许多研究人员在发表的文章中公开了关于低级烷烃氧化偶合的方法和用于该方法的催化剂。

为了使氧化偶合方法在工业上具有吸引力, 该方法应能提供低级烷烃有好的转化率和对寻求的较高分子量烃有高的选择性。由于催化剂能提高转化率和选择性, 催化偶合方法已经成为研究人员在氧化偶合方面进行工作的推动力

在氧化偶合方法中, 即使使用催化剂, 也需要高温来达到要求的烃转化。通常, 氧化偶合中的高温超过 7 0 0 °C, 需要特殊结构的材料, 会发生催化剂稳定性的问题, 增加反应物和产物非选择性的氧化。因此寻找的催化剂应当具有高活性, 对高级烃的选择性无有害影响。

研究人员已提出用于氧化偶合方法的许多催化剂。这些催化剂包括含碱金属和/或碱土金属的催化剂。提出的碱金属和/或碱土金属以氧化物, 碳酸盐和卤化物的形式使用。也提出其他组分, 例如铯、钨、铜、铋、铅、锡、铁、镍、锌、铟、钒、铀、钼、锆、钛、镧、铝、铬、钴、铍、锗、铋、镓、锰、钇、铈、镨, 和其他稀土氧化物, 铈、钼、铈、钆、镨、镧连同其他组分用于氧化偶合催化剂中。例如参见美国专利 4, 450, 310; 4, 443, 646; 4, 499, 324; 4, 443, 645; 4, 443, 648; 4, 523, 050; 4, 442, 647; 4, 499, 323; 4, 443, 644; 4, 444, 984; 4, 695, 668; 4, 704, 487; 4, 777, 313; 4, 780, 449; 国际专利公开 W 0 8 6 / 0 7 3 5 1; 欧洲专利申请 1 8 9 0 7 9 (1 9 8 6); 206042 (1 9 8 6); 2 0 6 0 4 4 (1 9 8 6) 和 1 7 7 3/2 7 (1985); 澳大利亚专利 5 2 9 2 5 (1 9 8 6); Moriyama 等的“用促进的 MgO 进行甲烷氧化二聚”: “重要因素” [Chem. Soc. Japan. Chem. Lett., 1165(1986)], 和 Emesh 等的“用 III A、IV A 和 V A 族金属氧化物进行甲烷氧化偶合” [J. Phys. Chem., Vol. 90. 4785(1986)]。

若干研究人员建议碱金属或碱土金属以卤化物的形式(例如氯化物、溴化物或碘化物)用于氧化偶合催化剂中。澳大利亚专利 5 2 9 2 5 公开了载体上的氯化钙、溴化钡、碘化钾、氯化锂、氯化铯, 连同其他组分用于将甲烷氧化偶合成乙烷和乙烯的催化剂中。专利权人公开了将卤化氢加到反应区中。欧洲专利申请 2 1 0 3 8 3 (1986) 公开了添加含有卤素组分的气态物质, 例如氯、氯甲烷和二氯甲烷。据报导, 当存在卤素组分时, 选择性提高。该催化剂包括含一种或多

种碱金属、碱土金属、含氧化镧的碱金属、氧化锌、氧化钛或氧化锆等的那些催化剂。美国专利 4, 6 5 4, 4 6 0 公开了在氧化偶合过程中, 或者在催化剂中, 或者在进料中添加含卤素的物质。该催化剂包括含有一种或多种碱金属和碱土金属组分。虽然没提供实施例, 但是, 据说卤化物可使甲烷转化率增加, 对高级烃, 特别是乙烯的选择性提高。此外, 可参见Burch等的“在甲烷氧化偶合成乙烯的方法中氯在提高选择性方面所起的作用” [Appl. Catal., Vol. 46, 69 (1989), “在甲烷氧化偶合中氯化物促进的氧化物催化剂对多相和均相反应的重要性” [Catal. Lett., Vol. 2, 249 (1989)], 和Minachev等的甲烷氧化缩合反应 [Russ. Chem. Rev., Vol. 57, 221 (1988)]。

有人已提出将Ⅷ族金属用作氧化偶合催化剂的组分, 但它们的活性受到严重限制。上述的Keller等在脉冲式系统中对可用于氧化偶合的许多金属组分进行评价。结果列于表 6 中。在脉冲式系统中, 铁、镍、铜和铂没有高于载体本身的活性, 而钴可能有稍高于载体本身的活性。

Mitchell等在美国专利 4, 1 7 2, 8 1 0, 4, 2 0 5, 1 9 4 和 4, 2 3 9, 6 5 8 中提出将载体上的含有分子量为 4 5 或大于 4 5 的ⅤⅢ族贵金属, 镍或原子序数为 4 7 或大于 4 7 的ⅠⅡ族贵金属, ⅤⅠⅡ族金属氧化物和ⅡⅠ族金属组分的多组分催化剂, 通过顺序方法用于甲烷偶合。他们提出除了上述组分外该催化剂还可以含有铁、钴或钢系或镧系金属。他们认为ⅤⅢ族贵金属、镍或ⅠⅡ族贵金属能分别化学吸附甲烷。可还原的ⅤⅠⅡ族金属氧化物可通过吸附的氢被还原, 产生水, ⅡⅠ族金属氧化物可将吸附的甲烷转化为碳化物。专利权人把假定的碳化物说成是形成芳香族化合物的中间体。说明该

