

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036627**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.01

(21) Номер заявки
201690873

(22) Дата подачи заявки
2012.05.24

(51) Int. Cl. **B01J 23/10** (2006.01)
B01J 23/12 (2006.01)
C07C 2/84 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА**

(31) **61/489,651; 61/564,832**

(32) **2011.05.24; 2011.11.29**

(33) **US**

(43) **2016.08.31**

(62) **201391757; 2012.05.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИЛУРИЯ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US)

(72) Изобретатель:
Сизерон Джоэл М., Шер Эрик К.,
Цурхер Фабио Р., Шаммел Уэйн П.,
Найс Грег, Румплеккер Аня,
Маккормик Джерод, Элсид Марьян,
Гаморас Джоэл, Розенбург Дэниэл
(US), Рас Эрик-Ян (NL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A2-2011149996**
US-A-5012028
US-A-4695668
RU-C1-2134675
US-A-5198596

(57) Настоящее изобретение относится к катализатору окислительного сочетания метана, который содержит оксид редкоземельного элемента, имеющего формулу $Ln_{1-x}Ln_2O_6$, где Ln_1 и Ln_2 , каждый независимо, представляют собой различные лантанидные элементы и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4; и по меньшей мере один легирующий элемент из группы 2, где катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, при применении его в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 650°C или ниже. Изобретение также раскрывает способ получения этана, этилена или их комбинации, включающий контактирование упомянутого выше катализатора с газом, содержащим метан и кислород. Технический результат заключается в повышении выхода, избирательности и преобразования в реакции окислительного сочетания метана.

036627 B1

036627 B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

По настоящей заявке испрашивается приоритет согласно 35 U.S.C. §119(e) по предварительной патентной заявке США № 61/489651, поданной 24 мая 2011 года, и предварительной патентной заявке США № 61/564832, поданной 29 ноября 2011 года, которые включены в настоящее описание посредством ссылки во всей их полноте.

Уровень техники

Область техники

Это изобретение в целом относится к новым катализаторам и более конкретно к легированным оксидами металлов катализаторам, которые можно использовать в качестве гетерогенных катализаторов в различных каталитических реакциях, таких как окислительное сочетание метана с C2 углеводородами.

Описание области, к которой относится изобретение

Катализ представляет собой процесс, в котором скорость химической реакции или повышают, или понижают посредством катализатора. Положительные катализаторы повышают скорость химической реакции, тогда как отрицательные катализаторы снижают ее. Вещества, которые повышают активность катализатора, обозначают как промоторы или активаторы, и вещества, которые дезактивируют катализатор, обозначают как каталитические яды или дезактиваторы. В отличие от других реагентов, катализатор не расходуется в химической реакции, а вместо этого принимает участие во множестве химических преобразований. В случае положительных катализаторов каталитическая реакция обычно имеет более низкое ограничивающее скорость изменение свободной энергии в переходное состояние, чем соответствующая некатализируемая реакция, что ведет к повышенной скорости реакции при той же температуре. Таким образом, при данной температуре положительный катализатор стремится повышать выход желаемого продукта, при этом снижая выход нежелательных побочных продуктов. Несмотря на то, что сами катализаторы не расходуются в реакции, может происходить их ингибирование, дезактивирование или разрушение посредством вторичных процессов, что ведет к утрате каталитической активности.

Катализаторы, как правило, характеризуют как гетерогенные или гомогенные. Гетерогенные катализаторы существуют в другой фазе, нежели реагенты (например, твердый металлический катализатор и реагенты в газовой фазе), и каталитическая реакция, как правило, протекает на поверхности гетерогенного катализатора. Таким образом, для протекания каталитической реакции реагенты должны диффундировать к поверхности катализатора и/или адсорбироваться на ней. Этот транспорт и адсорбция реагентов часто представляют собой ограничивающую скорость стадию в реакции гетерогенного катализа. Гетерогенные катализаторы также обычно легко отделимы от реакционной смеси общепринятыми способами, такими как фильтрование или дистилляция.

В отличие от гетерогенного катализатора, гомогенный катализатор существует в той же фазе, что и реагенты (например, растворимый органометаллический катализатор и растворенные растворителем реагенты). Соответственно реакциями, катализируемыми гомогенным катализатором, управляет другая кинетика, нежели в гетерогенно катализируемой реакции. Кроме того, гомогенные катализаторы может быть трудно отделять от реакционной смеси.

Тогда как катализ вовлечен в большое число технологий, одной конкретной важной областью является нефтехимическая промышленность. В основе современной нефтехимической промышленности лежит энергоемкий эндотермический паровой крекинг неочищенной нефти. Крекинг используют для получения почти всех основных химических промежуточных продуктов, используемых в настоящее время. Количество нефти, используемое для крекинга, и объем парниковых газов (GHG), выбрасываемых в процессе, достаточно велики: крекинг потребляет приблизительно 10% общей нефти, добываемой по всему миру, и создает 200 млн метрических тонн эквивалента CO₂ каждый год (Ren, T., Patel, M. Res. Conserv. Recycl. 53:513, 2009). В этой области сохраняется значительная потребность в новой технологии, направленной на преобразование не поступившего в реакцию нефтехимического исходного сырья (например, парафинов, метана, этана и т.д.) во вступающие в реакцию химические промежуточные продукты (например, олефины), в частности в отношении высоко избирательных гетерогенных катализаторов для прямого окисления углеводородов.

Несмотря на то, что существуют многостадийные пути для преобразования метана в определенные специфические химические вещества, использующие, во-первых, высокотемпературный паровой риформинг в синтез-газ (смесь H₂ и CO) с последующей коррекцией стехиометрии и преобразованием или в метанол, или посредством синтеза Фишера-Тропша (F-T) в жидкое углеводородное топливо, такое как дизельное топливо или бензин, они не дают возможности формирования определенных ценных химических промежуточных продуктов. Этот многостадийный непрямой способ также требует больших капиталовложений в установки и дорог в осуществлении, отчасти из-за стадии энергоемкого эндотермического риформинга. Например, при риформинге метана почти 40% метана расходуется в качестве топлива для реакции. Он также неэффективен в том отношении, что значительная часть углерода, подаваемого в способ, в итоге превращается в GHG CO₂, как непосредственно в реакции, так и опосредованно через сжигание ископаемого топлива для нагревания реакции. Таким образом, для того, чтобы лучше использовать ресурс природного газа, необходимы прямые способы, которые более эффективны, экономичны и более ответственно подходят к защите окружающей среды.

Одна из реакций для прямой активации природного газа и его преобразования в полезное ценное химическое соединение представляет собой окислительное сочетание метана ("ОСМ") с этиленом: $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. См., например, Zhang, Q., Journal of Natural Gas Chem., 12:81, 2003; Olah, G. "Hydrocarbon Chemistry", Ed. 2, John Wiley & Sons (2003). Эта реакция является экзотермической ($\Delta H = -67$ ккал/моль), и показано, что обычно она протекает при очень высоких температурах ($>700^\circ\text{C}$). Несмотря на то, что подробный механизм реакции полностью не охарактеризован, экспериментальные свидетельства показывают, что вовлечены свободно-радикальные реакции. (Lunsford, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1991; H. Lunsford, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 34:970, 1995). В реакции происходит активация метана (CH_4) на поверхности катализатора с образованием метильных радикалов, которые затем сочетаются в газовой фазе с образованием этана (C_2H_6), с последующей дегидрогенизацией до этилена (C_2H_4). Показана активность некоторых катализаторов в отношении ОСМ, включая различные формы оксида железа, V_2O_5 , MoO_3 , Co_3O_4 , Pt-Rh, Li/ZrO₂, Ag-Au, Au/Co₃O₄, Co/Mn, CeO₂, MgO, La₂O₃, Mn₃O₄, Na₂WO₄, MnO, ZnO и их комбинации, на различных носителях. Также доказана эффективность множества легирующих элементов в комбинации с указанными выше катализаторами.

Поскольку впервые о реакции ОСМ сообщалось более тридцати лет назад, она является предметом усиленного научного и коммерческого интереса, но фундаментальные ограничения стандартного подхода к активации связи C-H, похоже, ограничивают выход этой привлекательной реакции. В частности, во множестве публикаций из промышленных и академических лабораторий согласованно продемонстрировано характерное свойство высокой избирательности с низким преобразованием метана или низкой избирательности с высоким преобразованием (J.A. Labinger, Cat. Lett., 1:371, 1988). Ограниченный этим порогом преобразования/избирательности, ни один катализатор ОСМ не способен превышать 20-25% комбинированный выход C_2 (т.е. этана и этилена), и, что более важно, все такие опубликованные выходы достигаются при чрезвычайно высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$).

В этом отношении полагают, что низкий выход желаемых продуктов (т.е. C_2H_4 и C_2H_6) обусловлен уникальными гомогенными/гетерогенными свойствами реакции. В частности, из-за высокой температуры реакции большинство метильных радикалов покидают поверхность катализатора и выходят в газовую фазу.

Известно, что в присутствии кислорода и водорода протекает множество побочных реакций (J.A. Labinger, Cat. Lett., 1:371, 1988). Неизбирательное сверхокисление углеводородов в CO и CO₂ (например, полное окисление) представляет собой главную конкурирующую быструю побочную реакцию. Также наблюдаются другие нежелательные продукты (например, метанол, формальдегид), которые быстро реагируют с образованием CO и CO₂.

Для того чтобы прийти к коммерчески жизнеспособному способу ОСМ, необходимы катализатор, оптимизированный для активации связи C-H метана при более низких температурах (например, $500-800^\circ\text{C}$), более высокие активности и более высокие давления. Несмотря на то, что приведенное выше обсуждение сфокусировано на реакции ОСМ, многие другие каталитические реакции (как рассмотрено более подробно ниже) значительно выиграют от каталитической оптимизации. Соответственно в данной области сохраняется потребность в усовершенствованных катализаторах и, более конкретно, катализаторах для повышения выхода, избирательности и преобразования, например, реакции ОСМ и других катализируемых реакций. Настоящее изобретение удовлетворяет эти потребности и предоставляет дополнительные относительные преимущества.

Краткое изложение сущности

Кратко раскрыты гетерогенные металлооксидные катализаторы и соответствующие способы. Например, предоставлены катализаторы, содержащие оксиды магния, марганца, вольфрама и/или редкоземельных элементов. Описываемые катализаторы полезны в большом числе каталитических реакций, например в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления катализаторы предпочтительно легируют одним или более легирующими элементами. Легирующие элементы могут представлять собой промоторы, так что катализатор имеет повышенную каталитическую активность. Например, в определенных вариантах осуществления каталитическая активность является такой, что избирательность к C_2 составляет 50% или больше, и преобразование метана составляет 20% или больше, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 850°C или ниже, 800°C или ниже, например, 750°C или ниже или 700°C или ниже.

В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор для окислительного сочетания метана, содержащий оксид редкоземельного элемента, имеющего формулу $\text{Ln}_1\text{Ln}_2\text{O}_6$, где Ln1 и Ln2, каждый независимо, представляет собой различный лантанидный элемент, и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4; и по меньшей мере один легирующий элемент из группы 2, где катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, при применении его в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 650°C или ниже.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой Mg, Ca, Sr и Ba.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, который содержит комбинацию по меньшей мере двух различных легирующих элементов.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором два различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором комбинация по меньшей мере двух различных легирующих элементов представляет собой La/Sr, Ca/Na, Eu/Sr, Mg/Sr, Ce/Mg, Sr/W, Sr/Ta, Sr/Sn, Mg/N, Ca/S, Sr/Nd, Mg/Nd, Sr/Na, Nd/Mg, La/Mg, Mg/Na, Ca/Cs, Sr/Nb, Bi/Ca, Sb/Sr, Yb/Sr, Au/Sr, Ca/W, Ca/Ce, Li/Sr, In/Sr, Sr/Cs, Sr/Tm, Mg/K, Ba/Ta, Mg/W, Sn/Mg, Ho/Sr, Ca/Sr, Sr/Pb или Sr/Hf.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, который содержит комбинацию по меньшей мере трех различных легирующих элементов.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором три различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, содержащий комбинацию по меньшей мере четырех различных легирующих элементов.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором четыре различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой лантан.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой неодим.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой иттербий.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой европий.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой самарий.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой церий.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором Ln1 или Ln2 представляет собой празеодим.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, с использованием которого окислительное сочетание метана осуществляют при полном давлении реакции в диапазоне от 1 атм. до 10 атм.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, который обеспечивает избирательность к C_2 более чем 60%.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, который обеспечивает выход C_2 более чем 10%.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор в комбинации с материалом носителя.

В другом варианте осуществления обеспечивается катализатор, в котором материал носителя содержит $AlPO_4$, Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, CaO, TiO_2 , ZrO_2 , MgO, SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , In_2O_3 , SiC или их комбинации.

Также обеспечиваются способы получения этана, этилена или их комбинации, включающие контактирование катализатора, упомянутого выше, с газом, содержащим метан и кислород.

В другом варианте осуществления обеспечивается способ, в котором контактирование с газом осуществляют при температуре 700°C или ниже.

В другом варианте осуществления обеспечивается способ, в котором преобразование метана в этилен составляет более чем 10%.

В другом варианте осуществления обеспечивается способ, в котором выход этилена составляет более чем 10%.

В другом варианте осуществления обеспечивается способ, в котором преобразование метана составляет более чем 10%.

В другом варианте осуществления обеспечивается способ, в котором выход C_2 составляет более чем 10%.

Эти и другие аспекты изобретения станут очевидны при обращении к следующему подробному описанию. С этой целью в настоящем описании приведены различные ссылки, которые более подробно описывают определенную информацию о предпосылках, методиках, соединениях и/или композициях, и каждая включена, таким образом, посредством ссылки во всей полноте.

Краткое описание фигур

На фигурах размеры и относительные положения элементов на схемах необязательно изображены в масштабе. Например, различные элементы и углы не изображены в масштабе, и некоторые из этих элементов увеличены и расположены произвольно для того, чтобы повысить читаемость изображений. Кроме того, конкретные геометрические формы элементов, как изображено, не предназначены для того, чтобы передавать какую-либо информацию касательно фактической геометрической формы конкретных

элементов, и выбраны только для простоты распознавания на изображениях.

На фиг. 1 схематически изображена первая часть реакции ОСМ на поверхности металлооксидного катализатора.

На фиг. 2 представлен способ скрининга катализатора.

На фиг. 3 схематически изображена реакция риформинга диоксида углерода на каталитической поверхности.

На фиг. 4 представлена блок-схема для сбора и обработки данных при оценке каталитической эффективности.

На фиг. 5 представлена схема, которая показывает различные расположенные ниже по реакционному потоку продукты этилена.

На фиг. 6 представлен модуль ОСМ и олигомеризации этилена.

На фиг. 7 представлен график преобразования, избирательности и выхода катализируемой реакции ОСМ с легированным и нелегированным катализатором.

На фиг. 8 представлен график преобразования, избирательности и выхода катализируемой реакции ОСМ, на котором сравнивают катализатор на двух различных носителях.

На фиг. 9 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной библиотеки Co/Na/LiMnMgB.

На фиг. 10 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной MnWO_4 на библиотеке диоксида кремния.

На фиг. 11 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной библиотеки Nd_2O_3 .

На фиг. 12 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной Yb_2O_3 библиотеки.

На фиг. 13 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной библиотеки Eu_2O_3 .

На фиг. 14 изображены результаты высокопроизводительного скрининга легированной библиотеки La_2O_3 .

Подробное описание изобретения

В следующем описании определенные специфические детали изложены для того, чтобы обеспечить полное понимание различных вариантов осуществления. Однако специалисту в данной области будет понятно, что изобретение может быть осуществлено на практике без этих деталей. В других случаях общеизвестные структуры не показаны или не описаны в деталях для того, чтобы избежать излишнего запутывания описания вариантов осуществления. Если контекст не требует иного, на всем протяжении описания и последующей формулы изобретения слово "содержит" и его вариации, такие как "содержат" и "содержащий", следует толковать в открытом, включающем смысле, то есть как "включая в качестве неограничивающих примеров". Кроме того, заголовки в настоящем описании предоставлены только для удобства и не интерпретируют объем или значение описываемого в тексте описания изобретения.

Ссылка на всем протяжении данного описания на "один из вариантов осуществления" или "вариант осуществления" означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные применительно к варианту осуществления, включены по меньшей мере в один из вариантов осуществления. Таким образом, появление фразы "в одном из вариантов осуществления" в различных местах на всем протяжении данного описания необязательно указывает на аналогичный вариант осуществления. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики можно комбинировать любым подходящим образом в одном или нескольких вариантах осуществления. Так же, как используют в данном описании и приложенной формуле изобретения, формы единственного числа включают ссылки на множественное число до тех пор, пока контекст явно не указывает на иное. Также следует отметить, что термин "или" в целом используют в его смысле, включающем "и/или" до тех пор, пока контекст явно не указывает на иное.

Как обсуждается выше, гетерогенный катализ имеет место между несколькими фазами. Как правило, катализатор представляет собой твердое вещество, реагенты представляют собой газы или жидкости и продукты представляют собой газы или жидкости. Таким образом, гетерогенный катализатор обеспечивает поверхность, которая имеет множество активных центров для адсорбции одного или более газообразных или жидких реагентов. После адсорбции происходит ослабление и диссоциация определенных связей внутри молекул реагента, образуя реакционноспособные фрагменты реагентов, например в форме свободных радикалов. Образование одного или более продуктов происходит по мере формирования новых связей между получаемыми реакционноспособными фрагментами, отчасти из-за их близости друг к другу на каталитической поверхности.

В качестве примера на фиг. 1 схематически представлена первая часть реакции ОСМ, которая происходит на поверхности металлооксидного катализатора 10, за которой следует сочетание метильных радикалов в газовой фазе. Показана структура кристаллической решетки из атомов 14 металла и атомов 20 кислорода с необязательной легирующей добавкой 24, встроенной в структуру решетки. В этой реакции молекула 28 метана вступает в контакт с активным центром (например, поверхностным кислородом

30) и становится активированной, когда атом водорода 34 диссоциирует от молекулы метана 28. Как результат, происходит образование метильного радикала 40 на каталитической поверхности или рядом с ней. Два метильных радикала, образованных таким образом, могут сочетаться в газовой фазе с образованием этана и/или этилена, которые совместно обозначают как "C₂" продукты комбинации.

В целом установлено, что каталитические свойства катализатора сильно коррелируют с морфологией его поверхности. Конкретно морфологию поверхности можно определить посредством геометрических параметров, таких как (1) число поверхностных атомов (например, поверхностный кислород на фиг. 1), которые координированы с реагентом; и (2) степень координационной ненасыщенности поверхностных атомов, которая представляет собой координационное число поверхностных атомов с их соседними атомами. Например, реакционная способность поверхностного атома снижается со снижением координационной ненасыщенности. Например, для плотных поверхностей гранецентрированного кристалла поверхностный атом с 9 поверхностными соседними атомами будет иметь другую реакционную способность, чем таковой с 8 соседями. Дополнительные характеристики поверхности, которые могут вносить вклад в каталитические свойства, включают, например, размеры кристалла, искажение решетки, восстановление формы поверхности, дефекты, границы зерен и т.п. См., например, Van Santen R.A. et al *New Trends in Materials Chemistry* 345-363 (1997).

Преимущественно катализаторы, описанные в настоящем описании, и способы их получения имеют общую применимость в широком спектре гетерогенных катализаторов, включая, но без ограничения, окислительное сочетание метана (например, фиг. 1), окислительную дегидрогенизацию алканов с их соответствующими алкенами, избирательное окисление алканов до алкенов и алкинов, окисление монооксида углерода, сухой риформинг метана, избирательное окисление ароматических соединений, реакция Фишера-Тропша, крекинг углеводородов, горение углеводородов и т.п.