催化剂载于耐热的载体如氧化铝上，该催化剂是以顺序（或脉冲）方式进行操作，其中含氧气体和含甲烷气体交替循环引入反应区。由于使用，催化剂结焦，因此，需要定期再生。

Garcia等的“甲烷直接催化合成乙烯” React, Kinet, Catal. Lett., Vol. 28, 481 (1985)) 公开了例如含铂和钴的氧化偶合催化剂的使用。作者用顺序方式进行操作，并指出在检测高级烃产物期间，需要长的诱导期。

“有趣的是已指出为了完成可检测出的转化需要长的诱导期“……”这表明乙烯产物仅仅当有效表面碳浓度达到时才产生。”（P 434），假定钴的作用是分别化学吸附 CH_4 和提供附加表面种类（P 435）和起“氧供体的作用……”（P 435）。

氧化偶合的顺序方法用于大量工业生产化学商品（例如乙烯）时，存在许多缺点。例如该方法是化学计算的，因此，需要大量催化剂吸附足够的用于偶合的氧，必须使用流化床和循环的工艺设备。损耗和维修都比普通固定床方法大。并且该方法会产生重产物，这种重产物包括需要定期再生清除的碳沉积物。因此，应当寻找能以共进料方式进行操作的方法，即加入反应区进料气体应包括烷烃和用于氧化偶合反应的氧。

因此，一些工作人员尝试提供可以共进料方式进行操作催化剂。在报导的许多采用钴和镍的催化剂中，这些组分存在量非常大。例如，美国专利 4,620,057 报导将 $\text{Co} / \text{Zr} / \text{S} / \text{P} / \text{Na} / \text{K} / \text{Cl} / \text{O}$ 用于甲烷的氧化偶合。该催化剂中主要组分是 Co 和 S ，钴最好以硫化钴的形式存在（第 8 栏 7 和 8 行）。据说，氯化物的加入可改善甲烷转化率和 C_2 选择性；然而，该物质能在无卤化物

存在时将甲烷转化成高级烃。如果不用卤素制备催化剂，和在反应期间，含卤素的气体与原料一起进料，那么，据报导，在接触物质中必需有钾的存在（第5栏41—45行）。有必要考虑接触物质的某些组分（钴；选自Zr、Zn、Nb、In、Pb和Bi的金属；磷；至少一种IA族金属和氧）。也参见欧洲专利申请210383（1987），该专利指出钴基催化剂。

“看来好象是受其氧化程度的影响。业已发现，在含游离氧气体存在的情况下，接触物质使用一段时期后会过氧化，并且失去促进反应的活性”（P13—14）。

欧洲专利申请公开了可减少过氧化作用的再生步骤。将还原气体通过催化剂床进行再生。据说，这样的再生最好是在与卤素接触的同时完成，或在与卤素接触后立即完成。

Otsuka等在“催化剂在甲烷氧化偶合中的活性和选择性：氧化镍与碱金属”[Inorg. Chim. Acta, Vol. 118:L23(1986)]和“以过渡金属氧化物与碱金属氯化物为催化剂通过甲烷部分氧化合成乙烯”

[Studies in Surface Science and Catalysis, #36, Methane conversion Symposium, Auckland, New Zealand. 383(1987)]报导了采用掺入碱金属的NiO作甲烷转化的催化剂。NiO中添加LiCl、LiBr、LiNO₃或Li₂CO₃（20%摩尔碱金属）结果会提高C₂选择性；然而，该卤化物获得高得多的乙烯/乙烷比。据报导，C₂收率为6—15%。

一些工作人员将这些钴和镍基的催化剂与其他含铁、铜、锌等的催化剂进行比较。

Otsuka等在“以过渡金属氧化物与LiCl为催化剂通过甲烷部分氧

化合成乙烯” [Chem. Lett. 903 (1986)], 和 “以过渡金属氧化物与碱金属氯化物为催化剂通过甲烷部分氧化合成乙烯” [Studies in Surface Science and Catalysis, #36, Methane Conversion Symposium, Auckland, New Zealand, 383(1987)] 报导了用掺入氯化锂的 Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的氧化物作甲烷转化催化剂。该物质不含 LiCl 时, 有利于烷烃氧化。用掺入 LiCl 的 Mn 或 Ni 氧化物可获得较高的 C₂ 收率。当不用氧化铁, 用掺入 LiCl 的钴、铜和锌的氧化物也可得到 C₂ 类。业已发现, 用 NaCl 代替 LiCl 掺入 Mn 氧化物中获得较好结果 Otsuka 等的“用于甲烷氧化偶合的活性催化剂” [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 388(1987)]。

Otsuka 等 “在甲烷氧化偶合的掺入碱金属的过渡金属氧化物的活性” [Inorg. Chem. Acta. Vol. 146, 243(1988)] 中, 报导了用掺入碱金属的过渡金属作偶合催化剂。Cr、Mn、Fe、Co、Ni、和 Cu 的氧化物中掺入碱金属硝酸盐。据报导, 用 LiNO₃ /NiO, 有最高的 C₂ 选择性 (46.9 %)。假定 LiNO₃ /NiO, 催化剂的活性相是 LiNiO₂。那么, LiNO₃ /Fe₂O₃ 和 LiNO₃ /Co₂O₃ 催化剂提供约为 2 - 3 % 可比较的选择性。LiNO₃ /CuO 提供稍高些的选择性。当用 NaNO₃ 和 KNO₃ 作掺入物时, 在对 C₂ 类的选择性方面, Co₂O₃ 好于 CuO, 而 CuO 又好于 Fe₂O₃。

几个工作人员发表关于用例如钴, 铜, 银, 铂, 镍和铁作氧化偶合催化剂的助催化剂。其中, 这些化合物以较少的量存在。

Larkin 和 Nordin 在 “甲烷氧化脱氢产生高级烃” (Studies in Surface Science and Catalysis, #36, Methane Conversion Symposium, Auckland, New Zealand, P409(1987)] 中对将过渡金属加到