На фиг. 2 схематически представлен поток операций с высокой пропускной способностью для генерации библиотек различных катализаторов и скрининга их каталитических свойств. Начальная фаза потока операций включает первичный скрининг, который разработан для осуществления обширного и эффективного скрининга большого и разнообразного набора катализаторов, которые гипотетически могут осуществлять желаемое каталитическое преобразование. Например, определенные легированные оксиды металлов (например, Mn, Mg, W и т.д.) представляют собой известные катализаторы для реакции ОСМ. Следовательно, можно получать катализаторы с различными композициями оксидов металлов, содержащие различные легирующие добавки, и оценивать их каталитическую эффективность в реакции ОСМ.

Более конкретно, поток 100 операций начинается с разработки экспериментов по синтезу для получения различных композиций оксидов металлов (блок 110). Синтез, последующие обработки и скрининг могут быть ручными или автоматизированными. Как обсуждено более подробно в настоящем описании, посредством изменения условий синтеза можно получать катализаторы с различной морфологией поверхности и/или составом в соответствующих микролунках (блок 114). Катализаторы впоследствии кальцинируют и затем необязательно легируют (блок 120). Необязательно легированные и кальцинированные катализаторы дополнительно смешивают с носителем катализатора (блок 122). За пределами необязательной стадии носителя все последующие стадии осуществляют в формате "пластины", в котором катализаторы вносят в кварцевую пластину, которая была протравлена для создания упорядоченного массива микролунок. Каждая микролуночка представляет собой независимый реактор, в котором можно независимо разрабатывать переменные условия обработки, чтобы они включали, но без ограничения, соответствующий выбор элементарной композиции, носитель катализатора, предшественники реакции, матрицу, длительность реакции, значение pH, температуру, соотношение между реагентами, газовые потоки и условия кальцинирования (блок 124). Из-за ограничений разработки в некоторых пластинах в некоторых вариантах осуществления температура кальцинирования и другие температурные переменные идентичны во всех микролунках. Карта 130 пластины может быть создана для установления корреляции условий обработки с катализатором в каждой микролунке. Можно генерировать библиотеку различных катализаторов, в которой каждый элемент библиотеки соответствует конкретному набору условий обработки и соответствующим характеристикам композиции и/или морфологии.

Катализаторы, полученные в различных условиях синтеза, и легирующие композиции после этого вносят в соответствующие микролунки пластины (140) для оценки соответствующих им каталитических свойств в данной реакции (блоки 132 и 134). Можно осуществлять скрининг каталитической эффективности каждого элемента библиотеки последовательно посредством нескольких известных технологий первичного скрининга, включая сканирующую масс-спектрографию (SMS) (Symyx Technologies Inc., Santa Clara, California). Способ скрининга полностью автоматизирован, и инструмент SMS может определить, является ли катализатор каталитически активным или нет, а также его относительную силу в качестве катализатора при конкретной температуре. Обычно пластину помещают на стол с управляемым движением, который дает возможность расположения одной лунки под зондом, который подает поток исходного материала на поверхность катализатора и удаляет продукты реакции в масс-спектрометр и/или другую детекторную технологию (блоки 134 и 140). Индивидуальный катализатор нагревают до предварительно заданной температуры реакции, например с использованием CO₂ ИК лазера с задней

стороны кварцевой пластины и ИК камеры для осуществления мониторинга температуры и предварительно заданной смеси реагирующих газов. Прибор SMS собирает данные, касающиеся потребления реагента(ов) и образования продукта(ов) каталитической реакции в каждой лунке (блок 144) и при каждой температуре и скорости потока.

Данные SMS, полученные, как описано выше, предоставляют информацию об относительных каталитических свойствах для всех элементов библиотеки (блок 150). Для того чтобы получать более количественные данные о каталитических свойствах катализаторов, возможные попадания, которые отвечают определенным критериям, подвергают вторичному скринингу (блок 154). Как правило, технологии вторичного скрининга включают одноканальные или, альтернативно, многоканальные реакторы с фиксированным слоем или псевдооживленным слоем (как описано более подробно в настоящем описании). В системах параллельных реакторов или системе многоканального реактора с фиксированным слоем, отдельная подающая система подает реагенты в набор ограничителей потока. Ограничители потока разделяют потоки равномерно между параллельными реакторами. Уделяется внимание достижению равномерной температуры реакции между реакторами так, чтобы различные катализаторы можно было дифференцировать, основываясь исключительно на их каталитической эффективности. Вторичный скрининг делает возможным точное определение каталитических свойств, таких как избирательность, выход и преобразование (блок 160). Эти результаты выполняют функцию обратной связи для разработки дополнительных библиотек катализаторов.

Вторичный скрининг также схематически изображен на фиг. 4, на которой изображена блок-схема для сбора и обработки данных при оценке каталитической эффективности катализаторов в соответствии с изобретением. Дополнительное описание приборов SMS в комбинаторном подходе для обнаружения катализаторов можно найти, например, в Bergh, S. et al. Topics in Catalysts 23:1-4, 2003.

Таким образом, в соответствии с различными вариантами осуществления, описанными в настоящем описании, композиционно и морфологически различные катализаторы можно рационально синтезировать, чтобы отвечать критериям каталитической эффективности. Эти и другие аспекты настоящего изобретения описаны более подробно ниже.

Определения

Как используют в настоящем описании и пока контекст не диктует иное, следующие термины имеют значения, как конкретно определено ниже.

"Катализатор" означает вещество, которое изменяет скорость химической реакции. Катализатор может или повышать скорость химической реакции (т.е. "положительный катализатор"), или снижать скорость реакции (т.е. "отрицательный катализатор"). Катализаторы участвуют в реакции циклическим образом так, что происходит циклическая регенерация катализатора.

"Каталитический" означает обладание свойствами катализатора.

"Соль" означает соединение, которое содержит отрицательные и положительные ионы. Соли, как правило, состоят из металлических катионов и неметаллических противоионов. Как используют в настоящем описании, соль металла обычно представляет собой источник металлического элемента в металлооксидном катализаторе.

"Кристаллический домен" означает непрерывную область, на протяжении которой вещество является кристаллическим.

"Число оборотов" означает меру числа молекул реагента, которое катализатор может превратить в молекулы продукта в единицу времени.

"Активный" или "каталитически активный" относится к катализатору, который имеет значительную активность в представляющей интерес реакции. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор, который является ОСМ активным (т.е. имеет активность в реакции ОСМ) имеет избирательность к C_2 5% или более и/или преобразование метана 5% или более, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

"Неактивный" или "каталитически неактивный" относится к катализатору, который не обладает значительной активностью в представляющей интерес реакции. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор, который является ОСМ неактивным, имеет избирательность к C_2 менее чем 5% и/или преобразование метана менее чем 5%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

"Температура активации" относится к температуре, при которой катализатор становится каталитически активным.

"ОСМ активность" относится к способности катализатора катализировать реакцию ОСМ.

Катализатор, который имеет "высокую ОСМ активность", относится к катализатору, который имеет избирательность к C_2 50% или более и/или преобразование метана 20% или более, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при конкретной температуре, например 750°C или ниже.

Катализатор, который имеет "умеренную ОСМ активность", относится к катализатору, который

имеет избирательность к C_2 приблизительно 20-50% и/или преобразование метана приблизительно 10-20% или более, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

Катализатор, который имеет "низкую ОСМ активность", относится к катализатору, который имеет избирательность к C_2 приблизительно 5-20% и/или преобразование метана приблизительно 5-10% или более, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

"Основной материал" относится к основному компоненту катализатора. Например, смешанный оксид марганца и магния, который легируют литием и/или бором, содержит основной материал оксид марганца/магния.

"Легирующая добавка", или "легирующее средство", или "легирующий элемент" представляет собой химическое соединение, которое добавляют или встраивают в основной материал катализатора для оптимизации каталитической эффективности (например, повышать или понижать каталитическую активность). По сравнению с нелегированным катализатором, легированный катализатор может повышать или понижать избирательность, преобразование и/или выход реакции, катализируемой катализатором. Легирующие добавки, которые повышают каталитическую активность, обозначают как "промоторы", тогда как легирующие добавки, которые снижают каталитическую активность, обозначают как "яды". Легирующая добавка может присутствовать в катализаторе в любой форме, и ее можно получать из любого подходящего источника элемента (например, хлоридов, бромидов, йодидов, нитратов, оксинитратов, оксигалогенидов, ацетатов, формиатов, гидроксидов, карбонатов, фосфатов, сульфатов, алкоксидов и т.п.)

"Атомный процент" (ат.% или ат./ат.) или "атомное отношение", когда используют в контексте легирующих добавок катализатора, относится к отношению общего числа атомов легирующей добавки к общему числу атомов не кислорода в основном материале. Например, атомный процент легирующей добавки в легированном литием катализаторе Mg_6MnO_8 определяют посредством вычисления общего числа атомов лития, деления на сумму общего числа атомов магния и марганца и умножения на 100 (т.е. атомный процент легирующей добавки = $[\text{атомы Li} / (\text{атомы Mg} + \text{атомы Mn})] \times 100$).

"Процент по массе" (мас./мас.), когда используют в контексте легирующих добавок катализатора, относится к отношению общей массы легирующей добавки к общей комбинированной массе легирующей добавки и катализатора. Например, процент по массе легирующей добавки в легированном литием катализаторе Mg_6MnO_8 определяют посредством вычисления общей массы лития и деления на сумму общей объединенной массы лития и Mg_6MnO_8 , и умножения на 100 (т.е. процент легирующей добавки по массе = $[\text{масса Li} / (\text{масса Li} + \text{масса } Mg_6MnO_8)] \times 100$).

Элементы "1 группы" включают литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr).

Элементы "2 группы" включают бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra).

Элементы "3 группы" включают скандий (Sc) и иттрий (Y).

Элементы "4 группы" включают титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf) и резерфордий (Rf).

Элементы "5 группы" включают ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и дубний (Db).

Элементы "6 группы" включают хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W) и сиборгий (Sg).

Элементы "7 группы" включают марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re) и борий (Bh).

Элементы "8 группы" включают железо (Fe), рутений (Ru), осмий (Os) и хасий (Hs).

Элементы "9 группы" включают кобальт (Co), родий (Rh), иридий (Ir) и мейтнерий (Mt).

Элементы "10 группы" включают никель (Ni), палладий (Pd), платину (Pt) и дармштадтий (Ds).

Элементы "11 группы" включают медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au) и рентгений (Rg).

Элементы "12 группы" включают цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg) и коперниций (Cn).

Элементы "16 группы" включают кислород (O), серу (S), селен (Se), теллурий (Te) и полоний (Po).

"Лантаниды" включают лантан (La), церий (Ce), празеодимий (Pr), неодимий (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu).

"Актиниды" включают актиний (Ac), торий (Th), протактиний (Pa), уран (U), нептуний (Np), плутоний (Pu), америций (Am), кюрий (Cm), берклий (Bk), калифорний (Cf), эйнштейний (Es), фермий (Fm), менделевий (Md), нобелий (No) и лоуренсий (Lr).

"Редкоземельные элементы" включают лантаниды, актиниды и 3 группу.

"Металлический элемент" или "металл" представляет собой любой элемент, за исключением водорода, выбранный из групп 1-12, лантанидов, актинидов, алюминия (Al), галлия (Ga), индия (In), олова (Sn), таллия (Tl), свинца (Pb) и висмута (Bi). Металлические элементы включают металлические элементы в их элементарной форме, а также металлические элементы в окисленном или восстановленном состоянии, например, когда металлический элемент комбинируют с другими элементами в форме соединений, содержащих металлические элементы. Например, металлические элементы могут быть в форме гид-

ратов, солей, оксидов, а также различных их полиморфов и т.п.

"Полуметаллический элемент" относится к элементу, выбранному из бора (B), кремния (Si), германия (Ge), мышьяка (As), сурьмы (Sb), теллура (Te) и полония (Po).

"Неметаллический элемент" относится к элементу, выбранному из углерода (C), азота (N), кислорода (O), фтора (F), фосфора (P), серы (S), хлора (Cl), селена (Se), брома (Br), йода (I) и астата (At).

"Преобразование" означает молярную фракцию (т.е. процент) реагента, преобразованную в продукт или продукты.

"Избирательность" относится к проценту преобразованного реагента, который перешел в конкретный продукт, например, избирательность к C_2 представляет собой % преобразованного метана, который образовал этан и этилен, избирательность C_3 представляет собой % преобразованного метана, который образовал пропан и пропилен, CO избирательность представляет собой % преобразованного метана, который образовал CO .

"Выход" представляет собой меру (например, процент) продукта, полученного по отношению к теоретически достижимому максимуму продукта. Выход вычисляют посредством деления количества полученного продукта в молях на теоретический выход в молях. Процент выхода вычисляют посредством умножения этого значения на 100. Выход C_2 определяют как сумму молярных потоков этана и этилена на выпуске реактора, умноженную на два и деленную на впускной молярный поток метана. Выход C_3 определяют как сумму молярных потоков пропана и пропилена на выпуске реактора, умноженную на три и деленную на впускной молярный поток метана. Выход C_{2+} представляет собой сумму выхода C_2 и выхода C_3 . Выход также можно вычислять посредством умножения преобразования метана на соответствующую избирательность, например, выход C_2 равен преобразованию метана, умноженному на избирательность к C_2 .

Выход " C_2 " представляет собой общий объединенный выход этана и этилена.

Избирательность к " C_2 " представляет собой объединенную избирательность для этана и этилена.

"Сыпучий катализатор" или "сыпучий материал" означает катализатор, полученный традиционными способами, например, посредством помола или дробления больших частиц катализатора для получения более мелких частиц катализатора/частиц катализатора с более высокой площадью поверхности.

"Наноструктурированный катализатор" означает катализатор, который имеет по меньшей мере один размер порядка нанометров (например, приблизительно от 1 до 100 нм). Неограничивающие примеры наноструктурированных катализаторов включают катализаторы из наночастиц и нанопроволочные катализаторы.

"Наночастица" означает частицу, которая имеет по меньшей мере один диаметр порядка нанометров (например, приблизительно от 1 до 100 нм).

"Нанопроволока" означает нанопроволочную структуру, которая имеет по меньшей мере один диаметр порядка нанометров (например, приблизительно от 1 до 100 нм) и соотношение сторон более чем 10:1. "Соотношение сторон" нанопроволоки представляет собой отношение фактической длины (L) нанопроволоки к диаметру (D) нанопроволоки. Соотношение сторон выражают как L:D. Образцы нанопроволоки известны в данной области и описаны более подробно в совместно рассматриваемой заявке США № 13/115082 (публикация США 2012/0041246); предварительных заявках США 61/564834 и 61/564836; и предварительной заявке США, озаглавленной "Nanowire Catalysts", поданной 24 мая 2012 года, полное описание которых включено, таким образом, посредством ссылки во всей полноте для всех целей.

"Экструдат" относится к материалу (например, каталитическому материалу), полученному посредством проталкивания полутвердого материала, содержащего катализатор, через фильеру или отверстие подходящей формы. Экструдаты можно получать различной формы и структуры обычными средствами, известными в данной области.

"Гранула" или "прессованная гранула" относится к материалу (например, каталитическому материалу), полученному посредством приложения давления (т.е. сжатия) к материалу, содержащему катализатор, до желаемой формы. Гранулы, которые имеют различные размеры и формы, можно получать согласно общепринятым способам в данной области.

"Монолит" или "монолитный носитель", как правило, представляет собой структуру, образуемую из одного структурного блока, предпочтительно имеющего сквозные проходы, расположенные по нерегулярному или регулярному паттерну, с пористыми или непористыми стенками, отделяющими смежные проходы. Примеры таких монолитных носителей включают, например, керамические или металлические вспененные или пористые структуры. Такой структурный блок можно использовать вместо или в дополнение к стандартным катализаторам в форме частиц или гранул (например, гранул или экструдатов). Примеры таких монолитных подложек с нерегулярным паттерном включают фильтры, используемые для расплавленных металлов. Монолиты в целом имеют пористую фракцию в диапазоне приблизительно от 60 до 90% и сопротивление потоку по существу меньшим, чем сопротивление потоку уплотненного слоя схожего объема (например, приблизительно от 10 до 30% сопротивления потоку уплотненного слоя схожего объема). Примеры подложек с регулярным паттерном включают монолитные ячеистые носители, используемые для очистки выхлопов из моторных транспортных средств и используемые в различных химических процессах, и керамические пенные структуры, которые имеют нерегулярные проходы.

Многие типы структур монокристаллических носителей, выполненные из стандартных огнеупорных или керамических материалов, таких как оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия, карбид кремния и их смеси, хорошо известны и коммерчески доступны, среди прочих, в Corning, Inc.; Vesuvius Hi-Tech Ceramics, Inc.; и Porvair Advanced Materials, Inc. и SiCAT (Sicatalyst.com). Монокристаллы включают пены, соты, пленки, сетки, решетки и т.п.

"Алкан" означает нециклический или циклический, насыщенный алифатический углеводород с прямой или разветвленной цепью. Алканы включают линейные, разветвленные и циклические структуры. Репрезентативные алканы с линейной цепью включают метан, этан, н-пропан, н-бутан, н-пентан, н-гексан и т.п.; при этом разветвленные алканы включают изопропан, втор-бутан, изобутан, трет-бутан, изопентан и т.п. Репрезентативные циклические алканы включают циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.п. "Алкен" означает нециклический или циклический, ненасыщенный алифатический углеводород с прямой или разветвленной цепью, который имеет по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную связь. Алкены включают линейные, разветвленные и циклические структуры.

Репрезентативные алкены с линейной и разветвленной цепью включают этилен, пропилен, 1-бутен, 2-бутен, изобутен, 1-пентен, 2-пентен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 2,3-диметил-2-бутен и т.п. Циклические алкены включают циклогексен и циклопентен, и т.п. "Алкин" означает нециклический или циклический ненасыщенный алифатический углеводород с прямой или разветвленной цепью, который имеет по меньшей мере одну углерод-углеродную тройную связь. Алкины включают линейные, разветвленные и циклические структуры. Репрезентативные алкины с линейной и разветвленной цепью включают ацетилен, пропин, 1-бутин, 2-бутин, 1-пентин, 2-пентин, 3-метил-1-бутин и т.п. Репрезентативные циклические алкины включают циклопентин и т.п.

"Ароматический" означает карбоциклический фрагмент, который имеет циклическую систему сопряженных p-орбиталей. Репрезентативные примеры ароматических соединений включают бензол, нафталин и толуол.

"Содержащие углерод соединения" представляют собой соединения, которые содержат углерод. Неограничивающие примеры содержащих углерод соединений включают углеводороды, CO и CO₂.

"Оксид" относится к соединению металла, которое содержит кислород. Примеры оксидов включают, но не ограничиваясь ими, оксиды металлов (M_xO_y), оксигалогениды металла (M_xO_yX_z), оксинитраты металлов (M_xO_y(NO₃)_x), фосфаты металлов (M_x(PO₄)_y) и т.п., где x, y и z представляют собой числа от 1 до 100.

"Смешанный оксид" или "смешанный оксид металла" относится к соединению, которое содержит два или более окисленных металлов и кислород (т.е. M_{1x}M_{2y}O_z, где M₁ и M₂ представляют собой одинаковые или различные металлические элементы, O представляет собой кислород, и x, y и z представляют собой числа от 1 до 100). Смешанный оксид может содержать металлические элементы в различных состояниях окисления и может содержать металлический элемент более чем одного типа. Например, смешанный оксид марганца и магния содержит окисленные формы магния и марганца. Каждый отдельный атом марганца и магния может иметь или не иметь одно и то же состояние окисления. Смешанные оксиды, содержащие 2, 3, 4, 5, 6 или больше металлических элементов, могут быть представлены аналогичным образом. Смешанные оксиды также включают оксигидроксиды (например, M_xO_yOH_z, где M представляет собой металлический элемент, O представляет собой кислород, x, y и z представляют собой числа от 1 до 100 и OH представляет собой гидроксид). Смешанные оксиды могут быть представлены в настоящем описании как M₁-M₂, где M₁ и M₂, каждый независимо, представляет собой металлический элемент.