Li / MgO 甲烷氧化偶合催化剂中的作用作了研究。在 800 °C，将 2 摩尔 % 的 Zn、Cu、Ni、Co、Fe、Mn，或 Cr 的氧化物加到 Li / MgO 中，可提高在 800 °C 的甲烷转化率。加入 Mn 在 750 °C 的活性可与未掺入 Mn 的催化剂在 800 °C 的活性相比。就 C₂ 选择性而论，Mn、Fe、和 Co 最有效。与未掺入的 Li / MgO 催化剂相比，Cu、Zn 和 Ni 对 C₂ 类的选择性看来似乎减少。

Ahmed 等在以氧化物 / SiO₂ 为催化剂，用四氯化碳提高甲烷的氧化偶合 “ [Catal. Lett., Vol. 2, 309 (1989)] 中报导用四氯化碳作为甲烷氧化偶合进料物流的添加剂，用载于二氧化硅上的通常 5 % (重量) 金属的催化剂。在没有四氯化碳的情况下，所有 Ba、Cs、Mn、K、Ca、Co、Bi、Pb 和 Tl 都能增加甲烷转化率。在向进料物流中添加四氯化碳的情况下，上述金属除 Pb 和 Tl 外都能提高甲烷转化率，Co 可提供最高的转化率。Co 和 Tl 对 C₂ 的选择性减少 (见本文表 1)。

Garnett 等在 “以 AlPO₄-5 和掺入金属的 AlPO₄-5 的催化剂的甲烷催化氧化” [Studies in Surface Science and Catalysis, #36, Methane Conversion Symposium, Auckland, New Zealand, April, 1987, Page 389] 中，报导了 Pt、V、Co、Cu、Pb 和 Ag 在 AlPO₄-5 分子筛上的应用。Pt-AlPO₄-5 和 V-AlPO₄-5 能大大增加反应性，和显著减少对 C₂ 的选择性。Cu-AlPO₄-5 和 Co-AlPO₄-5 与 AlPO₄-5 的结果相比稍微有些变化。Pb-AlPO₄-5 和 Ag-AlPO₄-5 显示提高选择性和反应性。

本发明提供的氧化偶合低级烷烃生产高级烃的方法可以在比较低的温度下进行。在本发明的方法中，烷烃和含氧的活性物质一起加到

反应区中，因而避免了与顺序氧化偶合方法有关的问题。此外，用本发明的方法可达到的低的氧化偶合温度，可提高催化剂稳定性。

按照本发明的方法，使用载体催化剂，该催化剂含有(1)至少一种钴、镍和铈，其量可达催化剂重的2%，例如在 $600^{\circ} - 650^{\circ}\text{C}$ ，在其它过程条件相同的情况下与类似的但是不含上述任何金属的催化剂相比，该量足以提高氧化偶合活性，和(2)足量的至少一种碱金属或碱土金属，以提高催化剂的选择性。这些过程是在含卤素组分的存在下进行的。

在本发明的氧化偶合方法中，在含卤素组分的存在下，把低级烷烃，如1—3个碳原子的低级烷烃和含活性氧的物质加到含有催化有效量的氧化偶合催化剂的反应区中；反应区维持在整体温度低于约 700°C 的氧化偶合条件下，使至少一部分烷烃转化为高级烃；以及将含有在反应器产生的高级烃的流出物排出。

在反应区中提供足以提高至少一种烷烃转化成高级烃的选择性和活性的量的含卤素组分。该卤素组分可由催化剂中的含卤素组分提供和/或最好作为添加剂加到反应区的进料中提供。该含卤素组分至少含一种氯、溴和碘，该组分或者以分子形式或以混合形式。

即使催化剂中存在较少量的钴、镍和/或铈，本发明的方法在较低的整体反应温度下，也能明显地提高烷烃转化率。此外，在本发明的优选方案中，在同样的条件下与不含上述组分的类似催化剂相比，提供足够量的钴和/或镍和/或铈，以提高反应区流出物中的乙烯对乙烷的摩尔比。因此，本发明的方法可得到的一个优点是本发明能在较低的氧化偶合条件下，获得要求的乙烯对乙烷的高摩尔比，比如，通常是2.5:1或更高。

按照本发明，低级烷烃转化为高级烃。低级烷烃最好含至少一种甲烷、乙烷和丙烷，因为甲烷来源丰富并要求将它转化为高级烃，所以甲烷是进料中最优选的组分。该转化的产物是高级烃，特别是烷烃和烯烃。通常，要求的转化产物是 2 - 4 个碳原子的烯烃，特别是乙烯和丙烯。因为它们广泛用于日用化学品中，所以，通常，选用对乙烯呈现出高选择性的产物混合物。反应是在含氧活性物质（氧化物质）的存在下进行的，为此，在这里，含氧活性物质是指含可用于氧化偶合的氧原子的原子氧或分子氧或化合物或化学络合物。

烃转化过程是以共进料的方式进行的，即是同时的过程，其中氧化物质和含烷烃的原料是同时加到反应区的。

在共进料过程中，氧化物质和烷烃可以单股流或多股流或（通常）是以预混合流的形式引入的。通常，烷烃对氧化物质的活性氧原子（活性氧原子是可用于氧化的氧原子）的摩尔比至少是约 1 : 2，譬如说约 1 : 2 - 50 : 1，最好是 1 : 1 - 20 : 1。一般来说，烷烃含量至少约为供给反应区的总气体的 2 %（体），例如，约高达 95 %（体），譬如说，5 - 90 %（体）。通常，用基本上惰性气体例如氮、氩、氦、蒸汽和二氧化碳稀释进料物流。稀释时，通常稀释剂量约为进料物流的 5 - 95 %（体）。

氧化物质可以是任何适合的产生氧的物质，其在反应区的条件下产生用于氧化偶合的活性氧原子。合适的氧化物质通常是气态的，如分子氧（例如氧、富氧空气或空气）、臭氧和能产生氧的气体例如 N_2O 。在环境条件下是液体或固体的物质只要它们能容易引入反应区，也可以使用。

该反应是在高温下进行的。通常，在大量高级烃产生前必须达到

最低温度。如果温度太高，在氧化或降解反应中会消耗大量烃。整体温度，即与反应区内的局部温度不同的反应区温度，约低于 700°C 。通常，该温度是约 $500 - 700^{\circ}\text{C}$ ，最好约 $550 - 675^{\circ}\text{C}$ 。反应物在引入反应区前通常要预热；例如，在反应区的温度应达到约 200°C 之内，最好约 100°C 。

反应区的压力变化可以非常大，可由低于大气压到 100 个绝对大气压或更高，譬如说 $1 - 50$ 绝对大气压。

一般来说，该反应进行迅速，因此，反应物在反应条件下，可在反应区内存在较短的时间，例如不到 20 秒，通常不到 10 秒。通常停留时间约为 $0.001 - 5$ 秒，譬如说， $0.1 - 3$ 秒。以加到反应区的总气体 / 反应区的体积为基准的气时空速通常是约 $50 - 50000$ ，最好是约 $500 - 15000$ 小时⁻¹。由于烷烃转化反应不需要催化剂继续存在下去，因此，发生反应的容器的总体积大体上大于装催化剂的反应区的体积。所以，通常反应区的体积是以装填催化剂的容器的体积计算的

该反应可在能提供反应温度的任何适合的反应器中进行。

通常，本发明的催化剂称为载体催化剂，即钴和 / 或镍和 / 或铑化合物分散在具有催化剂形状的另一物质上。催化可采用的载体可以是催化活性的或催化惰性的；然而，通常最好的载体呈现出某些催化活性。

该载体物质可包括耐熔的氧化物，例如，氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化硅、尖晶石、钙钛矿（例如， ABO_3 ，其中 A 是 IIA 族金属，B 是 IVA 族金属），硅铝酸盐、碱土金属氧化物（例如，氧化镁、氧化钙、氧化钡和氧化锶）；碱土金属碳酸盐（例如碳酸钡和碳

酸铈)等。有利的是载体物质的表面积至少约为0.1,最好是至少约为0.2,譬如说,为0.2-60或100或更大(平方米/克)。
[用氮B.E.T方法测定, J. Am. Chem. Soc. Vol. 60, 309 (1938)]。

以催化剂总重量为基准,钴和/或镍和/或铈化合物的总量通常至少约为0.01%,例如约为0.01-1%,譬如说,约为0.2-0.8%(重)(按金属计)。钴、镍或铈最初可以元素或混合形式(例如作为硝酸盐、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、氯化物等)担载在催化剂上。当不希望局限于理论时,人们认为至少应保持该金属处于部分化合的形式(例如作为氧化物、碳酸盐、氢氧化物和卤化物(特别是氯化物、溴化物或碘化物)中的一种或多种)。最好该催化剂含钴。

该催化剂较好的是含至少一种I A族或II A族化合物。最好含至少一种II A族组分,特别是钡和/或铈。这些组分可以是氧化物、氢氧化物、或盐,例如,卤化物(X^-)、卤氧化物(OX^-)、亚卤酸盐(XO_2^-)、卤酸盐(XO_3^-)、高卤酸盐(XO_4^-)(其中X是氯、溴和碘中之一或多种)、碳酸盐、硫酸盐、钼酸盐、钨酸盐、铈酸盐、硝酸盐等。如果载体中不含I A族和II A族组分,该组分的存在量至少约为催化剂总量的0.01%(重),譬如说约0.1-50%,最好约为2-30%。

可在催化剂中存在的其它辅助剂包括一种或多种III A族(包括镧系)和IV A族(例如,钛和锆)元素的金属氧化物、氢氧化物和盐类。这些辅助剂的用量为催化剂总量的0.001-50%(重)。

该载体催化剂可用任何方便的方法制备。业已建议的方法包括用

含该组分的浆料或糊料涂该催化剂载体或用含该组分的溶液或悬浮液或络合物浸渍该载体（可同时或顺序浸渍所有组分）。可用初期润湿方法或浸在母液中或从混有载体的溶液或悬浮液中蒸发出溶剂来进行浸渍。可将该催化剂干燥或焙烧（任选的）。

催化剂的大小和形状随反应器类型而变化。对于流化床、沸腾床和提升管反应器，催化剂的主要尺寸约为 30 - 300 微米。在固定床反应器中，催化剂可以是任何合适形状（包括球形、片状、圆柱形、整体形等）。催化剂的大小和形状受到通过反应床的气体的压降条件的影响，通常该催化剂主要尺寸至少约为 0.2 厘米，譬如说，约为 0.5 - 2 厘米。整体形催化剂可按尺寸制造以符合反应器体积，该催化剂在其上可含有催化活性组分的载体，或者可以是均匀的。

该过程可以在提高选择性的量的金属组分的存在下进行，正如在待审批专利申请（与此同一日申请的系列号 D - 16270）的介绍的那样该金属组分以汽相组分提供。当以汽相提供时，金属组分间歇地或连续地引入。