"Редкоземельный оксид" относится к оксиду элемента из 3 группы, лантанидов или актинидов. Редкоземельные оксиды включают смешанный оксид, содержащий редкоземельный элемент. Примеры редкоземельных оксидов включают, но не ограничиваясь ими, La₂O₃, Nd₂O₃, Yb₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Ln_{1-4-x}Ln_{2-x}O₆, La_{4-x}Ln_{1-x}O₆, La_{4-x}Nd_xO₆, где Ln₁ и Ln₂, каждый независимо представляет собой лантанидный элемент, где Ln₁ и Ln₂ не являются одинаковыми, и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La₃NdO₆, LaNd₃O₆, La_{1,5}Nd_{2,5}O₆, La_{2,5}Nd_{1,5}O₆, La_{3,2}Nd_{0,8}O₆, La_{3,5}Nd_{0,5}O₆, La_{3,8}Nd_{0,2}O₆, Y-La, Zr-La, Pr-La и Ce-La.

Катализаторы

1. Молекулярная композиция катализаторов.

Как указано выше, в настоящем описании описаны катализаторы, которые можно использовать в различных каталитических реакциях. В некоторых вариантах осуществления катализаторы представляют собой сыпучие катализаторы (т.е. не являются нанопроволокой или другими наноструктурированными катализаторами). В некоторых вариантах осуществления катализаторы содержат один или более металлических элементов, например, катализаторы могут быть монометаллическими, биметаллическими, триметаллическими и т.п. (т.е. содержат один, два, три и т.д. металлических элементов). В некоторых вариантах осуществления металлические элементы присутствуют в катализаторах в элементарной форме, тогда как в других вариантах осуществления металлические элементы присутствуют в окисленной форме. В других вариантах осуществления металлические элементы присутствуют в катализаторах в форме соединения, содержащего металлический элемент. Металлический элемент или соединение, содержащее

металлический элемент, может быть в форме оксидов (например, смешанных оксидов), гидроксидов, карбонатов, оксигидроксидов, оксикарбонатов, солей, гидратов и т.п. Металлический элемент или соединение, содержащее металлический элемент, также может быть в форме любого числа различных полиморфов или кристаллических структур.

В других вариантах осуществления катализаторы могут содержать один или более элементов из 2 группы и один или более элементов из 7 группы, которые могут быть в форме оксида. Например, катализатор может содержать магний и марганец. Магний и марганец могут быть в окисленной форме, например в форме смешанного оксида металла.

Катализаторы, содержащие смешанные оксиды Mn и Mg, хорошо подходят для включения легирующих добавок, поскольку атомы магния можно легко замещать другими атомами до тех пор, пока их размер сравним с магнием. Таким образом, можно создавать семейство "легированных" соединений Mg_6MnO_8 с композицией $M_{(x)}Mg_{(6-x)}MnO_8$, где каждый M независимо представляет собой легирующую добавку, как определено в настоящем описании, и x равен 0-6. Состояние окисления Mn можно настраивать посредством выбора различных количеств (т.е. различных значений x) M с различными состояниями окисления, например $Li_{(x)}Mg_{(6-x)}MnO_8$ будет содержать смесь Mn(IV) и Mn(V) с $x < 1$ и смесь, которая может включать Mn(V), Mn(VI), Mn(VII) с $x > 1$. Максимальное значение x зависит от способности конкретного атома M быть включенным в кристаллическую структуру Mg_6MnO_8 и, следовательно, варьирует в зависимости от M. Полагают, что способность настраивать состояние окисления марганца, как описано выше, может оказывать полезный эффект на каталитическую активность (например, избирательность, выход, преобразование и т.д.) описываемых катализаторов в различных реакциях, включая реакцию ОСМ. Соответственно в некоторых вариантах осуществления настоящее изобретение предоставляет смешанный оксид марганца и магния, который легирован литием и бором. В дополнительных вариантах осуществления катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

К удивлению, обнаружено, что добавление дополнительных легирующих добавок к описанному выше катализатору повышает каталитическую активность катализатора в ОСМ и других реакциях. Например, катализатор, содержащий смешанный оксид марганца и магния, который дополнительно содержит литий и бор и по меньшей мере один легирующий элемент любой из групп 1-13, представляет собой эффективный катализатор для использования в реакции ОСМ. В некоторых конкретных примерах по меньшей мере один легирующий элемент взят из групп 4, 9, 12 или 13 и в дополнительных вариантах осуществления катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже. В некоторых примерах легирующим элементом является родий. В других примерах легирующим элементом является кобальт. В других вариантах осуществления легирующим элементом является цирконий, тогда как в других вариантах осуществления легирующим элементом является цинк. Другие варианты осуществления включают легирующий элемент галлий или легирующий элемент натрий.

Кроме того, авторы обнаружили, что дополнительное легирование катализатора из смешанного оксида марганца/магния может дополнительно повышать каталитическую активность катализатора. Например, несмотря на то, что сам натрий не является способствующей легирующей добавкой, обнаружено, что добавление натрия, вместе с легирующей добавкой (кобальт или галлий) в указанный выше катализатор ведет к эффективному катализатору ОСМ. Таким образом, в одном из вариантов осуществления, приведенного выше, настоящее изобретение обеспечивает смешанный оксид марганца и магния, который дополнительно содержит литий, бор, кобальт и натрий в качестве легирующих добавок. В других примерах катализатор содержит смешанный оксид марганца и магния, который дополнительно содержит литий, бор, галлий и натрий в качестве легирующих добавок.

Включение еще дополнительных легирующих добавок в отмеченные выше катализаторы может повышать их активность. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор содержит смешанный оксид марганца и магния и дополнительно содержит легирующие добавки литий и бор, и по меньшей мере один легирующий элемент из групп 4, 9, 12, 13 или их комбинаций, и дополнительно содержит по меньшей мере один дополнительный легирующий элемент из 2 группы. Например, катализатор, содержащий смешанный оксид марганца и магния, который дополнительно содержит литий, бор, кобальт и натрий, дополнительно можно легировать бериллием, барием, алюминием, гафнием или их комбинациями. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют бериллием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют барием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют алюминием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют гафнием.

Аналогичным образом катализатор, содержащий смешанный оксид марганца и магния, который дополнительно содержит литий, бор, галлий и натрий, дополнительно можно легировать бериллием, ба-

рием, алюминием, гафнием или их комбинациями. В других вариантах осуществления приведенного выше катализатора, смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют бериллием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют барием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют алюминием. В других вариантах осуществления смешанный оксид марганца и магния дополнительно легируют гафнием.

Смешанные оксиды, содержащие марганец, вольфрам и натрий (Na/Mn/W/O), представляют собой перспективный катализатор ОСМ. Система Na/Mn/W/O является привлекательной благодаря ее высокой избирательности к C₂ и выходу. К сожалению, хорошая каталитическая активность достижима только при температурах более чем 800°C, и, несмотря на то, что точная активная часть катализатора все еще является предметом споров, полагают, что натрий играет важную роль в каталитическом цикле. Кроме того, площадь поверхности катализатора Na/Mn/W/O является относительно небольшой, <2 м²/г. Однако авторы обнаружили, что добавление определенных легирующих добавок в систему катализатора Na/Mn/W/O может повышать ее каталитическую активность. Кроме того, определенные носители катализаторов, как описано ниже, с использованием или без легирующих добавок, могут повышать каталитическую активность катализатора Na/Mn/W/O, например, в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления катализатор Na/Mn/W/O имеет избирательность к C₂ более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

Легирующие элементы, у которых найдена способность повышать каталитическую активность катализатора Na/Mn/W/O, включают элементы из групп 2, 16 или их комбинаций. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления катализатор Na/Mn/W/O легируют по меньшей мере одним легирующим элементом из 2, 16 группы или их комбинаций. Например, некоторые варианты осуществления содержат бериллий, барий, алюминий, гафний или их комбинации в качестве легирующих добавок. В других вариантах осуществления легирующим элементом является бериллий. В некоторых других вариантах осуществления легирующим элементом является барий. В других вариантах осуществления легирующим элементом является алюминий, тогда как в других вариантах осуществления легирующим элементом является гафний. Также обнаружено, что катализатор Na/Mn/W/O (легированный или нелегированный) выигрывает от различных носителей катализаторов, включая такие, как описано ниже. Например, в некоторых вариантах осуществления носителем катализатора является SiO₂. В других вариантах осуществления носителем катализатора является SiO₂, ZrO₂, HfO₂, InO₂ или их комбинации.

Катализаторы, содержащие редкоземельные оксиды (т.е. лантаниды, актиниды и 3 группа), легированные различными элементами, также являются эффективными катализаторами в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления редкоземельный оксид представляет собой редкоземельный смешанный оксид (т.е. оксид двух или более редкоземельных элементов). Редкоземельный оксид может содержать любой редкоземельный элемент, и в определенных вариантах осуществления редкоземельным элементом является La, Nd, Eu, Sm, Yb, Gd или Y. В некоторых вариантах осуществления редкоземельным элементом является La. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Nd. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Eu. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Sm. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Yb. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Gd. В других вариантах осуществления редкоземельным элементом является Y.

В определенных вариантах осуществления катализаторов, содержащих редкоземельные оксиды, катализатор дополнительно может содержать легирующую добавку, выбранную из щелочноземельных (2 группа) элементов. Например, в некоторых вариантах осуществления легирующую добавку выбирают из Be, Mg, Ca, Sr и Ba. В других вариантах осуществления легирующей добавкой является Be. В других вариантах осуществления легирующей добавкой является Ca. В других вариантах осуществления легирующей добавкой является Sr. В других вариантах осуществления легирующей добавкой является Ba.

В некоторых конкретных вариантах осуществления редкоземельный оксид представляет собой смешанный редкоземельный оксид, такой как La₃NdO₆, LaNd₃O₆, La_{1,5}Nd_{2,5}O₆, La_{2,5}Nd_{1,5}O₆, La_{3,2}Nd_{0,8}O₆, La_{3,5}Nd_{0,5}O₆, La_{3,8}Nd_{0,2}O₆ или их комбинации, и т.п.

Степень эффективности конкретной легирующей добавки представляет собой функцию используемых редкоземельных элементов и концентрации легирующей добавки. В дополнение к щелочноземельным элементам, дополнительные варианты осуществления катализаторов из редкоземельных оксидов включают варианты осуществления, где катализаторы содержат щелочные элементы в качестве легирующих добавок, которые дополнительно способствуют избирательности каталитической активности легированного материала в ОСМ. В других, приведенных выше вариантах осуществления катализаторы содержат как щелочной элемент, так и щелочноземельный элемент в качестве легирующей добавки.

В других дополнительных вариантах осуществления катализатор содержит редкоземельный оксид (например, редкоземельные смешанные оксиды), и по меньшей мере одну легирующую добавку выбирают из групп 1-16, лантанидов актинидов или их комбинаций. В определенных вариантах осуществле-

[illegible]

надий. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой хром. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой марганец. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой иридий. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой мышьяк. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой литий. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой тербий. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой эрбий. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой теллур. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой молибден.

В некоторых вариантах осуществления катализатор содержит редкоземельный оксид и комбинацию по меньшей мере двух различных легирующих элементов. Например, в некоторых вариантах осуществления два различных легирующих элемента выбраны из Na, Mg, Ca, Sr, Ga, Sc, Y, Zr, In, Nd, Eu, Sm, Ce, Gd, Hf, Ho, Tm, W, La, K, Dy, In, Cs, S, Zn, Rb, Ba, Yb, Ni, Lu, Ta, P, Pt, Bi, Sn, Nb, Sb, Ge, Ag, Au, Pb, Re, Fe, Al, Ti, Pr, Co, Rh, Ti, V, Cr, Mn, Ir, As, Li, Tb, Er, Te и Mo. В других вариантах осуществления комбинация по меньшей мере двух легирующих элементов представляет собой Eu/Na, Sr/Na, Mg/Na, Sr/W, K/La, K/Na, Li/Cs, Li/Na, Zn/K, Li/K, Rb/Hf, Ca/Cs, Hf/Bi, Sr/Sn, Sr/W, Sr/Nb, Zr/W, Y/W, Na/W, Bi/W, Bi/Cs, Bi/Ca, Bi/Sn, Bi/Sb, Ge/Hf, Hf/Sm, Sb/Ag, Sb/Bi, Sb/Au, Sb/Sm, Sb/Sr, Sb/W, Sb/Hf, Sb/Yb, Sb/Sn, Yb/Au, Yb/Ta, Yb/W, Yb/Sr, Yb/Pb, Yb/W, Yb/Ag, Au/Sr, W/Ge, Ta/Hf, W/Au, Ca/W, Au/Re, Sm/Li, La/K, Zn/Cs, Zr/Cs, Ca/Ce, Li/Sr, Cs/Zn, Dy/K, La/Mg, In/Sr, Sr/Cs, Ga/Cs, Lu/Fe, Sr/Tm, La/Dy, Mg/K, Zr/K, Li/Cs, Sm/Cs, In/K, Lu/Tl, Pr/Zn, Lu/Nb, Na/Pt, Na/Ce, Ba/Ta, Cu/Sn, Ag/Au, Al/Bi, Al/Mo, Al/Nb, Au/Pt, Ga/Bi, Mg/W, Pb/Au, Sn/Mg, Zn/Bi, Gd/Ho, Zr/Bi, Ho/Sr, Ca/Sr, Sr/Pb или Sr/Hf.

В других вариантах осуществления комбинация по меньшей мере двух различных легирующих элементов представляет собой La/Nd, La/Sm, La/Ce, La/Sr, Eu/Na, Eu/Gd, Ca/Na, Eu/Sm, Eu/Sr, Mg/Sr, Ce/Mg, Gd/Sm, Sr/W, Sr/Ta, Au/Re, Au/Pb, Bi/Hf, Sr/Sn, Mg/N, Ca/S, Rb/S, Sr/Nd, Eu/Y, Mg/Nd, Sr/Na, Nd/Mg, La/Mg, Yb/S, Mg/Na, Sr/W, K/La, K/Na, Li/Cs, Li/Na, Zn/K, Li/K, Rb/Hf, Ca/Cs, Hf/Bi, Sr/Sn, Sr/W, Sr/Nb, Zr/W, Y/W, Na/W, Bi/W, Bi/Cs, Bi/Ca, Bi/Sn, Bi/Sb, Ge/Hf, Hf/Sm, Sb/Ag, Sb/Bi, Sb/Au, Sb/Sm, Sb/Sr, Sb/W, Sb/Hf, Sb/Yb, Sb/Sn, Yb/Au, Yb/Ta, Yb/W, Yb/Sr, Yb/Pb, Yb/W, Yb/Ag, Au/Sr, W/Ge, Ta/Hf, W/Au, Ca/W, Au/Re, Sm/Li, La/K, Zn/Cs, Zr/Cs, Ca/Ce, Li/Sr, Cs/Zn, Dy/K, La/Mg, In/Sr, Sr/Cs, Ga/Cs, Lu/Fe, Sr/Tm, La/Dy, Mg/K, Zr/K, Li/Cs, Sm/Cs, In/K, Lu/Tl, Pr/Zn, Lu/Nb, Na/Pt, Na/Ce, Ba/Ta, Cu/Sn, Ag/Au, Al/Bi, Al/Mo, Al/Nb, Au/Pt, Ga/Bi, Mg/W, Pb/Au, Sn/Mg, Zn/Bi, Gd/Ho, Zr/Bi, Ho/Sr, Ca/Sr, Sr/Pb или Sr/Hf.

В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой La/Nd. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой La/Sm. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой La/Ce. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой La/Sr. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Eu/Na. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Eu/Gd. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Ca/Na. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Eu/Sm. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Eu/Sr. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Mg/Sr. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Ce/Mg. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Gd/Sm. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Sr/W. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Sr/Ta. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Au/Re. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Au/Pb. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Bi/Hf. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Sr/Sn. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Mg/N. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Ca/S. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Rb/S. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Sr/Nd. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Eu/Y. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Mg/Nd. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Sr/Na. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Nd/Mg. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой La/Mg. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Yb/S. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой Mg/Na. В других вариантах осуществления комбинация двух легирующих элементов представляет собой

[illegible]

В некоторых других вариантах осуществления оксид редкоземельного элемента содержит комбинацию по меньшей мере трех различных легирующих элементов. В определенных примерах три различных легирующих элемента выбирают из Na, Mg, Ca, Sr, Ga, Sc, Y, Zr, In, Nd, Eu, Sm, Ce, Gd, Hf, Ho, Tm, W, La, K, Dy, In, Cs, S, Zn, Rb, Ba, Yb, Ni, Lu, Ta, P, Pt, Bi, Sn, Nb, Sb, Ge, Ag, Au, Pb, Re, Fe, Al, Ti, Pr, Co, Rh, Ti, V, Cr, Mn, Ir, As, Li, Tb, Er, Te и Mo. В определенных других вариантах осуществления комбинация по меньшей мере трех различных легирующих элементов представляет собой Mg/La/K, Na/Dy/K, Na/La/Dy, Na/La/Eu, Na/La/K, K/La/S, Li/Cs/La, Li/Sr/Cs, Li/Ga/Cs, Li/Na/Sr, Li/Sm/Cs, Cs/K/La, Sr/Cs/La, Sr/Ho/Tm, La/Nd/S, Li/Rb/Ca, Rb/Sr/Lu, Na/Eu/Hf, Dy/Rb/Gd, Na/Pt/Bi, Ca/Mg/Na, Na/K/Mg, Na/Li/Cs, La/Dy/K, Sm/Li/Sr, Li/Rb/Ga, Li/Cs/Tm, Li/K/La, Ce/Zr/La, Ca/Al/La, Sr/Zn/La, Cs/La/Na, La/Sr, Rb/Sr/La, Na/Sr/Lu, Sr/Eu/Dy, La/Dy/Gd, Gd/Li/K, Rb/K/Lu, Na/Ce/Co, Ba/Rh/Ta, Na/Al/Bi, Cs/Eu/S, Sm/Tm/Yb, Hf/Zr/Ta, Na/Ca/Lu, Gd/Ho/Sr, Ca/Sr/W, Na/Zr/Eu/Tm, Sr/W/Li, Ca/Sr/W или Mg/Nd/Fe. В других вариантах осуществления комбинация по меньшей мере трех различных легирующих элементов представляет собой Nd/Sr/CaO, La/Nd/Sr, La/Bi/Sr, Mg/Nd/Fe, Mg/La/K, Na/Dy/K, Na/La/Dy, Na/La/Eu, Na/La/K, K/La/S, Li/Cs/La, Li/Sr/Cs, Li/Ga/Cs, Li/Na/Sr, Li/Sm/Cs, Cs/K/La, Sr/Cs/La, Sr/Ho/Tm, La/Nd/S, Li/Rb/Ca, Rb/Sr/Lu, Na/Eu/Hf, Dy/Rb/Gd, Na/Pt/Bi, Ca/Mg/Na, Na/K/Mg, Na/Li/Cs, La/Dy/K, Sm/Li/Sr, Li/Rb/Ga, Li/Cs/Tm, Li/K/La, Ce/Zr/La, Ca/Al/La, Sr/Zn/La, Cs/La/Na, La/Sr, Rb/Sr/La, Na/Sr/Lu, Sr/Eu/Dy, La/Dy/Gd, Gd/Li/K, Rb/K/Lu, Na/Ce/Co, Ba/Rh/Ta, Na/Al/Bi, Cs/Eu/S, Sm/Tm/Yb, Hf/Zr/Ta, Na/Ca/Lu, Gd/Ho/Sr, Ca/Sr/W, Na/Zr/Eu/Tm, Sr/W/Li или Ca/Sr/W.

[illegible]

- 16 -

- 17 -

представляет собой La/Bi/Ce/Nd/Sr.

В некоторых вариантах осуществления оксид редкоземельного элемента представляет собой смешанный оксид.

В других вариантах осуществления оксид редкоземельного элемента содержит оксид лантана, оксид неодимия, оксид иттербия, оксид европия, оксид самария, оксид иттрия, оксид церия или оксид празеодимия.

В других вариантах осуществления оксид редкоземельного элемента содержит $\text{Ln}_{1.4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, где Ln1 и Ln2, каждый независимо, представляет собой лантанидный элемент, где Ln1 и Ln2 не являются одинаковыми и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4. Например, в некоторых вариантах осуществления редкоземельный оксид содержит $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, где x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4. В других дополнительных вариантах осуществления редкоземельный оксид содержит La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$ или их комбинации.

В других вариантах осуществления оксид редкоземельного элемента содержит смешанный оксид. Например, в некоторых вариантах осуществления смешанный оксид содержит Y-La, Zr-La, Pr-La, Ce-La или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления катализатор из редкоземельного оксида имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В других вариантах осуществления катализаторы содержат La_2O_3 или $\text{LaO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, легированный Na, Mg, Ca, Sr, Ga, Sc, Y, Zr, In, Nd, Eu, Sm, Ce, Gd или их комбинациями. В других дополнительных вариантах осуществления катализаторы La_2O_3 или $\text{LaO}_y(\text{OH})_x$ легируют двойными комбинациями легирующих добавок Eu/Na, Eu/Gd, Ca/Na, Eu/Sm, Eu/Sr, Mg/Sr, Ce/Mg, Gd/Sm, Mg/Na, Mg/Y, Ga/Sr или Nd/Mg.

В других вариантах осуществления катализаторы содержат Nd_2O_3 или $\text{NdO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, легированное Sr, Ca, Rb, Li, Na или их комбинациями. В определенных других вариантах осуществления катализаторы Nd_2O_3 или $\text{NdO}_y(\text{OH})_x$ легируют двойными комбинациями легирующих добавок Ca/Sr или Rb/Sr.

В других примерах легированных катализаторов катализаторы содержат Yb_2O_3 или $\text{YbO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, легированные Sr, Ca, Ba, Nd или их комбинациями. В определенных других вариантах осуществления катализаторы OCM Yb_2O_3 или $\text{YbO}_y(\text{OH})_x$ легируют двойной комбинацией Sr/Nd.

В других примерах легированных катализаторов катализаторы содержат Eu_2O_3 или $\text{EuO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, легированные Sr, Ba, Sm или их комбинациями, или двойной комбинацией легирующих добавок Sr/Na.

Примеры легирующих добавок для катализаторов Sm_2O_3 или $\text{SmO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, включают Sr, и примеры легирующих добавок для катализаторов Y_2O_3 или $\text{YO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, содержат Ga, La, Nd или их комбинации. В определенных других вариантах осуществления катализаторы Y_2O_3 или $\text{YO}_y(\text{OH})_x$ содержат двойную комбинацию легирующих добавок Sr/Nd, Eu/Y или Mg/Nd, или тройную комбинацию легирующих добавок Mg/Nd/Fe.

Катализаторы из редкоземельных смешанных оксидов, которые без легирования имеют низкую избирательность к OCM, можно значительно улучшить посредством легирования для снижения их активности при горении. В частности, катализаторы, содержащие CeO_2 и Pr_2O_3 , склонны иметь сильную общую окисляющую активность для метана, однако легирование дополнительными редкоземельными элементами может значительно сдерживать активность при горении и повышать общую полезность катализатора. Примеры легирующих добавок, которые повышают избирательность катализаторов, например катализаторов Pr_2O_3 или $\text{PrO}_y(\text{OH})_x$, где x и y, каждый независимо, представляет собой целое число от 1 до 10, содержат двойные легирующие добавки Nd/Mg, La/Mg или Yb/Sr.

В других вариантах осуществления редкоземельного оксида редкоземельный элемент может быть в форме оксигалогенида металла, оксинитрата металла или фосфата металла.

В других вариантах осуществления настоящее изобретение обеспечивает катализатор, содержащий смешанный оксид марганца и вольфрам, где катализатор дополнительно содержит легирующую добавку натрия и по меньшей мере один легирующий элемент из групп 2, 4-6, 8-15, лантанидов или их комбинаций. Катализатор может иметь избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В дополнительных вариантах осуществления, приведенного выше, по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой Fe, Co, Ce, Cu, Ni, Sr, Ga, Zr, Pb, Zn, Cr, Pt, Al, Nb, La, Ba, Bi, Sn, In, Ru, P или их комбинации. В этом отношении предусмотрены все двойные и тройные комбинации приведенных выше легирующих добавок. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять

собой Fe. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Co. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ce. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Cu. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ni. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Sr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ga. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Zr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Pb. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Zn. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Cr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Pt. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Al. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Nb. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой La. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ba. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Bi. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Sn. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой In. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ru. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой P.

Авторы также обнаружили, что смешанные оксиды лантанидов и вольфрама представляют собой эффективные катализаторы, например в реакции ОСМ. Соответственно в одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, содержащий смешанный оксид лантанида и вольфрама, где катализатор дополнительно содержит легирующую добавку натрия и по меньшей мере один легирующий элемент из групп 2, 4-15, лантанидов или их комбинаций. В дополнительных вариантах осуществления катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В других вариантах осуществления, приведенного выше, лантанид представляет собой Ce, Pr, Nd, La, Eu, Sm или Y. В других вариантах осуществления по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Sr, Ga, Zr, Pb, Zn, Cr, Pt, Al, Nb, La, Ba, Bi, Sn, In, Ru, P или их комбинации. Также обеспечены двойные и тройные комбинации приведенных выше легирующих добавок. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Fe. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Co. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Mn. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Cu. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ni. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Sr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ga. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Zr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Pb. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Zn. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Cr. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Pt. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Al. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Nb. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой La. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ba. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Bi. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Sn. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой In. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой Ru. По меньшей мере один легирующий элемент может представлять собой P.

В дополнение к указанным выше композициям авторы настоящего изобретения установили, что определенные редкоземельные композиции можно использовать в качестве катализаторов во многих реакциях, например в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления эти лантанидные композиции содержат La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , $Ln_{1-x}Ln_xO_6$, $La_{4-x}Ln_xO_6$, $La_{4-x}Nd_xO_6$, где Ln_1 и Ln_2 , каждый независимо, представляет собой лантанидный элемент, где Ln_1 и Ln_2 не являются одинаковыми, и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La_3NdO_6 , $LaNd_3O_6$, $La_{1,5}Nd_{2,5}O_6$, $La_{2,5}Nd_{1,5}O_6$, $La_{3,2}Nd_{0,8}O_6$, $La_{3,5}Nd_{0,5}O_6$, $La_{3,8}Nd_{0,2}O_6$ или их комбинации. Определенные смешанные оксиды лантанидов, таких как Y-La, Zr-La, Pr-La или Ce-La, также можно использовать в качестве катализаторов в реакции ОСМ. Кроме того, авторы обнаружили, что определенные легирующие комбинации, когда их комбинируют с указанными выше лантанидными композициями, способствуют повышению каталитической активности катализаторов в определенных каталитических реакциях, например ОСМ. Легирующие добавки могут присутствовать на различных уровнях (например, мас./мас. или ат./ат.), и катализаторы можно получать любым числом способов. Различные аспекты указанных выше лантанидных катализаторов предоставлены в следующих параграфах и в табл. 1-4.

Как указано выше, обнаружено, что определенные комбинации легирующих добавок можно использовать в комбинации с определенными катализаторами. В одном из вариантов осуществления катализатор содержит редкоземельный оксид и две или более легирующих добавок, где легирующие добавки выбирают из Eu/Na, Sr/Na, Na/Zr/Eu/Ca, Mg/Na, Sr/Sm/Ho/Tm, Mg/La/K, Na/K/Mg/Tm, Na/Dy/K, Na/La/Dy, Na/La/Eu, Na/La/Eu/In, Na/La/K, Na/La/Li/Cs, K/La, K/La/S, K/Na, Li/Cs, Li/Cs/La, Li/Cs/La/Tm,

Li/Cs/Sr/Tm, Li/Sr/Cs, Li/Sr/Zn/K, Li/Ga/Cs, Li/K/Sr/La, Li/Na, Li/Na/Rb/Ga, Li/Na/Sr, Li/Na/Sr/La, Li/Sm/Cs, Ba/Sm/Yb/S, Ba/Tm/K/La, Ba/Tm/Zn/K, Cs/K/La, Cs/La/Tm/Na, Cs/Li/K/La, Sm/Li/Sr/Cs, Sr/Cs/La, Sr/Tm/Li/Cs, Zn/K, Zr/Cs/K/La, Rb/Ca/In/Ni, Sr/Ho/Tm, La/Nd/S, Li/Rb/Ca, Li/K, Tm/Lu/Ta/P, Rb/Ca/Dy/P, Mg/La/Yb/Zn, Rb/Sr/Lu, Na/Sr/Lu/Nb, Na/Eu/Hf, Dy/Rb/Gd, Na/Pt/Bi, Rb/Hf, Ca/Cs, Ca/Mg/Na, Hf/Bi, Sr/Sn, Sr/W, Sr/Nb, Zr/W, Y/W, Na/W, Bi/W, Bi/Cs, Bi/Ca, Bi/Sn, Bi/Sb, Ge/Hf, Hf/Sm, Sb/Ag, Sb/Bi, Sb/Au, Sb/Sm, Sb/Sr, Sb/W, Sb/Hf, Sb/Yb, Sb/Sn, Yb/Au, Yb/Ta, Yb/W, Yb/Sr, Yb/Pb, Yb/W, Yb/Ag, Au/Sr, W/Ge, Ta/Hf, W/Au, Ca/W, Au/Re, Sm/Li, La/K, Zn/Cs, Na/K/Mg, Zr/Cs, Ca/Ce, Na/Li/Cs, Li/Sr, Cs/Zn, La/Dy/K, Dy/K, La/Mg, Na/Nd/In/K, In/Sr, Sr/Cs, Rb/Ga/Tm/Cs, Ga/Cs, K/La/Zr/Ag, Lu/Fe, Sr/Tm, La/Dy, Sm/Li/Sr, Mg/K, Li/Rb/Ga, Li/Cs/Tm, Zr/K, Li/Cs, Li/K/La, Ce/Zr/La, Ca/Al/La, Sr/Zn/La, Sr/Cs/Zn, Sm/Cs, In/K, Ho/Cs/Li/La, Cs/La/Na, La/Sr, K/La/Zr/Ag, Lu/Tl, Pr/Zn, Rb/Sr/La, Na/Sr/Eu/Ca, K/Cs/Sr/La, Na/Sr/Lu, Sr/Eu/Dy, Lu/Nb, La/Dy/Gd, Na/Mg/Tl/P, Na/Pt, Gd/Li/K, Rb/K/Lu, Sr/La/Dy/S, Na/Ce/Co, Na/Ce, Na/Ga/Gd/Al, Ba/Rh/Ta, Ba/Ta, Na/Al/Bi, Cs/Eu/S, Sm/Tm/Yb/Fe, Sm/Tm/Yb, Hf/Zr/Ta, Rb/Gd/Li/K, Gd/Ho/Al/P, Na/Ca/Lu, Cu/Sn, Ag/Au, Al/Bi, Al/Mo, Al/Nb, Au/Pt, Ga/Bi, Mg/W, Pb/Au, Sn/Mg, Zn/Bi, Gd/Ho, Zr/Bi, Ho/Sr, Gd/Ho/Sr, Ca/Sr, Ca/Sr/W, Na/Zr/Eu/Tm, Sr/Ho/Tm/Na, Sr/Pb, Sr/W/Li, Ca/Sr/W и Sr/Hf.

В других вариантах осуществления приведенного выше редкоземельного оксида легирующую добавку выбирают из Cs/Eu/S, Sm/Tm/Yb/Fe, Sm/Tm/Yb, Hf/Zr/Ta, Rb/Gd/Li/K, Gd/Ho/Al/P, Na/Ca/Lu, Cu/Sn, Ag/Au, Al/Bi, Al/Mo, Al/Nb, Au/Pt, Ga/Bi, Mg/W, Pb/Au, Sn/Mg, Zn/Bi, Gd/Ho, Zr/Bi, Ho/Sr, Gd/Ho/Sr, Ca/Sr, Ca/Sr/W, Na/Zr/Eu/Tm, Sr/Ho/Tm/Na, Sr/Pb, Ca, Sr/W/Li, Ca/Sr/W, Sr/Hf, Eu/Na, Sr/Na, Na/Zr/Eu/Ca, Mg/Na, Sr/Sm/Ho/Tm, Sr/W, Mg/La/K, Na/K/Mg/Tm, Na/Dy/K, Na/La/Dy, Na/La/Eu, Na/La/Eu/In, Na/La/K, Na/La/Li/Cs, K/La, K/La/S, K/Na, Li/Cs, Li/Cs/La, Li/Cs/La/Tm, Li/Cs/Sr/Tm, Li/Sr/Cs, Li/Sr/Zn/K, Li/Ga/Cs, Li/K/Sr/La, Li/Na, Li/Na/Rb/Ga и Li/Na/Sr.

В других вариантах осуществления редкоземельного оксида легирующую добавку выбирают из Li/Na/Sr/La, Li/Sm/Cs, Ba/Sm/Yb/S, Ba/Tm/K/La, Ba/Tm/Zn/K, Cs/K/La, Cs/La/Tm/Na, Cs/Li/K/La, Sm/Li/Sr/Cs, Sr/Cs/La, Sr/Tm/Li/Cs, Zn/K, Zr/Cs/K/La, Rb/Ca/In/Ni, Sr/Ho/Tm, La/Nd/S, Li/Rb/Ca, Li/K, Tm/Lu/Ta/P, Rb/Ca/Dy/P, Mg/La/Yb/Zn, Rb/Sr/Lu, Na/Sr/Lu/Nb, Na/Eu/Hf, Dy/Rb/Gd, Na/Pt/Bi, Rb/Hf, Ga/Cs, K/La/Zr/Ag, Lu/Fe, Sr/Tm, La/Dy, Sm/Li/Sr, Mg/K, Li/Rb/Ga, Li/Cs/Tm, Zr/K, Li/Cs, Li/K/La, Ce/Zr/La, Ca/Al/La, Sr/Zn/La, Sr/Cs/Zn, Sm/Cs, In/K, Ho/Cs/Li/La, Cs/La/Na, La/Sr, K/La/Zr/Ag, Lu/Tl, Pr/Zn, Rb/Sr/La, Na/Sr/Eu/Ca, K/Cs/Sr/La, Na/Sr/Lu, Sr/Eu/Dy, Lu/Nb, La/Dy/Gd, Na/Mg/Tl/P, Na/Pt, Gd/Li/K, Rb/K/Lu, Sr/La/Dy/S, Na/Ce/Co, Na/Ce, Na/Ga/Gd/Al, Ba/Rh/Ta, Ba/Ta, Na/Al/Bi, Cs/Eu/S, Sm/Tm/Yb/Fe, Sm/Tm/Yb, Hf/Zr/Ta, Rb/Gd/Li/K, Gd/Ho/Al/P и Na/Ca/Lu.

В других вариантах осуществления приведенного выше редкоземельного оксида легирующую добавку выбирают из Ta/Hf, W/Au, Ca/W, Au/Re, Sm/Li, La/K, Zn/Cs, Na/K/Mg, Zr/Cs, Ca/Ce, Na/Li/Cs, Li/Sr, Cs/Zn, La/Dy/K, Dy/K, La/Mg, Na/Nd/In/K, In/Sr, Sr/Cs, Rb/Ga/Tm/Cs, Ga/Cs, K/La/Zr/Ag, Lu/Fe, Sr/Tm, La/Dy, Sm/Li/Sr, Mg/K, Li/Rb/Ga, Li/Cs/Tm, Zr/K, Li/Cs, Li/K/La, Ce/Zr/La, Ca/Al/La, Sr/Zn/La, Sr/Cs/Zn, Sm/Cs, In/K, Ho/Cs/Li/La, Cs/La/Na, La/Sr, K/La/Zr/Ag, Lu/Tl, Pr/Zn, Rb/Sr/La, Na/Sr/Eu/Ca, K/Cs/Sr/La, Na/Sr/Lu, Sr/Eu/Dy, Lu/Nb, La/Dy/Gd, Na/Mg/Tl/P, Na/Pt, Gd/Li/K, Li/Sr/Cs, Li/Sr/Zn/K, Li/Ga/Cs, Li/K/Sr/La, Li/Na, Li/Na/Rb/Ga, Li/Na/Sr, Li/Na/Sr/La, Li/Sm/Cs, Ba/Sm/Yb/S, Ba/Tm/K/La, Ba/Tm/Zn/K, Cs/K/La, Cs/La/Tm/Na, Cs/Li/K/La, Sm/Li/Sr/Cs, Sr/Cs/La, Sr/Tm/Li/Cs, Zn/K, Zr/Cs/K/La, Rb/Ca/In/Ni, Sr/Ho/Tm, La/Nd/S, Li/Rb/Ca, Li/K, Tm/Lu/Ta/P, Rb/Ca/Dy/P, Mg/La/Yb/Zn, Rb/Sr/Lu, Na/Sr/Lu/Nb, Na/Eu/Hf, Dy/Rb/Gd, Na/Pt/Bi, Rb/Hf, Ca/Cs, Ca/Mg/Na, Hf/Bi, Sr/Sn, Sr/W, Sr/Nb, Zr/W, Y/W, Na/W, Bi/W, Bi/Cs, Bi/Ca, Bi/Sn, Bi/Sb, Ge/Hf, Hf/Sm, Sb/Ag, Sb/Bi, Sb/Au, Sb/Sm, Sb/Sr, Sb/W, Sb/Hf, Sb/Yb, Sb/Sn, Yb/Au, Yb/Ta, Yb/W, Yb/Sr, Yb/Pb, Yb/W, Yb/Ag, Au/Sr и W/Ge.