通常，对于每立方米烷烃进料挥发性金属组分的量至少约为 0.001 微微克，譬如说，至少 0.005 - 10000 微微克或更多毫克（在标准温度和压力（“STP”）下测定）。

挥发性金属组分沸点低于反应温度不是最重要的（确实，在大多数情况下并非如此）。大多数合适的挥发性金属组分在反应条件下，沸点大大高于反应温度。然而，挥发性金属组分在反应条件下应有足以提供要求量的挥发性金属组分的蒸汽压，以达到增强选择性的目的。因此，挥发性金属组分在反应温度下熔化或几乎呈熔融状态（例如，在 100℃ 之内）。某些挥发性金属组分的熔点列于表 1。

表 1

挥发性组分	近似的熔点 (°C)
氯化钠	8 0 1
氯化钾	7 7 0
溴化钠	7 5 8
碘化钡	7 4 0
溴化钾	7 3 0
氯化铷	7 1 8
碘化钾	6 8 6
碘化钠	6 5 3
氯化铯	6 4 5
碘化铯	6 1 2
氯化锂	6 0 5
氢氧化钾	4 0 5
氢氧化钠	3 1 8

优选的挥发性金属组分是盐。盐（例如硝酸盐）在反应温度下易爆炸。因此，通常这些盐类和可不利地分解或氧化的其它盐类应避免使用。然而，挥发性金属组分可以氧化物和氢氧化物或盐的形式加入，并在反应条件下转化为其它化合物。通常，优选的盐类是卤化物，特别是氯化物、溴化物或碘化物。

可用任何方便的方法将挥发性金属组分引入反应区中。挥发性金属组分通过反应区时，最好相对地均匀分布。例如，挥发性金属组分流可以汽相形式加入到反应区或进料流中。由于大部分金属组分在反

应条件下不是气体，挥发性金属组分必须通过升华或液态金属组分分压的作用进入汽相中。因此，常常要求在高温（例如 $400^{\circ} - 1000^{\circ}\text{C}$ ，譬如说： $500 - 850^{\circ}\text{C}$ ）下，将所有或部分原料气从金属组分上方通过，以挥发要求量的金属组分。由于氧化反应能在上述高温下发生，通常该金属组分或者与基本上无氧的含烷烃的物流，或与稀释气体，或与基本上无烷烃的含氧物流接触。该物料与部分剩余的进料气混合（用于连续过程）。

万一挥发金属组分在反应区中固化、凝集或吸附，可发生金属组分的积聚情况。在许多情况下，这种积聚不是非常有害的；然而，如果它对反应进行产生不利影响，就有必要暂时中断引入挥发性金属组分。

挥发性金属组分能抑制汽相烷烃转化反应。通常，挥发性金属组分至少包括象铯一样的碱性或亲电子的金属，比铯碱性大或更亲电子的金属更好。通常，挥发性金属组分至少含一种碱金属或碱土金属化合物。

在该过程中，卤素组分存在在反应区中。认为，卤素组分至少是含在反应器的汽相中。人们认为，卤素组分是由催化剂上的含卤素物质产生的。例如，认为至少在开始操作时，含氯化钡或氯化铯的催化剂产生含氯组分供给汽相。然而，为了长期操作并使催化剂性能更稳定，卤素组分最好作为气相添加剂加入，可间歇地或连续地加入。卤素组分可呈固体、液体或蒸气状态加入。卤素组分可以是卤素，例如，氯、溴或碘，或是含卤素的化合物。含卤素的化合物（氯、溴和碘化合物）可以是无机的或有机的，例如，卤化氢、四卤化碳、二卤甲烷、甲基化二卤化物、甲基化三卤化物、乙基化卤化物、乙基化二卤

化物、乙基化三卤化物、乙基化四卤化物、卤代乙烯、磺酰氯、膦酰氯等。通常，有机卤化物含 1 - 3 个卤原子和 1 - 3 个碳原子。加到反应过程的卤素组分的量是可变的，然而，添加的量应当足以达到要求的高级烃产率和所需的乙烯对乙烷的摩尔比。卤素组分添加太少或太多，都会对催化剂性能产生不利影响。通常，如果已加入太少或太多的卤素组分，通过改变卤素组分的添加速度，可得到好的性能。

对于给定的催化系统，要加入的卤素组分的量除别的外还取决于该催化剂的性质。因而，最佳量可随使用的催化剂而变化。

此外，所加的卤素类型会影响反应系统的性能。通常，用溴化物作为卤素的反应过程会得到比用氯化物作卤素的反应过程高的乙烯/乙烷比。

在这些准则之内，连续的汽相添加卤素组分的量通常是反应区进料体积的百万分之 0.1 - 5000，譬如说，1 - 1000。

下面的实施例对本发明作了说明，但本发明不受其限制。所有固体的份数和百分比都是重量比，液体和气体的百分比是体积比，除非另有说明或从上下文看的很清楚。

实施例 1

用下面给出的普通方法制备下列催化剂。

方法 A：

在室温，将选择的碱土金属组分溶于正好足量的去离子水，以浸湿 α -氧化铝载体（The Norton Company, Akron, Ohio, SA-5402 30-60目，适用于所有催化剂），将 α -氧化铝载体加到溶液中并混合，保证液体全部摄取。通过初湿，均匀浸渍氧化铝。碱土金属组分和氧化铝载体应彼此保持相对量，以使催化剂载有要求量的碱土金属

组分。然后，将该料在真空烘箱内，在约 $110 - 130^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥。通常完成干燥要 $4 - 6$ 小时。然而，看来干燥整夜也不影响性能。该催化剂不用进一步处理就可进行试验。