В различных вариантах осуществления приведенных выше редкоземельных оксидов катализаторы содержат La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , $\text{Ln}_{1.4-x}\text{Ln}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, где Ln_1 и Ln_2 , каждый независимо, представляет собой лантанидный элемент, где Ln_1 и Ln_2 не являются одинаковыми, и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$, Y-La, Zr-La, Pr-La или Ce-La или их комбинации. В различных других вариантах осуществления катализатор из редкоземельного оксида имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор из редкоземельного оксида используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В других вариантах осуществления катализаторы содержат La_2O_3 , Yb_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Ln}_{1.4-x}\text{Ln}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, где Ln_1 и Ln_2 , каждый независимо, представляет собой лантанидный элемент, где Ln_1 и Ln_2 не являются одинаковыми и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$, Y-La, Zr-La, Pr-La или Ce-La, легированные Sr/Ta, например, в некоторых вариантах осуществления катализаторы содержат Sr/Ta/ La_2O_3 , Sr/Ta/ Yb_2O_3 , Sr/Ta/ Nd_2O_3 , Sr/Ta/ Eu_2O_3 , Sr/Ta/ Sm_2O_3 , Sr/Ta/ $\text{Ln}_{1.4-x}\text{Ln}_{2-x}\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, Sr/Ta/ La_3NdO_6 , Sr/Ta/ LaNd_3O_6 , Sr/Ta/ $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$, Sr/Ta/ $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$, Sr/Ta/Y-La, Sr/Ta/Zr-La, Sr/Ta/Pr-La или Sr/Ta/Ce-La, или их комбинации. В других вариантах осуществления катализаторы содержат $\text{Ln}_{1.4-x}\text{Ln}_{2-x}\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, где Ln_1 и Ln_2 , каждый независимо, представляет собой

лантанидный элемент, где Ln1 и Ln2 не являются одинаковыми, и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Y-La, Zr-La, Pr-La или Ce-La, легированные Na, Sr, Ca, Yb, Cs, Sb или их комбинациями, например, катализаторы могут содержать $\text{Na/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Sr/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Ca/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Yb/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Cs/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Sb/Ln}_{1-4-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Na/La}_3\text{NdO}_6$, $\text{Sr/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Ca/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Yb/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Cs/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Sb/La}_{4-x}\text{Ln}_1\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Sr/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Ca/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Yb/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Cs/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Sb/La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, $\text{Na/La}_3\text{NdO}_6$, $\text{Na/LaNd}_3\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, $\text{Na/La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Na/Y-La, Na/Zr-La, Na/Pr-La, Na/Ce-La, Sr/ La_3NdO_6 , Sr/ LaNd_3O_6 , Sr/ $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, Sr/ $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, Sr/ $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, Sr/ $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, Sr/ $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Sr/Y-La, Sr/Zr-La, Sr/Pr-La, Sr/Ce-La, Ca/ La_3NdO_6 , Ca/ LaNd_3O_6 , Ca/ $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, Ca/ $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, Ca/ $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, Ca/ $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, Ca/ $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Ca/Y-La, Ca/Zr-La, Ca/Pr-La, Ca/Ce-La, Yb/ La_3NdO_6 , Yb/ LaNd_3O_6 , Yb/ $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, Yb/ $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, Yb/ $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, Yb/ $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, Yb/ $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Yb/Y-La, Yb/Zr-La, Yb/Pr-La, Yb/Ce-La, Cs/ La_3NdO_6 , Cs/ LaNd_3O_6 , Cs/ $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, Cs/ $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, Cs/ $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, Cs/ $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, Cs/ $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Cs/Y-La, Cs/Zr-La, Cs/Pr-La, Cs/Ce-La, Sb/ La_3NdO_6 , Sb/ LaNd_3O_6 , Sb/ $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, Sb/ $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, Sb/ $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, Sb/ $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, Sb/ $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Sb/Y-La, Sb/Zr-La, Sb/Pr-La, Sb/Ce-La или их комбинации.

В других вариантах осуществления катализаторы содержат смешанный оксид, выбранный из смешанного оксида Y-La, легированного Na (Y находится в диапазоне от 5 до 20% La ат./ат.); смешанный оксид Zr-La, легированный Na (Zr находится в диапазоне от 1 до 5% La ат./ат.); смешанный оксид Pr-La, легированный элементом 1 группы (Pr находится в диапазоне от 2 до 6% La ат./ат.); и смешанный оксид Ce-La, легированный элементом 1 группы (Ce находится в диапазоне от 5 до 20% La ат./ат.). Как используют в настоящем описании, обозначение "M1-M2", где M1 и M2, каждый независимо, представляет собой металлы, относится к смешанному оксиду металла, содержащему два металла. M1 и M2 могут быть представлены в равных или различных количествах (ат./ат.).

В других вариантах осуществления катализаторы содержат смешанный оксид редкоземельного элемента и элемента 13 группы, где катализатор дополнительно содержит один или более элементов 2 группы. В определенных вариантах осуществления, приведенного выше, элемент 13 группы представляет собой B, Al, Ga или In. В других вариантах осуществления элемент 2 группы представляет собой Ca или Sr. В других вариантах осуществления редкоземельный элемент представляет собой La, Y, Nd, Yb, Sm, Pr, Ce или Eu.

Конкретные примеры приведенного выше включают, но, не ограничиваясь ими, CaLnBO_x , CaLnAlO_x , CaLnGaO_x , CaLnInO_x , CaLnAlSrO_x и CaLnAlSrO_x , где Ln представляет собой лантанид или иттрий, и x представляет собой такое число, что все заряды уравновешены. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор содержит CaLaBO_4 , CaLaAlO_4 , CaLaGaO_4 , CaLaInO_4 , CaLaAlSrO_5 , CaLaAlSrO_5 , CaNdBO_4 , CaNdAlO_4 , CaNdGaO_4 , CaNdInO_4 , CaNdAlSrO_4 , CaNdAlSrO_4 , CaYbBO_4 , CaYbAlO_4 , CaYbGaO_4 , CaYbInO_4 , CaYbAlSrO_5 , CaYbAlSrO_5 , CaEuBO_4 , CaEuAlO_4 , CaEuGaO_4 , CaEuInO_4 , CaEuAlSrO_5 , CaEuAlSrO_5 , CaSmBO_4 , CaSmAlO_4 , CaSmGaO_4 , CaSmInO_4 , CaSmAlSrO_5 , CaSmAlSrO_5 , CaY-BO_4 , CaYAlO_4 , CaYGaO_4 , CaYInO_4 , CaYAlSrO_5 , CaYAlSrO_5 , CaCeBO_4 , CaCeAlO_4 , CaCeGaO_4 , CaCeInO_4 , CaCeAlSrO_5 , CaCeAlSrO_5 , CaPrBO_4 , CaPrAlO_4 , CaPrGaO_4 , CaPrInO_4 , CaPrAlSrO_5 или CaPrAlSrO_5 .

Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что оксиды лантанидов, легированные щелочными металлами и/или щелочноземельными металлами и по меньшей мере одной другой легирующей добавкой, выбранной из 3-16 групп, обладают желаемыми каталитическими свойствами, и их можно использовать в различных каталитических реакциях, таких как OCM. Соответственно в одном из вариантов осуществления катализаторы содержат оксид лантанида, легированный щелочным металлом, щелочноземельным металлом или их комбинациями, и по меньшей мере одну другую легирующую добавку из групп 3-16. В некоторых вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку щелочной металл и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку щелочноземельный металл и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, приведенного выше, катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку литий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку натрий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку калий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку рубидий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку цезий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп.

В других вариантах осуществления, приведенного выше, катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку бериллий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-

16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку магний и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку кальций и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку стронций и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп. В других вариантах осуществления катализатор содержит оксид лантанида, легирующую добавку барий и по меньшей мере одну другую легирующую добавку, выбранную из 3-16 групп.

В некоторых вариантах осуществления приведенных выше катализаторов из оксидов лантанидов катализаторы содержат La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_2\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, $\text{La}_{4-x}\text{Nd}_x\text{O}_6$, где Ln1 и Ln2, каждый независимо, представляет собой лантанидный элемент, где Ln1 и Ln2 не являются одинаковыми и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4, La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$, Y-La, Zr-La, Pr-La или Ce-La, или их комбинации. В различных других вариантах осуществления катализатор из оксида лантанида имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор из оксида лантанида используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В различных вариантах осуществления любого из указанных выше катализаторов катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже, 700°C или ниже, 650°C или ниже или даже 600°C или ниже.

В других вариантах осуществления любого из указанных выше катализаторов катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50%, более чем 55%, более чем 60%, более чем 65%, более чем 70% или даже более чем 75% и преобразование метана более чем 20%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже.

В других вариантах осуществления любого из указанных выше катализаторов катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20%, более чем 25%, более чем 30%, более чем 35%, более чем 40%, более чем 45% или даже более чем 50%, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже. В некоторых вариантах осуществления, приведенного выше, преобразование метана и избирательность к C_2 вычисляют, основываясь на одном прохождении (т.е. процент преобразованного метана или избирательность к C_2 после одного прохождения через катализатор или каталитический слой и т.д.).

Оксиды металлов, описанные в настоящем описании, могут находиться в форме оксидов, оксигидроксидов, гидроксидов, оксикарбонатов или их комбинаций после воздействия влаги, диоксида углерода, прохождения неполного кальцинирования или их комбинации.

Приведенные выше легированные катализаторы содержат 1, 2, 3, 4 или более легирующих элементов. В этом отношении каждая легирующая добавка может присутствовать в катализаторах (например, любом из катализаторов, описанных выше и/или раскрытых в табл. 1-4) в количестве вплоть до 75% по массе катализатора. Например, в одном из вариантов осуществления концентрация первого легирующего элемента находится в диапазоне от 0,01 до 1% мас./мас., 1-5% мас./мас., 5-10% мас./мас., 10-20% мас./мас., 20-30% мас./мас., 30-40% мас./мас. или 40-50% мас./мас., например, приблизительно 1% мас./мас., приблизительно 2% мас./мас., приблизительно 3% мас./мас., приблизительно 4% мас./мас., приблизительно 5% мас./мас., приблизительно 6% мас./мас., приблизительно 7% мас./мас., приблизительно 8% мас./мас., приблизительно 9% мас./мас., приблизительно 10% мас./мас., приблизительно 11% мас./мас., приблизительно 12% мас./мас., приблизительно 13% мас./мас., приблизительно 14% мас./мас., приблизительно 15% мас./мас., приблизительно 16% мас./мас., приблизительно 17% мас./мас., приблизительно 18% мас./мас., приблизительно 19% мас./мас. или приблизительно 20% мас./мас.

В других вариантах осуществления концентрация второго легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% мас./мас., 1-5% мас./мас., 5-10% мас./мас., 10-20% мас./мас., 20-30% мас./мас., 30-40% мас./мас. или 40-50% мас./мас., например, приблизительно 1% мас./мас., приблизительно 2% мас./мас., приблизительно 3% мас./мас., приблизительно 4% мас./мас., приблизительно 5% мас./мас., приблизительно 6% мас./мас., приблизительно 7% мас./мас., приблизительно 8% мас./мас., приблизительно 9% мас./мас., приблизительно 10% мас./мас., приблизительно 11% мас./мас., приблизительно 12% мас./мас., приблизительно 13% мас./мас., приблизительно 14% мас./мас., приблизительно 15% мас./мас., приблизительно 16% мас./мас., приблизительно 17% мас./мас., приблизительно 18% мас./мас., приблизительно 19% мас./мас. или приблизительно 20% мас./мас.

В других вариантах осуществления концентрация третьего легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% мас./мас., 1-5% мас./мас., 5-10% мас./мас., 10-20% мас./мас., 20-30% мас./мас., 30-40% мас./мас. или 40-50% мас./мас., например, приблизительно 1% мас./мас., приблизительно 2% мас./мас., приблизительно 3% мас./мас., приблизительно 4% мас./мас., приблизительно

5% мас./мас., приблизительно 6% мас./мас., приблизительно 7% мас./мас., приблизительно 8% мас./мас., приблизительно 9% мас./мас., приблизительно 10% мас./мас., приблизительно 11% мас./мас., приблизительно 12% мас./мас., приблизительно 13% мас./мас., приблизительно 14% мас./мас., приблизительно 15% мас./мас., приблизительно 16% мас./мас., приблизительно 17% мас./мас., приблизительно 18% мас./мас., приблизительно 19% мас./мас. или приблизительно 20% мас./мас.

В других вариантах осуществления концентрация четвертого легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% мас./мас., 1-5% мас./мас., 5-10% мас./мас., 10-20% мас./мас., 20-30% мас./мас., 30-40% мас./мас. или 40-50% мас./мас., например, приблизительно 1% мас./мас., приблизительно 2% мас./мас., приблизительно 3% мас./мас., приблизительно 4% мас./мас., приблизительно 5% мас./мас., приблизительно 6% мас./мас., приблизительно 7% мас./мас., приблизительно 8% мас./мас., приблизительно 9% мас./мас., приблизительно 10% мас./мас., приблизительно 11% мас./мас., приблизительно 12% мас./мас., приблизительно 13% мас./мас., приблизительно 14% мас./мас., приблизительно 15% мас./мас., приблизительно 16% мас./мас., приблизительно 17% мас./мас., приблизительно 18% мас./мас., приблизительно 19% мас./мас. или приблизительно 20% мас./мас.

В других вариантах осуществления концентрацию легирующей добавки измеряют в единицах атомных процентов (ат./ат.). В некоторых из этих вариантов осуществления каждая легирующая добавка может присутствовать в катализаторах (например, в любом из катализаторов, описанных выше и/или раскрытых в табл. 1-4) в количестве вплоть до 75% ат./ат. Например, в одном из вариантов осуществления концентрация первого легирующего элемента находится в диапазоне от 0,01 до 1% ат./ат., 1-5% ат./ат., 5-10% ат./ат., 10-20% ат./ат., 20-30% ат./ат., 30-40% ат./ат. или 40-50% ат./ат., например, приблизительно 1% ат./ат., приблизительно 2% ат./ат., приблизительно 3% ат./ат., приблизительно 4% ат./ат., приблизительно 5% ат./ат., приблизительно 6% ат./ат., приблизительно 7% ат./ат., приблизительно 8% ат./ат., приблизительно 9% ат./ат., приблизительно 10% ат./ат., приблизительно 11% ат./ат., приблизительно 12% ат./ат., приблизительно 13% ат./ат., приблизительно 14% ат./ат., приблизительно 15% ат./ат., приблизительно 16% ат./ат., приблизительно 17% ат./ат., приблизительно 18% ат./ат., приблизительно 19% ат./ат. или приблизительно 20% ат./ат.

В других вариантах осуществления концентрация второго легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% ат./ат., 1-5% ат./ат., 5-10% ат./ат., 10-20% мас./мас., 20-30% ат./ат., 30-40% ат./ат. или 40-50% ат./ат., например, приблизительно 1% ат./ат., приблизительно 2% ат./ат., приблизительно 3% ат./ат., приблизительно 4% ат./ат., приблизительно 5% ат./ат., приблизительно 6% ат./ат., приблизительно 7% ат./ат., приблизительно 8% ат./ат., приблизительно 9% ат./ат., приблизительно 10% ат./ат., приблизительно 11% ат./ат., приблизительно 12% ат./ат., приблизительно 13% ат./ат., приблизительно 14% ат./ат., приблизительно 15% ат./ат., приблизительно 16% ат./ат., приблизительно 17% ат./ат., приблизительно 18% ат./ат., приблизительно 19% ат./ат. или приблизительно 20% ат./ат.

В других вариантах осуществления концентрация третьего легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% ат./ат., 1-5% ат./ат., 5-10% ат./ат., 10-20% мас./мас., 20-30% ат./ат., 30-40% ат./ат. или 40-50% ат./ат., например, приблизительно 1% ат./ат., приблизительно 2% ат./ат., приблизительно 3% ат./ат., приблизительно 4% ат./ат., приблизительно 5% ат./ат., приблизительно 6% ат./ат., приблизительно 7% ат./ат., приблизительно 8% ат./ат., приблизительно 9% ат./ат., приблизительно 10% ат./ат., приблизительно 11% ат./ат., приблизительно 12% ат./ат., приблизительно 13% ат./ат., приблизительно 14% ат./ат., приблизительно 15% ат./ат., приблизительно 16% ат./ат., приблизительно 17% ат./ат., приблизительно 18% ат./ат., приблизительно 19% ат./ат. или приблизительно 20% ат./ат.

В других вариантах осуществления концентрация четвертого легирующего элемента (когда присутствует) находится в диапазоне от 0,01 до 1% ат./ат., 1-5% ат./ат., 5-10% ат./ат., 10-20% мас./мас., 20-30% ат./ат., 30-40% ат./ат. или 40-50% ат./ат., например, приблизительно 1% ат./ат., приблизительно 2% ат./ат., приблизительно 3% ат./ат., приблизительно 4% ат./ат., приблизительно 5% ат./ат., приблизительно 6% ат./ат., приблизительно 7% ат./ат., приблизительно 8% ат./ат., приблизительно 9% ат./ат., приблизительно 10% ат./ат., приблизительно 11% ат./ат., приблизительно 12% ат./ат., приблизительно 13% ат./ат., приблизительно 14% ат./ат., приблизительно 15% ат./ат., приблизительно 16% ат./ат., приблизительно 17% ат./ат., приблизительно 18% ат./ат., приблизительно 19% ат./ат. или приблизительно 20% ат./ат.

Соответственно любой из легированных катализаторов, описанных выше или в табл. 1-4, может содержать любые приведенные выше легирующие концентрации.

Кроме того, различные каталитические характеристики указанных выше легированных катализаторов можно варьировать или "настраивать", основываясь на способе, используемом для их получения. Такие способы описаны более подробно в настоящем описании, а также в данной области известны другие способы. Кроме того, указанные выше легирующие добавки могут быть включены или до, или после (или в их комбинации) необязательной стадии кальцинирования, как описано в настоящем описании.

Ниже в табл. 1-4 представлены примеры легированных катализаторов в соответствии с различными конкретными вариантами осуществления. Легирующие добавки представлены в вертикальных колонках, и основной катализатор в горизонтальных рядах. Получаемые легированные катализаторы представлены в пересекающихся ячейках.

Таблица 1. Катализаторы (Кат.), легированные конкретными легирующими добавками (Лег.)

Лег./Кат.	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	La ₃ NdO ₆
Eu/Na	Eu/Na/ La ₂ O ₃	Eu/Na/ Nd ₂ O ₃	Eu/Na/ Yb ₂ O ₃	Eu/Na/ Eu ₂ O ₃	Eu/Na/ Sm ₂ O ₃	Eu/Na/ La ₃ NdO ₆
Sr/Na	Sr/Na/ La ₂ O ₃	Sr/Na/ Nd ₂ O ₃	Sr/Na/ Yb ₂ O ₃	Sr/Na/ Eu ₂ O ₃	Sr/Na/ Sm ₂ O ₃	Sr/Na/ La ₃ NdO ₆
Na/Zr/Eu/Ca	Na/Zr/Eu/Ca/ La ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ Nd ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ Yb ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ Eu ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ Sm ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ La ₃ NdO ₆
Mg/Na	Mg/Na/ La ₂ O ₃	Mg/Na/ Nd ₂ O ₃	Mg/Na/ Yb ₂ O ₃	Mg/Na/ Eu ₂ O ₃	Mg/Na/ Sm ₂ O ₃	Mg/Na/ La ₃ NdO ₆
Sr/Sm/Ho/Tm	Sr/Sm/Ho/Tm/ La ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ Nd ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ Yb ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ Eu ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ Sm ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ La ₃ NdO ₆
Sr/W	Sr/W/ La ₂ O ₃	Sr/W/ Nd ₂ O ₃	Sr/W/ Yb ₂ O ₃	Sr/W/ Eu ₂ O ₃	Sr/W/ Sm ₂ O ₃	Sr/W/ La ₃ NdO ₆
Mg/La/K	Mg/La/K/ La ₂ O ₃	Mg/La/K/ Nd ₂ O ₃	Mg/La/K/ Yb ₂ O ₃	Mg/La/K/ Eu ₂ O ₃	Mg/La/K/ Sm ₂ O ₃	Mg/La/K/ La ₃ NdO ₆
Na/K/Mg/Tm	Na/K/Mg/Tm/ La ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ Nd ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ Yb ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ Eu ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ Sm ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ La ₃ NdO ₆
Na/Dy/K	Na/Dy/K/ La ₂ O ₃	Na/Dy/K/ Nd ₂ O ₃	Na/Dy/K/ Yb ₂ O ₃	Na/Dy/K/ Eu ₂ O ₃	Na/Dy/K/ Sm ₂ O ₃	Na/Dy/K/ La ₃ NdO ₆
Na/La/Dy	Na/La/Dy/ La ₂ O ₃	Na/La/Dy/ Nd ₂ O ₃	Na/La/Dy/ Yb ₂ O ₃	Na/La/Dy/ Eu ₂ O ₃	Na/La/Dy/ Sm ₂ O ₃	Na/La/Dy/ La ₃ NdO ₆
Na/La/Eu	Na/La/Eu/ La ₂ O ₃	Na/La/Eu/ Nd ₂ O ₃	Na/La/Eu/ Yb ₂ O ₃	Na/La/Eu/ Eu ₂ O ₃	Na/La/Eu/ Sm ₂ O ₃	Na/La/Eu/ La ₃ NdO ₆
Na/La/Eu/In	Na/La/Eu/In/ La ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ Nd ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ Yb ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ Eu ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ Sm ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ La ₃ NdO ₆
Na/La/K	Na/La/K/ La ₂ O ₃	Na/La/K/ Nd ₂ O ₃	Na/La/K/ Yb ₂ O ₃	Na/La/K/ Eu ₂ O ₃	Na/La/K/ Sm ₂ O ₃	Na/La/K/ La ₃ NdO ₆
Na/La/Li/Cs	Na/La/Li/Cs/ La ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ Nd ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ Yb ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ Eu ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ Sm ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ La ₃ NdO ₆
K/La	K/La/ La ₂ O ₃	K/La/ Nd ₂ O ₃	K/La/ Yb ₂ O ₃	K/La/ Eu ₂ O ₃	K/La/ Sm ₂ O ₃	K/La/ La ₃ NdO ₆
K/La/S	K/La/S/ La ₂ O ₃	K/La/S/ Nd ₂ O ₃	K/La/S/ Yb ₂ O ₃	K/La/S/ Eu ₂ O ₃	K/La/S/ Sm ₂ O ₃	K/La/S/ La ₃ NdO ₆
K/Na	K/Na/ La ₂ O ₃	K/Na/ Nd ₂ O ₃	K/Na/ Yb ₂ O ₃	K/Na/ Eu ₂ O ₃	K/Na/ Sm ₂ O ₃	K/Na/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs	Li/Cs/ La ₂ O ₃	Li/Cs/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs/La	Li/Cs/La/ La ₂ O ₃	Li/Cs/La/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/La/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/La/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/La/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/La/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs/La/Tm	Li/Cs/La/Tm/ La ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs/Sr/Tm	Li/Cs/Sr/Tm/ La ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ La ₃ NdO ₆

Li/Sr/Cs	Li/Sr/Cs/ La ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ Nd ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ Yb ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ Eu ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ Sm ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ La ₃ NdO ₆
Li/Sr/Zn/K	Li/Sr/Zn/K/ La ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ Nd ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ Yb ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ Eu ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ Sm ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ La ₃ NdO ₆
Li/Ga/Cs	Li/Ga/Cs/ La ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ Nd ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ Yb ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ Eu ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ Sm ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ La ₃ NdO ₆
Li/K/Sr/La	Li/K/Sr/La/ La ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ Nd ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ Yb ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ Eu ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ Sm ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ La ₃ NdO ₆
Li/Na	Li/Na/ La ₂ O ₃	Li/Na/ Nd ₂ O ₃	Li/Na/ Yb ₂ O ₃	Li/Na/ Eu ₂ O ₃	Li/Na/ Sm ₂ O ₃	Li/Na/ La ₃ NdO ₆
Li/Na/Rb/Ga	Li/Na/Rb/Ga/ La ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ Nd ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ Yb ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ Eu ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ Sm ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ La ₃ NdO ₆
Li/Na/Sr	Li/Na/Sr/ La ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ Nd ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ Yb ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ Eu ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ Sm ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ La ₃ NdO ₆
Li/Na/Sr/La	Li/Na/Sr/La/ La ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ Nd ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ Yb ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ Eu ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ Sm ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ La ₃ NdO ₆
Li/Sm/Cs	Li/Sm/Cs/ La ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ Nd ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ Yb ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ Eu ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ Sm ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ La ₃ NdO ₆
Ba/Sm/Yb/S	Ba/Sm/Yb/S/ La ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ Nd ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ Yb ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ Eu ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ Sm ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ La ₃ NdO ₆
Ba/Tm/K/La	Ba/Tm/K/La/ La ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ Nd ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ Yb ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ Eu ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ Sm ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ La ₃ NdO ₆
Ba/Tm/Zn/K	Ba/Tm/Zn/K/ La ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ Nd ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ Yb ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ Eu ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ Sm ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ La ₃ NdO ₆
Cs/K/La	Cs/K/La/ La ₂ O ₃	Cs/K/La/ Nd ₂ O ₃	Cs/K/La/ Yb ₂ O ₃	Cs/K/La/ Eu ₂ O ₃	Cs/K/La/ Sm ₂ O ₃	Cs/K/La/ La ₃ NdO ₆
Cs/La/Tm/Na	Cs/La/Tm/Na/ La ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ Nd ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ Yb ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ Eu ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ Sm ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ La ₃ NdO ₆
Cs/Li/K/La	Cs/Li/K/La/ La ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ Nd ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ Yb ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ Eu ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ Sm ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ La ₃ NdO ₆
Sm/Li/Sr/Cs	Sm/Li/Sr/Cs/ La ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ Nd ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ Yb ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ Eu ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ Sm ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ La ₃ NdO ₆
Sr/Cs/La	Sr/Cs/La/ La ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ Nd ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ Yb ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ Eu ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ Sm ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ La ₃ NdO ₆
Sr/Tm/Li/Cs	Sr/Tm/Li/Cs/ La ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ Nd ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ Yb ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ Eu ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ Sm ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ La ₃ NdO ₆
Zn/K	Zn/K/ La ₂ O ₃	Zn/K/ Nd ₂ O ₃	Zn/K/ Yb ₂ O ₃	Zn/K/ Eu ₂ O ₃	Zn/K/ Sm ₂ O ₃	Zn/K/ La ₃ NdO ₆
Zr/Cs/K/La	Zr/Cs/K/La/ La ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ Nd ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ Yb ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ Eu ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ Sm ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ La ₃ NdO ₆
Rb/Ca/In/Ni	Rb/Ca/In/Ni/ La ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ Nd ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ Yb ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ Eu ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ Sm ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ La ₃ NdO ₆
Sr/Ho/Tm	Sr/Ho/Tm/ La ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ Nd ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ Yb ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ Eu ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ Sm ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ La ₃ NdO ₆

La/Nd/S	La/Nd/S/ La ₂ O ₃	La/Nd/S/ Nd ₂ O ₃	La/Nd/S/ Yb ₂ O ₃	La/Nd/S/ Eu ₂ O ₃	La/Nd/S/ Sm ₂ O ₃	La/Nd/S/ La ₃ NdO ₆
Li/Rb/Ca	Li/Rb/Ca/ La ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ Nd ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ Yb ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ Eu ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ Sm ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ La ₃ NdO ₆
Li/K	Li/K/ La ₂ O ₃	Li/K/ Nd ₂ O ₃	Li/K/ Yb ₂ O ₃	Li/K/ Eu ₂ O ₃	Li/K/ Sm ₂ O ₃	Li/K/ La ₃ NdO ₆
Tm/Lu/Ta/P	Tm/Lu/Ta/P/ La ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ Nd ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ Yb ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ Eu ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ Sm ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ La ₃ NdO ₆
Rb/Ca/Dy/P	Rb/Ca/Dy/P/ La ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ Nd ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ Yb ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ Eu ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ Sm ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ La ₃ NdO ₆
Mg/La/Yb/Zn	Mg/La/Yb/Zn/ La ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ Nd ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ Yb ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ Eu ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ Sm ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ La ₃ NdO ₆
Rb/Sr/Lu	Rb/Sr/Lu/ La ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ Nd ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ Yb ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ Eu ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ Sm ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ La ₃ NdO ₆
Na/Sr/Lu/Nb	Na/Sr/Lu/Nb/ La ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ Nd ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ Yb ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ Eu ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ Sm ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ La ₃ NdO ₆
Na/Eu/Hf	Na/Eu/Hf/ La ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ Nd ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ Yb ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ Eu ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ Sm ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ La ₃ NdO ₆
Dy/Rb/Gd	Dy/Rb/Gd/ La ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ Nd ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ Yb ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ Eu ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ Sm ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ La ₃ NdO ₆
Na/Pt/Bi	Na/Pt/Bi/ La ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ Nd ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ Yb ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ Eu ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ Sm ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ La ₃ NdO ₆
Rb/Hf	Rb/Hf/ La ₂ O ₃	Rb/Hf/ Nd ₂ O ₃	Rb/Hf/ Yb ₂ O ₃	Rb/Hf/ Eu ₂ O ₃	Rb/Hf/ Sm ₂ O ₃	Rb/Hf/ La ₃ NdO ₆
Ca/Cs	Ca/Cs/ La ₂ O ₃	Ca/Cs/ Nd ₂ O ₃	Ca/Cs/ Yb ₂ O ₃	Ca/Cs/ Eu ₂ O ₃	Ca/Cs/ Sm ₂ O ₃	Ca/Cs/ La ₃ NdO ₆
Ca/Mg/Na	Ca/Mg/Na/ La ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ Nd ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ Yb ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ Eu ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ Sm ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ La ₃ NdO ₆
Hf/Bi	Hf/Bi/ La ₂ O ₃	Hf/Bi/ Nd ₂ O ₃	Hf/Bi/ Yb ₂ O ₃	Hf/Bi/ Eu ₂ O ₃	Hf/Bi/ Sm ₂ O ₃	Hf/Bi/ La ₃ NdO ₆
Sr/Sn	Sr/Sn/ La ₂ O ₃	Sr/Sn/ Nd ₂ O ₃	Sr/Sn/ Yb ₂ O ₃	Sr/Sn/ Eu ₂ O ₃	Sr/Sn/ Sm ₂ O ₃	Sr/Sn/ La ₃ NdO ₆
Sr/W	Sr/W/ La ₂ O ₃	Sr/W/ Nd ₂ O ₃	Sr/W/ Yb ₂ O ₃	Sr/W/ Eu ₂ O ₃	Sr/W/ Sm ₂ O ₃	Sr/W/ La ₃ NdO ₆
Sr/Nb	Sr/Nb/ La ₂ O ₃	Sr/Nb/ Nd ₂ O ₃	Sr/Nb/ Yb ₂ O ₃	Sr/Nb/ Eu ₂ O ₃	Sr/Nb/ Sm ₂ O ₃	Sr/Nb/ La ₃ NdO ₆
Zr/W	Zr/W/ La ₂ O ₃	Zr/W/ Nd ₂ O ₃	Zr/W/ Yb ₂ O ₃	Zr/W/ Eu ₂ O ₃	Zr/W/ Sm ₂ O ₃	Zr/W/ La ₃ NdO ₆
Y/W	Y/W/ La ₂ O ₃	Y/W/ Nd ₂ O ₃	Y/W/ Yb ₂ O ₃	Y/W/ Eu ₂ O ₃	Y/W/ Sm ₂ O ₃	Y/W/ La ₃ NdO ₆
Na/W	Na/W/ La ₂ O ₃	Na/W/ Nd ₂ O ₃	Na/W/ Yb ₂ O ₃	Na/W/ Eu ₂ O ₃	Na/W/ Sm ₂ O ₃	Na/W/ La ₃ NdO ₆
Bi/W	Bi/W/ La ₂ O ₃	Bi/W/ Nd ₂ O ₃	Bi/W/ Yb ₂ O ₃	Bi/W/ Eu ₂ O ₃	Bi/W/ Sm ₂ O ₃	Bi/W/ La ₃ NdO ₆

Bi/Cs	Bi/Cs/ La ₂ O ₃	Bi/Cs/ Nd ₂ O ₃	Bi/Cs/ Yb ₂ O ₃	Bi/Cs/ Eu ₂ O ₃	Bi/Cs/ Sm ₂ O ₃	Bi/Cs/ La ₃ NdO ₆
Bi/Ca	Bi/Ca/ La ₂ O ₃	Bi/Ca/ Nd ₂ O ₃	Bi/Ca/ Yb ₂ O ₃	Bi/Ca/ Eu ₂ O ₃	Bi/Ca/ Sm ₂ O ₃	Bi/Ca/ La ₃ NdO ₆
Bi/Sn	Bi/Sn/ La ₂ O ₃	Bi/Sn/ Nd ₂ O ₃	Bi/Sn/ Yb ₂ O ₃	Bi/Sn/ Eu ₂ O ₃	Bi/Sn/ Sm ₂ O ₃	Bi/Sn/ La ₃ NdO ₆
Bi/Sb	Bi/Sb/ La ₂ O ₃	Bi/Sb/ Nd ₂ O ₃	Bi/Sb/ Yb ₂ O ₃	Bi/Sb/ Eu ₂ O ₃	Bi/Sb/ Sm ₂ O ₃	Bi/Sb/ La ₃ NdO ₆
Ge/Hf	Ge/Hf/ La ₂ O ₃	Ge/Hf/ Nd ₂ O ₃	Ge/Hf/ Yb ₂ O ₃	Ge/Hf/ Eu ₂ O ₃	Ge/Hf/ Sm ₂ O ₃	Ge/Hf/ La ₃ NdO ₆
Hf/Sm	Hf/Sm/ La ₂ O ₃	Hf/Sm/ Nd ₂ O ₃	Hf/Sm/ Yb ₂ O ₃	Hf/Sm/ Eu ₂ O ₃	Hf/Sm/ Sm ₂ O ₃	Hf/Sm/ La ₃ NdO ₆
Sb/Ag	Sb/Ag/ La ₂ O ₃	Sb/Ag/ Nd ₂ O ₃	Sb/Ag/ Yb ₂ O ₃	Sb/Ag/ Eu ₂ O ₃	Sb/Ag/ Sm ₂ O ₃	Sb/Ag/ La ₃ NdO ₆
Sb/Bi	Sb/Bi/ La ₂ O ₃	Sb/Bi/ Nd ₂ O ₃	Sb/Bi/ Yb ₂ O ₃	Sb/Bi/ Eu ₂ O ₃	Sb/Bi/ Sm ₂ O ₃	Sb/Bi/ La ₃ NdO ₆
Sb/Au	Sb/Au/ La ₂ O ₃	Sb/Au/ Nd ₂ O ₃	Sb/Au/ Yb ₂ O ₃	Sb/Au/ Eu ₂ O ₃	Sb/Au/ Sm ₂ O ₃	Sb/Au/ La ₃ NdO ₆
Sb/Sm	Sb/Sm/ La ₂ O ₃	Sb/Sm/ Nd ₂ O ₃	Sb/Sm/ Yb ₂ O ₃	Sb/Sm/ Eu ₂ O ₃	Sb/Sm/ Sm ₂ O ₃	Sb/Sm/ La ₃ NdO ₆
Sb/Sr	Sb/Sr/ La ₂ O ₃	Sb/Sr/ Nd ₂ O ₃	Sb/Sr/ Yb ₂ O ₃	Sb/Sr/ Eu ₂ O ₃	Sb/Sr/ Sm ₂ O ₃	Sb/Sr/ La ₃ NdO ₆
Sb/W	Sb/W/ La ₂ O ₃	Sb/W/ Nd ₂ O ₃	Sb/W/ Yb ₂ O ₃	Sb/W/ Eu ₂ O ₃	Sb/W/ Sm ₂ O ₃	Sb/W/ La ₃ NdO ₆
Sb/Hf	Sb/Hf/ La ₂ O ₃	Sb/Hf/ Nd ₂ O ₃	Sb/Hf/ Yb ₂ O ₃	Sb/Hf/ Eu ₂ O ₃	Sb/Hf/ Sm ₂ O ₃	Sb/Hf/ La ₃ NdO ₆
Sb/Yb	Sb/Yb/ La ₂ O ₃	Sb/Yb/ Nd ₂ O ₃	Sb/Yb/ Yb ₂ O ₃	Sb/Yb/ Eu ₂ O ₃	Sb/Yb/ Sm ₂ O ₃	Sb/Yb/ La ₃ NdO ₆
Sb/Sn	Sb/Sn/ La ₂ O ₃	Sb/Sn/ Nd ₂ O ₃	Sb/Sn/ Yb ₂ O ₃	Sb/Sn/ Eu ₂ O ₃	Sb/Sn/ Sm ₂ O ₃	Sb/Sn/ La ₃ NdO ₆
Yb/Au	Yb/Au/ La ₂ O ₃	Yb/Au/ Nd ₂ O ₃	Yb/Au/ Yb ₂ O ₃	Yb/Au/ Eu ₂ O ₃	Yb/Au/ Sm ₂ O ₃	Yb/Au/ La ₃ NdO ₆
Yb/Ta	Yb/Ta/ La ₂ O ₃	Yb/Ta/ Nd ₂ O ₃	Yb/Ta/ Yb ₂ O ₃	Yb/Ta/ Eu ₂ O ₃	Yb/Ta/ Sm ₂ O ₃	Yb/Ta/ La ₃ NdO ₆
Yb/W	Yb/W/ La ₂ O ₃	Yb/W/ Nd ₂ O ₃	Yb/W/ Yb ₂ O ₃	Yb/W/ Eu ₂ O ₃	Yb/W/ Sm ₂ O ₃	Yb/W/ La ₃ NdO ₆
Yb/Sr	Yb/Sr/ La ₂ O ₃	Yb/Sr/ Nd ₂ O ₃	Yb/Sr/ Yb ₂ O ₃	Yb/Sr/ Eu ₂ O ₃	Yb/Sr/ Sm ₂ O ₃	Yb/Sr/ La ₃ NdO ₆
Yb/Pb	Yb/Pb/ La ₂ O ₃	Yb/Pb/ Nd ₂ O ₃	Yb/Pb/ Yb ₂ O ₃	Yb/Pb/ Eu ₂ O ₃	Yb/Pb/ Sm ₂ O ₃	Yb/Pb/ La ₃ NdO ₆
Yb/Ag	Yb/Ag/ La ₂ O ₃	Yb/Ag/ Nd ₂ O ₃	Yb/Ag/ Yb ₂ O ₃	Yb/Ag/ Eu ₂ O ₃	Yb/Ag/ Sm ₂ O ₃	Yb/Ag/ La ₃ NdO ₆
Au/Sr	Au/Sr/ La ₂ O ₃	Au/Sr/ Nd ₂ O ₃	Au/Sr/ Yb ₂ O ₃	Au/Sr/ Eu ₂ O ₃	Au/Sr/ Sm ₂ O ₃	Au/Sr/ La ₃ NdO ₆