方法 B：

在室温，将选择的不溶性碱土金属组分和 α -氧化铝载体加到 $50 - 100$ 毫升去离子水中。碱土金属组分和氧化铝载体彼此保持相对量，以使催化剂载有要求量的碱土金属组分。约在 $80 - 90^{\circ}\text{C}$ 将该混合物不断地搅拌直至剩下粘稠糊状物。然后将该糊状物在真空烘箱内，在约 $110 - 130^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥。通常，用 $4 - 6$ 小时完成干燥；然而，看来干燥整夜不影响性能。该催化剂不用再处理就可试验。

方法 C：

在室温下，将选择的金属组分溶于正好足量的去离子水中，以浸湿用方法 A 或方法 B 制得的碱土金属组分 / α -氧化铝催化剂。万一金属组分未充分溶解形成溶液，则逐滴滴加浓盐酸直到该组分溶解。将碱土金属组分 / α -氧化铝催化剂加到溶液中并混合，保证该液体全部摄取，并通过初湿，均匀浸渍氧化铝。该金属组分和碱土金属组分 / α -氧化铝催化剂彼此保持相对量，以使催化剂载有要求量的金属组分。然后，将该料在真空烘箱中，在约 $110 - 130^{\circ}\text{C}$ 下干燥。通常完成干燥要用 $4 - 6$ 小时；然而，干燥整夜也不影响性能。该催化剂不再处理就可用于试验。

方法 D：

在室温下，将该选择的金属组分溶于正好足量的去离子水中，以湿润 α -氧化铝载体。将 α -氧化铝载体加到溶液中并混合，以保证

液体全部摄取，并且氧化铝均匀浸湿。金属组分和 α -氧化铝载体彼此保持相对量，以使催化剂载有要求量的金属组分。然后，将该料放在真空烘箱内，在约 $110 - 130^\circ\text{C}$ 下干燥。通常干燥 4 - 6 小时完成。然而，看来干燥整夜对性能也无影响。该催化剂不经进一步处理就能试验。

方法 E：

按照方法 C 进行，只是用甲醇和 / 或乙醇来溶解选择的金属组分。

表 II

催化剂	方法	掺杂物	重量%	碱催化剂
(按催化剂总量计)				
A	A	无	-	3.0%(重) SrCl_2 / 氧化铝
B	A和C	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.82	6.2%(重) SrCl_2 / 氧化铝
C	A和C	NiO	0.34	6.2%(重) SrCl_2 / 氧化铝
D	A和C	FeCl_2	0.56	6.2%(重) SrCl_2 / 氧化铝
E	A和C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.53	6.2%(重) SrCl_2 / 氧化铝
F	D	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.79	氧化铝
G	A和C	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.81	6.9%(重) BaCl_2 / 氧化铝
H	B和C	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.82	5.8%(重) SrCO_3 / 氧化铝
I	A和C	RhCl_3	0.91	11.6%(重) SrCl_2 / 氧化铝
J	A和E	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.66	11.6%(重) SrCl_2 / 氧化铝

用下述设备进行下列实施例。所用的石英反应器包括一根长约为 55.9 厘米，每端有石英“O”型环接头的 1.5 厘米（内径）石英管。在底部，石英流出管径向外延。反应器内部轴向地有另一根从反应

器底部（流出端）延伸约 2.8 厘米的石英管（外径 1.3 厘米，内径 1.1 厘米）。这根管子与一根轴向位于其上的外径为 0.5 厘米、内径为 0.3 厘米的 5 厘米的焊合的管端接。在这根细管周围的环形区（“反应器环形部分”）放置催化剂。这些内管形成一个热电偶管。该热电偶管从管底伸进反应器内 3.3 厘米。反应器中间 3.1 厘米插在 Lindberg 炉内。可用气体色谱从反应器的进出口管线取样。

催化剂床的形成包括将 20—40 目（美国系列筛）石英屑装填在热电偶管较大直径段周围，将石英棉放在石英屑上（1 厘米），形成一个床内有平均粒度约为 250—600 微米的催化剂（3—5 克）的催化剂床。然后，将玻璃棉放在催化剂上（1 厘米），或者再将石英屑放在玻璃棉上，或者外径为 1.3 厘米轴向引伸的石英实心棒与在该实心棒周围环形区内的石英屑组合以填满反应管上部。

在普通的操作方法中，反应器用氮气吹扫，在此同时加热到反应温度。加入反应物流并使反应器达到要求的温度。定期进行气体分析（通常间隔时间为 1—2 小时）。反应器压力约为 5 磅/平方英寸表压（135 kPa 绝对压力）。通常进料含 CH_4 / O_2 / N_2 的摩尔比约为 2 / 1 / 20。在下列表中，“= / -”表示乙烯对乙烷的摩尔比。“Time”（时间）表示催化剂进行试验的时间。“ CH_4 Conv.”（甲烷转化率）是以产物气中甲烷量为基准的反应的甲烷的总百分比。“ C_2 Sel”（ C_2 选择性）是与观察到的产物中碳的总摩尔相比转化为乙烯和乙烷的碳的摩尔百分比。“ C_3 Sel”（ C_3 选择性）是转化为丙烯和丙烷的碳的摩尔百分比。“ C_2 Yield”（ C_2 产率）是甲烷转化率乘 C_2 选择性 / 100。气时空速（“GHSV”）是常温和常压下进料的体积流速 / 催化剂占有的反应器体积。

实施例 2 (比较例)

用上述设备和方法进行催化剂 A 比较试验，结果列于表 III。反应物进料气体 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0。