W/Ge	W/Ge/ La ₂ O ₃	W/Ge/ Nd ₂ O ₃	W/Ge/ Yb ₂ O ₃	W/Ge/ Eu ₂ O ₃	W/Ge/ Sm ₂ O ₃	W/Ge/ La ₃ NdO ₆
Ta/Sr	Ta/Sr/ La ₂ O ₃	Ta/Sr/ Nd ₂ O ₃	Ta/Sr/ Yb ₂ O ₃	Ta/Sr/ Eu ₂ O ₃	Ta/Sr/ Sm ₂ O ₃	Ta/Sr/ La ₃ NdO ₆
Ta/Hf	Ta/Hf/ La ₂ O ₃	Ta/Hf/ Nd ₂ O ₃	Ta/Hf/ Yb ₂ O ₃	Ta/Hf/ Eu ₂ O ₃	Ta/Hf/ Sm ₂ O ₃	Ta/Hf/ La ₃ NdO ₆
W/Au	W/Au/ La ₂ O ₃	W/Au/ Nd ₂ O ₃	W/Au/ Yb ₂ O ₃	W/Au/ Eu ₂ O ₃	W/Au/ Sm ₂ O ₃	W/Au/ La ₃ NdO ₆
Ca/W	Ca/W/ La ₂ O ₃	Ca/W/ Nd ₂ O ₃	Ca/W/ Yb ₂ O ₃	Ca/W/ Eu ₂ O ₃	Ca/W/ Sm ₂ O ₃	Ca/W/ La ₃ NdO ₆
Au/Re	Au/Re/ La ₂ O ₃	Au/Re/ Nd ₂ O ₃	Au/Re/ Yb ₂ O ₃	Au/Re/ Eu ₂ O ₃	Au/Re/ Sm ₂ O ₃	Au/Re/ La ₃ NdO ₆
Sm/Li	Sm/Li/ La ₂ O ₃	Sm/Li/ Nd ₂ O ₃	Sm/Li/ Yb ₂ O ₃	Sm/Li/ Eu ₂ O ₃	Sm/Li/ Sm ₂ O ₃	Sm/Li/ La ₃ NdO ₆
La/K	La/K/ La ₂ O ₃	La/K/ Nd ₂ O ₃	La/K/ Yb ₂ O ₃	La/K/ Eu ₂ O ₃	La/K/ Sm ₂ O ₃	La/K/ La ₃ NdO ₆
Zn/Cs	Zn/Cs/ La ₂ O ₃	Zn/Cs/ Nd ₂ O ₃	Zn/Cs/ Yb ₂ O ₃	Zn/Cs/ Eu ₂ O ₃	Zn/Cs/ Sm ₂ O ₃	Zn/Cs/ La ₃ NdO ₆
Na/K/Mg	Na/K/Mg/ La ₂ O ₃	Na/K/Mg/ Nd ₂ O ₃	Na/K/Mg/ Yb ₂ O ₃	Na/K/Mg/ Eu ₂ O ₃	Na/K/Mg/ Sm ₂ O ₃	Na/K/Mg/ La ₃ NdO ₆
Zr/Cs	Zr/Cs/ La ₂ O ₃	Zr/Cs/ Nd ₂ O ₃	Zr/Cs/ Yb ₂ O ₃	Zr/Cs/ Eu ₂ O ₃	Zr/Cs/ Sm ₂ O ₃	Zr/Cs/ La ₃ NdO ₆
Ca/Ce	Ca/Ce/ La ₂ O ₃	Ca/Ce/ Nd ₂ O ₃	Ca/Ce/ Yb ₂ O ₃	Ca/Ce/ Eu ₂ O ₃	Ca/Ce/ Sm ₂ O ₃	Ca/Ce/ La ₃ NdO ₆
Na/Li/Cs	Na/Li/Cs/ La ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ Nd ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ Yb ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ Eu ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ Sm ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ La ₃ NdO ₆
Li/Sr	Li/Sr/ La ₂ O ₃	Li/Sr/ Nd ₂ O ₃	Li/Sr/ Yb ₂ O ₃	Li/Sr/ Eu ₂ O ₃	Li/Sr/ Sm ₂ O ₃	Li/Sr/ La ₃ NdO ₆
La/Dy/K	La/Dy/K/ La ₂ O ₃	La/Dy/K/ Nd ₂ O ₃	La/Dy/K/ Yb ₂ O ₃	La/Dy/K/ Eu ₂ O ₃	La/Dy/K/ Sm ₂ O ₃	La/Dy/K/ La ₃ NdO ₆
Dy/K	Dy/K/ La ₂ O ₃	Dy/K/ Nd ₂ O ₃	Dy/K/ Yb ₂ O ₃	Dy/K/ Eu ₂ O ₃	Dy/K/ Sm ₂ O ₃	Dy/K/ La ₃ NdO ₆
La/Mg	La/Mg/ La ₂ O ₃	La/Mg/ Nd ₂ O ₃	La/Mg/ Yb ₂ O ₃	La/Mg/ Eu ₂ O ₃	La/Mg/ Sm ₂ O ₃	La/Mg/ La ₃ NdO ₆
Na/Nd/In/K	Na/Nd/In/K/ La ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ Nd ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ Yb ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ Eu ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ Sm ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ La ₃ NdO ₆
In/Sr	In/Sr/ La ₂ O ₃	In/Sr/ Nd ₂ O ₃	In/Sr/ Yb ₂ O ₃	In/Sr/ Eu ₂ O ₃	In/Sr/ Sm ₂ O ₃	In/Sr/ La ₃ NdO ₆
Sr/Cs	Sr/Cs/ La ₂ O ₃	Sr/Cs/ Nd ₂ O ₃	Sr/Cs/ Yb ₂ O ₃	Sr/Cs/ Eu ₂ O ₃	Sr/Cs/ Sm ₂ O ₃	Sr/Cs/ La ₃ NdO ₆
Rb/Ga/Tm/Cs	Rb/Ga/Tm/Cs/ La ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ Nd ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ Yb ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ Eu ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ Sm ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ La ₃ NdO ₆
Ga/Cs	Ga/Cs/ La ₂ O ₃	Ga/Cs/ Nd ₂ O ₃	Ga/Cs/ Yb ₂ O ₃	Ga/Cs/ Eu ₂ O ₃	Ga/Cs/ Sm ₂ O ₃	Ga/Cs/ La ₃ NdO ₆

K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Nd ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Yb ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Eu ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Sm ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ La ₃ NdO ₆
Lu/Fe	Lu/Fe/ La ₂ O ₃	Lu/Fe/ Nd ₂ O ₃	Lu/Fe/ Yb ₂ O ₃	Lu/Fe/ Eu ₂ O ₃	Lu/Fe/ Sm ₂ O ₃	Lu/Fe/ La ₃ NdO ₆
Sr/Tm	Sr/Tm/ La ₂ O ₃	Sr/Tm/ Nd ₂ O ₃	Sr/Tm/ Yb ₂ O ₃	Sr/Tm/ Eu ₂ O ₃	Sr/Tm/ Sm ₂ O ₃	Sr/Tm/ La ₃ NdO ₆
La/Dy	La/Dy/ La ₂ O ₃	La/Dy/ Nd ₂ O ₃	La/Dy/ Yb ₂ O ₃	La/Dy/ Eu ₂ O ₃	La/Dy/ Sm ₂ O ₃	La/Dy/ La ₃ NdO ₆
Sm/Li/Sr	Sm/Li/Sr/ La ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ Nd ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ Yb ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ Eu ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ Sm ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ La ₃ NdO ₆
Mg/K	Mg/K/ La ₂ O ₃	Mg/K/ Nd ₂ O ₃	Mg/K/ Yb ₂ O ₃	Mg/K/ Eu ₂ O ₃	Mg/K/ Sm ₂ O ₃	Mg/K/ La ₃ NdO ₆
Li/Rb/Ga	Li/Rb/Ga/ La ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ Nd ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ Yb ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ Eu ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ Sm ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs/Tm	Li/Cs/Tm/ La ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ La ₃ NdO ₆
Zr/K	Zr/K/ La ₂ O ₃	Zr/K/ Nd ₂ O ₃	Zr/K/ Yb ₂ O ₃	Zr/K/ Eu ₂ O ₃	Zr/K/ Sm ₂ O ₃	Zr/K/ La ₃ NdO ₆
Li/Cs	Li/Cs/ La ₂ O ₃	Li/Cs/ Nd ₂ O ₃	Li/Cs/ Yb ₂ O ₃	Li/Cs/ Eu ₂ O ₃	Li/Cs/ Sm ₂ O ₃	Li/Cs/ La ₃ NdO ₆
Li/K/La	Li/K/La/ La ₂ O ₃	Li/K/La/ Nd ₂ O ₃	Li/K/La/ Yb ₂ O ₃	Li/K/La/ Eu ₂ O ₃	Li/K/La/ Sm ₂ O ₃	Li/K/La/ La ₃ NdO ₆
Ce/Zr/La	Ce/Zr/La/ La ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ Nd ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ Yb ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ Eu ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ Sm ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ La ₃ NdO ₆
Ca/Al/La	Ca/Al/La/ La ₂ O ₃	Ca/Al/La/ Nd ₂ O ₃	Ca/Al/La/ Yb ₂ O ₃	Ca/Al/La/ Eu ₂ O ₃	Ca/Al/La/ Sm ₂ O ₃	Ca/Al/La/ La ₃ NdO ₆
Sr/Zn/La	Sr/Zn/La/ La ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ Nd ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ Yb ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ Eu ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ Sm ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ La ₃ NdO ₆
Sr/Cs/Zn	Sr/Cs/Zn/ La ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ Nd ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ Yb ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ Eu ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ Sm ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ La ₃ NdO ₆
Sm/Cs	Sm/Cs/ La ₂ O ₃	Sm/Cs/ Nd ₂ O ₃	Sm/Cs/ Yb ₂ O ₃	Sm/Cs/ Eu ₂ O ₃	Sm/Cs/ Sm ₂ O ₃	Sm/Cs/ La ₃ NdO ₆
In/K	In/K/ La ₂ O ₃	In/K/ Nd ₂ O ₃	In/K/ Yb ₂ O ₃	In/K/ Eu ₂ O ₃	In/K/ Sm ₂ O ₃	In/K/ La ₃ NdO ₆
Ho/Cs/Li/La	Ho/Cs/Li/La/ La ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ Nd ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ Yb ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ Eu ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ Sm ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ La ₃ NdO ₆
Cs/La/Na	Cs/La/Na/ La ₂ O ₃	Cs/La/Na/ Nd ₂ O ₃	Cs/La/Na/ Yb ₂ O ₃	Cs/La/Na/ Eu ₂ O ₃	Cs/La/Na/ Sm ₂ O ₃	Cs/La/Na/ La ₃ NdO ₆
La/S/Sr	La/S/Sr/ La ₂ O ₃	La/S/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/S/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/S/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/S/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/S/Sr/ La ₃ NdO ₆
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Nd ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Yb ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Eu ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ Sm ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ La ₃ NdO ₆
Lu/Tl	Lu/Tl/ La ₂ O ₃	Lu/Tl/ Nd ₂ O ₃	Lu/Tl/ Yb ₂ O ₃	Lu/Tl/ Eu ₂ O ₃	Lu/Tl/ Sm ₂ O ₃	Lu/Tl/ La ₃ NdO ₆

Pr/Zn	Pr/Zn/ La ₂ O ₃	Pr/Zn/ Nd ₂ O ₃	Pr/Zn/ Yb ₂ O ₃	Pr/Zn/ Eu ₂ O ₃	Pr/Zn/ Sm ₂ O ₃	Pr/Zn/ La ₃ NdO ₆
Rb/Sr/La	Rb/Sr/La/ La ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ Nd ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ Yb ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ Eu ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ Sm ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ La ₃ NdO ₆
Na/Sr/Eu/Ca	Na/Sr/Eu/Ca/ La ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ Nd ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ Yb ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ Eu ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ Sm ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ La ₃ NdO ₆
K/Cs/Sr/La	K/Cs/Sr/La/ La ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ Nd ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ Yb ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ Eu ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ Sm ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ La ₃ NdO ₆
Na/Sr/Lu	Na/Sr/Lu/ La ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ Nd ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ Yb ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ Eu ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ Sm ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ La ₃ NdO ₆
Sr/Eu/Dy	Sr/Eu/Dy/ La ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ Nd ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ Yb ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ Eu ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ Sm ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ La ₃ NdO ₆
Lu/Nb	Lu/Nb/ La ₂ O ₃	Lu/Nb/ Nd ₂ O ₃	Lu/Nb/ Yb ₂ O ₃	Lu/Nb/ Eu ₂ O ₃	Lu/Nb/ Sm ₂ O ₃	Lu/Nb/ La ₃ NdO ₆
La/Dy/Gd	La/Dy/Gd/ La ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ Nd ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ Yb ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ Eu ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ Sm ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ La ₃ NdO ₆
Na/Mg/Tl/P	Na/Mg/Tl/P/ La ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ Nd ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ Yb ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ Eu ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ Sm ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ La ₃ NdO ₆
Na/Pt	Na/Pt/ La ₂ O ₃	Na/Pt/ Nd ₂ O ₃	Na/Pt/ Yb ₂ O ₃	Na/Pt/ Eu ₂ O ₃	Na/Pt/ Sm ₂ O ₃	Na/Pt/ La ₃ NdO ₆
Gd/Li/K	Gd/Li/K/ La ₂ O ₃	Gd/Li/K/ Nd ₂ O ₃	Gd/Li/K/ Yb ₂ O ₃	Gd/Li/K/ Eu ₂ O ₃	Gd/Li/K/ Sm ₂ O ₃	Gd/Li/K/ La ₃ NdO ₆
Rb/K/Lu	Rb/K/Lu/ La ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ Nd ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ Yb ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ Eu ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ Sm ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ La ₃ NdO ₆
Sr/La/Dy/S	Sr/La/Dy/S/ La ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ Nd ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ Yb ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ Eu ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ Sm ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ La ₃ NdO ₆
Na/Ce/Co	Na/Ce/Co/ La ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ Nd ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ Yb ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ Eu ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ Sm ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ La ₃ NdO ₆
Na/Ce	Na/Ce/ La ₂ O ₃	Na/Ce/ Nd ₂ O ₃	Na/Ce/ Yb ₂ O ₃	Na/Ce/ Eu ₂ O ₃	Na/Ce/ Sm ₂ O ₃	Na/Ce/ La ₃ NdO ₆
Na/Ga/Gd/Al	Na/Ga/Gd/Al/ La ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ Nd ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ Yb ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ Eu ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ Sm ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ La ₃ NdO ₆
Ba/Rh/Ta	Ba/Rh/Ta/ La ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ Nd ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ Yb ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ Eu ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ Sm ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ La ₃ NdO ₆
Ba/Ta	Ba/Ta/ La ₂ O ₃	Ba/Ta/ Nd ₂ O ₃	Ba/Ta/ Yb ₂ O ₃	Ba/Ta/ Eu ₂ O ₃	Ba/Ta/ Sm ₂ O ₃	Ba/Ta/ La ₃ NdO ₆
Na/Al/Bi	Na/Al/Bi/ La ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ Nd ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ Yb ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ Eu ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ Sm ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ La ₃ NdO ₆
Cs/Eu/S	Cs/Eu/S/ La ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ Nd ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ Yb ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ Eu ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ Sm ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ La ₃ NdO ₆
Sm/Tm/Yb/Fe	Sm/Tm/Yb/Fe/ La ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ Nd ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ Yb ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ Eu ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ Sm ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ La ₃ NdO ₆
Sm/Tm/Yb	Sm/Tm/Yb/ La ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ Nd ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ Yb ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ Eu ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ Sm ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ La ₃ NdO ₆

Hf/Zr/Ta	Hf/Zr/Ta/ La ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ Nd ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ Yb ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ Eu ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ Sm ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ La ₃ NdO ₆
Rb/Gd/Li/K	Rb/Gd/Li/K/ La ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ Nd ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ Yb ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ Eu ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ Sm ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ La ₃ NdO ₆
Gd/Ho/Al/P	Gd/Ho/Al/P/ La ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ Nd ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ Yb ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ Eu ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ Sm ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ La ₃ NdO ₆
Na/Ca/Lu	Na/Ca/Lu/ La ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ Nd ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ Yb ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ Eu ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ Sm ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ La ₃ NdO ₆
Cu/Sn	Cu/Sn/ La ₂ O ₃	Cu/Sn/ Nd ₂ O ₃	Cu/Sn/ Yb ₂ O ₃	Cu/Sn/ Eu ₂ O ₃	Cu/Sn/ Sm ₂ O ₃	Cu/Sn/ La ₃ NdO ₆
Ag/Au	Ag/Au/ La ₂ O ₃	Ag/Au/ Nd ₂ O ₃	Ag/Au/ Yb ₂ O ₃	Ag/Au/ Eu ₂ O ₃	Ag/Au/ Sm ₂ O ₃	Ag/Au/ La ₃ NdO ₆
Al/Bi	Al/Bi/ La ₂ O ₃	Al/Bi/ Nd ₂ O ₃	Al/Bi/ Yb ₂ O ₃	Al/Bi/ Eu ₂ O ₃	Al/Bi/ Sm ₂ O ₃	Al/Bi/ La ₃ NdO ₆
Al/Mo	Al/Mo/ La ₂ O ₃	Al/Mo/ Nd ₂ O ₃	Al/Mo/ Yb ₂ O ₃	Al/Mo/ Eu ₂ O ₃	Al/Mo/ Sm ₂ O ₃	Al/Mo/ La ₃ NdO ₆
Al/Nb	Al/Nb/ La ₂ O ₃	Al/Nb/ Nd ₂ O ₃	Al/Nb/ Yb ₂ O ₃	Al/Nb/ Eu ₂ O ₃	Al/Nb/ Sm ₂ O ₃	Al/Nb/ La ₃ NdO ₆
Au/Pt	Au/Pt/ La ₂ O ₃	Au/Pt/ Nd ₂ O ₃	Au/Pt/ Yb ₂ O ₃	Au/Pt/ Eu ₂ O ₃	Au/Pt/ Sm ₂ O ₃	Au/Pt/ La ₃ NdO ₆
Ga/Bi	Ga/Bi/ La ₂ O ₃	Ga/Bi/ Nd ₂ O ₃	Ga/Bi/ Yb ₂ O ₃	Ga/Bi/ Eu ₂ O ₃	Ga/Bi/ Sm ₂ O ₃	Ga/Bi/ La ₃ NdO ₆
Mg/W	Mg/W/ La ₂ O ₃	Mg/W/ Nd ₂ O ₃	Mg/W/ Yb ₂ O ₃	Mg/W/ Eu ₂ O ₃	Mg/W/ Sm ₂ O ₃	Mg/W/ La ₃ NdO ₆
Pb/Au	Pb/Au/ La ₂ O ₃	Pb/Au/ Nd ₂ O ₃	Pb/Au/ Yb ₂ O ₃	Pb/Au/ Eu ₂ O ₃	Pb/Au/ Sm ₂ O ₃	Pb/Au/ La ₃ NdO ₆
Sn/Mg	Sn/Mg/ La ₂ O ₃	Sn/Mg/ Nd ₂ O ₃	Sn/Mg/ Yb ₂ O ₃	Sn/Mg/ Eu ₂ O ₃	Sn/Mg/ Sm ₂ O ₃	Sn/Mg/ La ₃ NdO ₆
Zn/Bi	Zn/Bi/ La ₂ O ₃	Zn/Bi/ Nd ₂ O ₃	Zn/Bi/ Yb ₂ O ₃	Zn/Bi/ Eu ₂ O ₃	Zn/Bi/ Sm ₂ O ₃	Zn/Bi/ La ₃ NdO ₆
Sr/Ta	Sr/Ta/ La ₂ O ₃	Sr/Ta/ Nd ₂ O ₃	Sr/Ta/ Yb ₂ O ₃	Sr/Ta/ Eu ₂ O ₃	Sr/Ta/ Sm ₂ O ₃	Sr/Ta/ La ₃ NdO ₆
Na	Na/ La ₂ O ₃	Na/ Nd ₂ O ₃	Na/ Yb ₂ O ₃	Na/ Eu ₂ O ₃	Na/ Sm ₂ O ₃	Na/ La ₃ NdO ₆
Sr	Sr/ La ₂ O ₃	Sr/ Nd ₂ O ₃	Sr/ Yb ₂ O ₃	Sr/ Eu ₂ O ₃	Sr/ Sm ₂ O ₃	Sr/ La ₃ NdO ₆
Ca	Ca/ La ₂ O ₃	Ca/ Nd ₂ O ₃	Ca/ Yb ₂ O ₃	Ca/ Eu ₂ O ₃	Ca/ Sm ₂ O ₃	Ca/ La ₃ NdO ₆
Yb	Yb/ La ₂ O ₃	Yb/ Nd ₂ O ₃	Yb/ Yb ₂ O ₃	Yb/ Eu ₂ O ₃	Yb/ Sm ₂ O ₃	Yb/ La ₃ NdO ₆
Cs	Cs/ La ₂ O ₃	Cs/ Nd ₂ O ₃	Cs/ Yb ₂ O ₃	Cs/ Eu ₂ O ₃	Cs/ Sm ₂ O ₃	Cs/ La ₃ NdO ₆
Sb	Sb/ La ₂ O ₃	Sb/ Nd ₂ O ₃	Sb/ Yb ₂ O ₃	Sb/ Eu ₂ O ₃	Sb/ Sm ₂ O ₃	Sb/ La ₃ NdO ₆