表 III

Temp.	CH_4 Conv.	C_2 Sel.	C_3 Sel.	C_2 Yield	=/-	Time	GHSV
$^{\circ}\text{C}$	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr^{-1}
650	7.1	61	1.2	4.3	0.6	1	1500
650	7.5	61	3.0	4.5	0.6	3	1500
650	7.6	62	1.1	4.6	0.6	7	1500
650	5.0	57	0.8	2.9	0.4	15	1500
670	6.5	62	1.0	4.1	0.6	20	1500
670	4.7	59	0.9	2.8	0.5	22	1500

实施例 3

用上述设备和方法进行催化剂 B 试验，结果列于表 IV 和 V。该结果表示钴加到类似催化剂 A 的催化剂中产生的影响。反应物进料气体 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比是 2 . 1 / 1 / 2 0。

表 IV

Temp.	CH_4 Conv.	C_2 Sel.	C_3 Sel.	C_2 Yield	=/-	Time	GHSV
$^{\circ}\text{C}$	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr^{-1}
650	33	65	3.3	20.7	5.2	1	1500
650	24	66	3.2	15.4	2.3	3	1500
650	21	67	3.2	13.7	1.9	11	1500
650	20	68	3.8	13.2	1.7	19	1500

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
670	29	69	3.9	18.8	3.0	21	1500
670	25	69	3.8	16.9	3.0	23	1500
670	22	67	3.0	14.1	1.7	31	1500
670	20	56	2.9	10.6	1.2	35	1500

表V

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
600	17	44	1.3	7.7	2.4	1	612
600	13	44	---	6.1	1.5	3	612
600	11	45	1.0	4.9	1.4	7	612
625	20	56	2.3	11.6	2.5	9	612
625	19	56	2.2	10.6	2.2	13	612
625	16	58	2.1	9.6	1.8	21	612
650	27	61	3.2	17.5	4.1	23	612
650	29	65	3.1	19.5	4.5	27	612
650	27	64	4.8	17.9	3.5	33	612
650	24	67	3.2	16.2	3.0	45	612

实施例 4

用上述设备和方法进行催化剂C试验,结果列于表VI。该结果表示将镍加到与催化剂A相似的催化剂中产生的影响。反应物进料气体

CH₄ / O₂ / N₂ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0 。

表 VI

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	22	70	5.0	14.8	2.2	1	1670
650	19	70	3.6	12.6	1.8	3	1670
650	18	69	2.8	12.2	1.5	7	1670
650	14	67	2.5	9.4	1.3	15	1670
670	20	70	3.4	13.7	2.3	17	1670
670	20	73	3.1	13.6	1.7	29	1670
670	17	70	3.7	11.4	1.3	39	1670

实施例 5（比较例）

用上述设备和方法进行催化剂 D 试验，结果列于表 VII 中。该结果表示将铁加到与催化剂 A 相似的催化剂中产生的影响。反应物进料气体 CH₄ / O₂ / N₂ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0 。

表 VII

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	6.9	16	0.0	1.2	0.7	1	1580
650	5.1	5.3	0.2	0.3	0.4	3	1580
650	12	2.0	0.0	0.3	0.4	11	1580
650	15	1.0	0.0	0.2	0.6	39	1580

670	19	1.4	0.0	0.3	0.6	41	1580
670	18	1.4	0.0	0.3	0.6	45	1580
750	17	1.4	0.0	0.3	0.6	47	1580
750	21	2,5	0.0	0.5	0.6	63	1580

实施例 6 (比较例)

用上述设备和方法进行催化剂 E 试验, 结果列于表 VIII。试验结果表示将铜加到与催化剂 A 相似的催化剂中产生的影响。反应物进料气体 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0。

表 VIII

Temp.	CH_4 Conv.	C_2 Sel.	C_3 Sel.	C_2 Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr^{-1}
650	1.0	0.6	4.0	0.0	0.5	1	1460
650	3.7	0.2	0.3	0.0	1.6	9	1460
650	3.6	0.1	0.0	0.0	---	41	1460
670	7.3	0.2	0.0	0.0	1.7	43	1460
670	8.5	0.2	0.0	0.0	1.4	47	1460
750	18	1.3	0.0	0.2	0.3	49	1460
750	21	4.7	0.0	1.0	0.8	59	1460

实施例 7

用上述设备和方法进行催化剂 I 的试验, 结果列于表 I X 中。该结果表示铈加到类似催化剂 A 的催化剂中产生的影响。反应物进料气体 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比是 2 . 1 / 1 / 1 9。

表 IX

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
600	26	45	2.2	11.8	3.7	3	790
600	18	38	1.4	6.6	1.9	9	790
600	14	32	0.9	4.6	1.4	15	790
625	23	43	1.9	9.7	2.6	17	790
625	22	40	1.1	8.8	2.4	23	790
650	36	51	2.0	18.5	4.4	25	790
650	34	47	3.1	16.0	4.3	29	790
650	33	48	3.6	16.2	3.6	37	790

实施例 8 (比较例)

用上述设备和方法进行催化剂 J 的试验, 结果列于表 X 中。该结果表明将钨加到与催化剂 A 相似的催化剂中产生的影响。反应物进料气体 CH₄ / O₂ / N₂ 之比是 2 . 0 / 1 / 1 8 。

表 X

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
600	8.0	14	13	1.2	0.6	45	750
600	8.2	14	12	1.2	0.5	49	750
600	7.8	14	12	1.1	0.5	53	750
650	24	32	10	7.9	2.4	55	750
650	18	30	12	5.7	1.7	59	750

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	18	19	8.0	3.4	0.9	65	750
675	24	18	0.4	4.4	0.9	67	750
675	23	9.8	0.1	2.3	0.5	69	750

实施例 9 (比较例)

用上述设备和方法进行催化剂 F 的试验, 结果列于表 X I 中。该结果表示与催化剂 B 相似的催化剂中不存在 S r C l₂ 产生的影响。

表 XI

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
600	19	3.0	0.0	0.6	0.8	1	590
600	18	0.9	0.0	0.2	1.8	5	590
600	16	0.3	0.0	0.1	0.4	11	590
625	17	0.1	0.0	0.0	0.2	22	590
650	19	0.4	0.0	0.1	0.6	34	590

实施例 1 0

用上述设备和方法进行催化剂 G 的试验, 结果列于表 XII 中。该结果表示在与催化剂 B 相似的催化剂中用 B a C l₂ 代替 S r C l₂ 产生的影响。反应物进料气 C H₄ / O₂ / N₂ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0 。

表Ⅻ

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr	Hr ⁻¹
600	6.2	8.8	0.0	0.6	0.7	1	714
600	4.1	11	0.0	0.5	0.8	7	714
625	9.4	9.8	0.0	0.9	---	9	714
625	7.1	11	0.0	0.8	---	19	714
650	15	41	0.7	6.3	1.1	21	714
650	16	49	0.9	8.0	1.1	29	714
650	16	47	0.8	7.8	1.1	37	714
670	23	57	1.4	13.9	1.1	41	714
670	24	57	1.3	14.1	1.1	47	714

实施例 1 1

用上述设备和方法进行催化剂 H 的试验，结果列于表 X Ⅲ。该结果表示在与 B 相似的催化剂中用 S r C O₃ 代替 S r C l₂ 产生的影响。反应物进料气 C H₄ / O₂ / N₂ 之比是 2 . 2 / 1 / 2 0 。

表 X Ⅲ

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
600	20	3.4	0.0	0.7	0.8	3	714
600	16	0.5	0.0	0.1	0.7	9	714
625	20	3.2	0.0	0.7	0.9	17	714
625	21	2.7	0.0	0.6	0.8	21	714

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	22	2.8	0.0	0.6	0.9	23	714
650	22	0.6	0.0	0.1	0.4	39	714

实施例 1 2

用上述设备和方法进行催化剂 H 的试验，结果列于表 X IV 中。该结果表示 在进料物流中氯乙烷 (ECI) 对催化剂 H 的影响。反应物料气体 CH₄ / O₂ / N₂ 之比为 2 . 2 / 1 / 2 0 。氯乙烷浓度为 1 0 0 p p m 。

表 X IV

Temp.	CH ₄ Conv.	C ₂ Sel.	C ₃ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
℃	%	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	13	8.5	0.0	1.1	0.7	1	880
650	13	12	0.0	1.6	0.8	5	880
650	12	18	0.2	2.2	0.9	13	880
650	12	25	0.4	3.0	1.1	17	880
700	23	54	2.3	12.5	2.0	21	880
700	18	51	3.3	9.5	1.7	27	880
700	14	43	1.3	6.4	1.6	39	880
650	6.0	37	0.9	2.3	1.0	43	880
650	6.1	39	0.7	2.4	1.0	51	880

实施例 1 3 (比较例)

用上述设备和方法进行催化剂 A 的试验，结果列于表 X V 中。该结果表示在进料物流中氯乙烷 (E C 1) 对催化剂 A 的影响。反应物进料气 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比为 2 . 2 / 1 / 2 0，氯乙烷浓度为 5 0 p p m，而反应物进料气 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比为 3 . 4 / 1 / 1 9，氯乙烷浓度为 1 0 0 p p m。

表 X V

Temp.	EC1,	CH ₄ Conv	C ₂ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
°C	ppmv	%	%	%	摩尔比	Hr.	Hr ⁻¹
650	50	8.9	67	6.1	1.6	1	600
650	50	7.5	66	5.0	1.4	7	600
650	50	7.5	66	5.0	1.4	23	600
650	50	3.9	66	2.6	0.9	41	600
650	100	4.8	72	3.4	0.6	73	600
650	100	4.9	74	3.6	0.6	83	600
750	100	12	47	5.8	1.6	129	600
750	100	12	38	4.7	1.6	139	600
750	100	12	37	4.5	1.6	143	600
750	100	13	37	4.8*	1.8	149	480

实施例 1 4

用上述设备和方法进行催化剂 B 的试验，结果列于表 X V I 中。该结果表明在进料物流中氯乙烷 (E C 1) 对催化剂 B 的影响。反应物进料气 $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 之比为 2 . 4 / 1 / 2 0，氯乙烷浓度为

5 0 ppm，而反应物进料气体之比为 3 . 4 / 1 / 1 9，氯乙烷浓度为 1 0 0 p p m。

表 X VI

Temp.	ECl,	CH ₄ Conv	C ₂ Sel.	C ₂ Yield	=/-	Time	GHSV
<u>°C</u>	<u>ppmv</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>摩尔比</u>	<u>Hr.</u>	<u>Hr⁻¹</u>
643	50	26	55	14.6	6.2	1	760
643	50	22	62	13.9	4.1	7	760
643	50	19	66	12.9	3.0	23	760
643	50	16	64	11.2	2.5	41	760
643	100	16	69	10.8	2.2	73	760
643	100	16	72	11.2	2.2	81	760
643	100	15	65	10.1	1.9	129	760
643	100	15	62	9.2	1.9	139	760
643	100	14	61	8.8	1.8	143	760
643	100	19	60	11.6	2.4	150	490