Gd/Ho	Gd/Ho/ La ₂ O ₃	Gd/Ho/ Nd ₂ O ₃	Gd/Ho/ Yb ₂ O ₃	Gd/Ho/ Eu ₂ O ₃	Gd/Ho/ Sm ₂ O ₃	Gd/Ho/ La ₃ NdO ₆
Zr/Bi	Zr/Bi/ La ₂ O ₃	Zr/Bi/ Nd ₂ O ₃	Zr/Bi/ Yb ₂ O ₃	Zr/Bi/ Eu ₂ O ₃	Zr/Bi/ Sm ₂ O ₃	Zr/Bi/ La ₃ NdO ₆
Ho/Sr	Ho/Sr/ La ₂ O ₃	Ho/Sr/ Nd ₂ O ₃	Ho/Sr/ Yb ₂ O ₃	Ho/Sr/ Eu ₂ O ₃	Ho/Sr/ Sm ₂ O ₃	Ho/Sr/ La ₃ NdO ₆
Gd/Ho/Sr	Gd/Ho/Sr/ La ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ Nd ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ Yb ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ Eu ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ Sm ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ La ₃ NdO ₆
Ca/Sr	Ca/Sr/ La ₂ O ₃	Ca/Sr/ Nd ₂ O ₃	Ca/Sr/ Yb ₂ O ₃	Ca/Sr/ Eu ₂ O ₃	Ca/Sr/ Sm ₂ O ₃	Ca/Sr/ La ₃ NdO ₆
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Nd ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Yb ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Eu ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Sm ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ La ₃ NdO ₆
Na/Zr/Eu/Tm	Na/Zr/Eu/Tm/ La ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ Nd ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ Yb ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ Eu ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ Sm ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ La ₃ NdO ₆
Sr/Ho/ Tm/Na	Sr/Ho/Tm/Na/ La ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ Nd ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ Yb ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ Eu ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ Sm ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ La ₃ NdO ₆
Sr/Pb	Sr/Pb/ La ₂ O ₃	Sr/Pb/ Nd ₂ O ₃	Sr/Pb/ Yb ₂ O ₃	Sr/Pb/ Eu ₂ O ₃	Sr/Pb/ Sm ₂ O ₃	Sr/Pb/ La ₃ NdO ₆
Sr/W/Li	Sr/W/Li/ La ₂ O ₃	Sr/W/Li/ Nd ₂ O ₃	Sr/W/Li/ Yb ₂ O ₃	Sr/W/Li/ Eu ₂ O ₃	Sr/W/Li/ Sm ₂ O ₃	Sr/W/Li/ La ₃ NdO ₆
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Nd ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Yb ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Eu ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ Sm ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ La ₃ NdO ₆
Sr/Hf	Sr/Hf/ La ₂ O ₃	Sr/Hf/ Nd ₂ O ₃	Sr/Hf/ Yb ₂ O ₃	Sr/Hf/ Eu ₂ O ₃	Sr/Hf/ Sm ₂ O ₃	Sr/Hf/ La ₃ NdO ₆
Au/Re	Au/Re/ La ₂ O ₃	Au/Re/ Nd ₂ O ₃	Au/Re/ Yb ₂ O ₃	Au/Re/ Eu ₂ O ₃	Au/Re/ Sm ₂ O ₃	Au/Re/ La ₃ NdO ₆
Sr/W	Sr/W/ La ₂ O ₃	Sr/W/ Nd ₂ O ₃	Sr/W/ Yb ₂ O ₃	Sr/W/ Eu ₂ O ₃	Sr/W/ Sm ₂ O ₃	Sr/W/ La ₃ NdO ₆
La/Nd	La/Nd/ La ₂ O ₃	La/Nd/ Nd ₂ O ₃	La/Nd/ Yb ₂ O ₃	La/Nd/ Eu ₂ O ₃	La/Nd/ Sm ₂ O ₃	La/Nd/ La ₃ NdO ₆
La/Sm	La/Sm/ La ₂ O ₃	La/Sm/ Nd ₂ O ₃	La/Sm/ Yb ₂ O ₃	La/Sm/ Eu ₂ O ₃	La/Sm/ Sm ₂ O ₃	La/Sm/ La ₃ NdO ₆
La/Ce	La/Ce/ La ₂ O ₃	La/Ce/ Nd ₂ O ₃	La/Ce/ Yb ₂ O ₃	La/Ce/ Eu ₂ O ₃	La/Ce/ Sm ₂ O ₃	La/Ce/ La ₃ NdO ₆
La/Sr	La/Sr/ La ₂ O ₃	La/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/Sr/ La ₃ NdO ₆
La/Nd/Sr	La/Nd/Sr/ La ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ La ₃ NdO ₆
La/Bi/Sr	La/Bi/Sr/ La ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ La ₃ NdO ₆
La/Ce/Nd/Sr	La/Ce/Nd/Sr/ La ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ La ₃ NdO ₆
La/Bi/Ce/Nd/ Sr	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Nd ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Yb ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Eu ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Sm ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La ₃ NdO ₆

Eu/Gd	Eu/Gd/ La ₂ O ₃	Eu/Gd/ Nd ₂ O ₃	Eu/Gd/ Yb ₂ O ₃	Eu/Gd/ Eu ₂ O ₃	Eu/Gd/ Sm ₂ O ₃	Eu/Gd/ La ₃ NdO ₆
Ca/Na	Ca/Na/ La ₂ O ₃	Ca/Na/ Nd ₂ O ₃	Ca/Na/ Yb ₂ O ₃	Ca/Na/ Eu ₂ O ₃	Ca/Na/ Sm ₂ O ₃	Ca/Na/ La ₃ NdO ₆
Eu/Sm	Eu/Sm/ La ₂ O ₃	Eu/Sm/ Nd ₂ O ₃	Eu/Sm/ Yb ₂ O ₃	Eu/Sm/ Eu ₂ O ₃	Eu/Sm/ Sm ₂ O ₃	Eu/Sm/ La ₃ NdO ₆
Eu/Sr	Eu/Sr/ La ₂ O ₃	Eu/Sr/ Nd ₂ O ₃	Eu/Sr/ Yb ₂ O ₃	Eu/Sr/ Eu ₂ O ₃	Eu/Sr/ Sm ₂ O ₃	Eu/Sr/ La ₃ NdO ₆
Mg/Sr	Mg/Sr/ La ₂ O ₃	Mg/Sr/ Nd ₂ O ₃	Mg/Sr/ Yb ₂ O ₃	Mg/Sr/ Eu ₂ O ₃	Mg/Sr/ Sm ₂ O ₃	Mg/Sr/ La ₃ NdO ₆
Ce/Mg	Ce/Mg/ La ₂ O ₃	Ce/Mg/ Nd ₂ O ₃	Ce/Mg/ Yb ₂ O ₃	Ce/Mg/ Eu ₂ O ₃	Ce/Mg/ Sm ₂ O ₃	Ce/Mg/ La ₃ NdO ₆
Gd/Sm	Gd/Sm/ La ₂ O ₃	Gd/Sm/ Nd ₂ O ₃	Gd/Sm/ Yb ₂ O ₃	Gd/Sm/ Eu ₂ O ₃	Gd/Sm/ Sm ₂ O ₃	Gd/Sm/ La ₃ NdO ₆
Au/Pb	Au/Pb/ La ₂ O ₃	Au/Pb/ Nd ₂ O ₃	Au/Pb/ Yb ₂ O ₃	Au/Pb/ Eu ₂ O ₃	Au/Pb/ Sm ₂ O ₃	Au/Pb/ La ₃ NdO ₆
Bi/Hf	Bi/Hf/ La ₂ O ₃	Bi/Hf/ Nd ₂ O ₃	Bi/Hf/ Yb ₂ O ₃	Bi/Hf/ Eu ₂ O ₃	Bi/Hf/ Sm ₂ O ₃	Bi/Hf/ La ₃ NdO ₆
Rb/S	Rb/S/ La ₂ O ₃	Rb/S/ Nd ₂ O ₃	Rb/S/ Yb ₂ O ₃	Rb/S/ Eu ₂ O ₃	Rb/S/ Sm ₂ O ₃	Rb/S/ La ₃ NdO ₆
Sr/Nd	Sr/Nd/ La ₂ O ₃	Sr/Nd/ Nd ₂ O ₃	Sr/Nd/ Yb ₂ O ₃	Sr/Nd/ Eu ₂ O ₃	Sr/Nd/ Sm ₂ O ₃	Sr/Nd/ La ₃ NdO ₆
Eu/Y	Eu/Y/ La ₂ O ₃	Eu/Y/ Nd ₂ O ₃	Eu/Y/ Yb ₂ O ₃	Eu/Y/ Eu ₂ O ₃	Eu/Y/ Sm ₂ O ₃	Eu/Y/ La ₃ NdO ₆
Mg/Nd	Mg/Nd/ La ₂ O ₃	Mg/Nd/ Nd ₂ O ₃	Mg/Nd/ Yb ₂ O ₃	Mg/Nd/ Eu ₂ O ₃	Mg/Nd/ Sm ₂ O ₃	Mg/Nd/ La ₃ NdO ₆
La/Mg	La/Mg/ La ₂ O ₃	La/Mg/ Nd ₂ O ₃	La/Mg/ Yb ₂ O ₃	La/Mg/ Eu ₂ O ₃	La/Mg/ Sm ₂ O ₃	La/Mg/ La ₃ NdO ₆
Mg/Nd/Fe	Mg/Nd/Fe/ La ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ Nd ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ Yb ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ Eu ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ Sm ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ La ₃ NdO ₆
Rb/Sr	Rb/Sr/ La ₂ O ₃	Rb/Sr/ Nd ₂ O ₃	Rb/Sr/ Yb ₂ O ₃	Rb/Sr/ Eu ₂ O ₃	Rb/Sr/ Sm ₂ O ₃	Rb/Sr/ La ₃ NdO ₆

Таблица 2. Катализаторы (Кат.), легированные конкретными легирующими добавками (Лег.)

Лег./Кат.	La _{4-x} Nd _x O ₆	LaNd ₃ O ₆	La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Eu/Na	Eu/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Eu/Na/ LaNd ₃ O ₆	Eu/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Eu/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Eu/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Eu/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Na	Sr/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Na/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Zr/Eu/Ca	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ LaNd ₃ O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/Na	Mg/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/Na/ LaNd ₃ O ₆	Mg/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Sm/Ho/Tm	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/W	Sr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/W/ LaNd ₃ O ₆	Sr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/La/K	Mg/La/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/La/K/ LaNd ₃ O ₆	Mg/La/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/La/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/La/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/La/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/K/Mg/Tm	Na/K/Mg/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/K/Mg/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Na/K/Mg/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Dy/K	Na/Dy/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Dy/K/ LaNd ₃ O ₆	Na/Dy/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Dy/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Dy/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Dy/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/La/Dy	Na/La/Dy/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/La/Dy/ LaNd ₃ O ₆	Na/La/Dy/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/La/Dy/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/La/Dy/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/La/Dy/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Na/La/Eu	Na/La/Eu/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/La/Eu/ LaNd ₃ O ₆	Na/La/Eu/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/La/Eu/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/La/Eu/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/La/Eu/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/La/Eu/In	Na/La/Eu/In/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/La/Eu/In/ LaNd ₃ O ₆	Na/La/Eu/In/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/La/Eu/In/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/La/Eu/In/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/La/Eu/In/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/La/K	Na/La/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/La/K/ LaNd ₃ O ₆	Na/La/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/La/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/La/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/La/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/La/Li/Cs	Na/La/Li/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/La/Li/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Na/La/Li/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/La/Li/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/La/Li/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/La/Li/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
K/La	K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	K/La/ LaNd ₃ O ₆	K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
K/La/S	K/La/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	K/La/S/ LaNd ₃ O ₆	K/La/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	K/La/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	K/La/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	K/La/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
K/Na	K/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	K/Na/ LaNd ₃ O ₆	K/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	K/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	K/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	K/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Cs	Li/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Cs/La	Li/Cs/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Cs/La/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Cs/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Cs/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Cs/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Cs/La/Tm	Li/Cs/La/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Cs/La/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/La/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Cs/Sr/Tm	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Sr/Cs	Li/Sr/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Sr/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Li/Sr/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Sr/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Sr/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Sr/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Sr/Zn/K	Li/Sr/Zn/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Sr/Zn/K/ LaNd ₃ O ₆	Li/Sr/Zn/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Ga/Cs	Li/Ga/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Ga/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Li/Ga/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Ga/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Ga/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Ga/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/K/Sr/La	Li/K/Sr/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/K/Sr/La/ LaNd ₃ O ₆	Li/K/Sr/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/K/Sr/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/K/Sr/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/K/Sr/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Na	Li/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Na/ LaNd ₃ O ₆	Li/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Na/Rb/Ga	Li/Na/Rb/Ga/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ LaNd ₃ O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Na/Sr	Li/Na/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Na/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Li/Na/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Na/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Na/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Na/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Na/Sr/La	Li/Na/Sr/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Na/Sr/La/ LaNd ₃ O ₆	Li/Na/Sr/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Na/Sr/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Na/Sr/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Na/Sr/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Sm/Cs	Li/Sm/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Sm/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Li/Sm/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Sm/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Sm/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Sm/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ba/Sm/Yb/S	Ba/Sm/Yb/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ LaNd ₃ O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ba/Tm/K/La	Ba/Tm/K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ba/Tm/K/La/ LaNd ₃ O ₆	Ba/Tm/K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ba/Tm/K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ba/Tm/K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ba/Tm/K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Ba/Tm/Zn/K	Ba/Tm/Zn/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ LaNd ₃ O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs/K/La	Cs/K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/K/La/ LaNd ₃ O ₆	Cs/K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs/La/Tm/Na	Cs/La/Tm/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/La/Tm/Na/ LaNd ₃ O ₆	Cs/La/Tm/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs/Li/K/La	Cs/Li/K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/Li/K/La/ LaNd ₃ O ₆	Cs/Li/K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/Li/K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/Li/K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/Li/K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sm/Li/Sr/Cs	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Cs/La	Sr/Cs/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Cs/La/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Cs/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Cs/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Cs/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Cs/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Tm/Li/Cs	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zn/K	Zn/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zn/K/ LaNd ₃ O ₆	Zn/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zn/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zn/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zn/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zr/Cs/K/La	Zr/Cs/K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zr/Cs/K/La/ LaNd ₃ O ₆	Zr/Cs/K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zr/Cs/K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zr/Cs/K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zr/Cs/K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Ca/In/Ni	Rb/Ca/In/Ni/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Ho/Tm	Sr/Ho/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Ho/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Ho/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Ho/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Ho/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Ho/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Nd/S	La/Nd/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Nd/S/ LaNd ₃ O ₆	La/Nd/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Nd/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Nd/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Nd/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/Rb/Ca	Li/Rb/Ca/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/Rb/Ca/ LaNd ₃ O ₆	Li/Rb/Ca/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/Rb/Ca/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/Rb/Ca/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/Rb/Ca/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Li/K	Li/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/K/ LaNd ₃ O ₆	Li/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Tm/Lu/Ta/P	Tm/Lu/Ta/P/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ LaNd ₃ O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Ca/Dy/P	Rb/Ca/Dy/P/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/La/Yb/Zn	Mg/La/Yb/Zn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ LaNd ₃ O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Sr/Lu	Rb/Sr/Lu/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Sr/Lu/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Sr/Lu/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Sr/Lu/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Sr/Lu/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Sr/Lu/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Sr/Lu/Nb	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ LaNd ₃ O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Eu/Hf	Na/Eu/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Eu/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Na/Eu/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Eu/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Eu/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Eu/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Dy/Rb/Gd	Dy/Rb/Gd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Dy/Rb/Gd/ LaNd ₃ O ₆	Dy/Rb/Gd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Dy/Rb/Gd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Dy/Rb/Gd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Dy/Rb/Gd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Pt/Bi	Na/Pt/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Pt/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Na/Pt/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Pt/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Pt/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Pt/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Rb/Hf	Rb/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Cs	Ca/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Mg/Na	Ca/Mg/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Mg/Na/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Mg/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Mg/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Mg/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Mg/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Hf/Bi	Hf/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Hf/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Hf/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Hf/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Hf/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Hf/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Sn	Sr/Sn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Sn/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Sn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Sn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Sn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Sn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/W	Sr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/W/ LaNd ₃ O ₆	Sr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Nb	Sr/Nb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Nb/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Nb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Nb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Nb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Nb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zr/W	Zr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zr/W/ LaNd ₃ O ₆	Zr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Y/W	Y/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Y/W/ LaNd ₃ O ₆	Y/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Y/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Y/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Y/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/W	Na/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/W/ LaNd ₃ O ₆	Na/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/W	Bi/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/W/ LaNd ₃ O ₆	Bi/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/Cs	Bi/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Bi/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/Ca	Bi/Ca/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/Ca/ LaNd ₃ O ₆	Bi/Ca/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/Ca/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/Ca/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/Ca/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/Sn	Bi/Sn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/Sn/ LaNd ₃ O ₆	Bi/Sn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/Sn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/Sn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/Sn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/Sb	Bi/Sb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/Sb/ LaNd ₃ O ₆	Bi/Sb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/Sb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/Sb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/Sb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ge/Hf	Ge/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ge/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Ge/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ge/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ge/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ge/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Hf/Sm	Hf/Sm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Hf/Sm/ LaNd ₃ O ₆	Hf/Sm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Hf/Sm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Hf/Sm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Hf/Sm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Ag	Sb/Ag/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Ag/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Ag/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Ag/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Ag/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Ag/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Bi	Sb/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Au	Sb/Au/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Au/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Au/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Au/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Au/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Au/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Sm	Sb/Sm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Sm/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Sm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Sm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Sm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Sm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Sr	Sb/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Sb/W	Sb/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/W/ LaNd ₃ O ₆	Sb/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Hf	Sb/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Yb	Sb/Yb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Yb/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Yb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Yb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Yb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Yb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb/Sn	Sb/Sn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/Sn/ LaNd ₃ O ₆	Sb/Sn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/Sn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/Sn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/Sn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/Au	Yb/Au/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/Au/ LaNd ₃ O ₆	Yb/Au/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/Au/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/Au/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/Au/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/Ta	Yb/Ta/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/Ta/ LaNd ₃ O ₆	Yb/Ta/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/Ta/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/Ta/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/Ta/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/W	Yb/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/W/ LaNd ₃ O ₆	Yb/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/Sr	Yb/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Yb/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/Pb	Yb/Pb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/Pb/ LaNd ₃ O ₆	Yb/Pb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/Pb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/Pb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/Pb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/W	Yb/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/W/ LaNd ₃ O ₆	Yb/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb/Ag	Yb/Ag/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/Ag/ LaNd ₃ O ₆	Yb/Ag/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/Ag/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/Ag/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/Ag/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Au/Sr	Au/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Au/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Au/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Au/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Au/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Au/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
W/Ge	W/Ge/ La _{4-x} Nd _x O ₆	W/Ge/ LaNd ₃ O ₆	W/Ge/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	W/Ge/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	W/Ge/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	W/Ge/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ta/Sr	Ta/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ta/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Ta/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ta/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ta/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ta/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ta/Hf	Ta/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ta/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Ta/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ta/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ta/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ta/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
W/Au	W/Au/ La _{4-x} Nd _x O ₆	W/Au/ LaNd ₃ O ₆	W/Au/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	W/Au/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	W/Au/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	W/Au/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/W	Ca/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/W/ LaNd ₃ O ₆	Ca/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Au/Re	Au/Re/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Au/Re/ LaNd ₃ O ₆	Au/Re/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Au/Re/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Au/Re/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Au/Re/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sm/Li	Sm/Li/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sm/Li/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Li/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sm/Li/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sm/Li/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sm/Li/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/K	La/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/K/ LaNd ₃ O ₆	La/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zn/Cs	Zn/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zn/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Zn/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zn/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zn/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zn/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/K/Mg	Na/K/Mg/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/K/Mg/ LaNd ₃ O ₆	Na/K/Mg/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/K/Mg/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/K/Mg/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/K/Mg/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Zr/Cs	Zr/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Zr/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Zr/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Zr/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Zr/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Zr/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Ca/Ce	Ca/Ce/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Ca/Ce/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Ce/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Ca/Ce/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Ca/Ce/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Ca/Ce/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Na/Li/Cs	Na/Li/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Na/Li/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Na/Li/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Na/Li/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Na/Li/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Na/Li/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Li/Sr	Li/Sr/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Li/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Li/Sr/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Li/Sr/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Li/Sr/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Li/Sr/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
La/Dy/K	La/Dy/K/ La _{4,x} Nd _x O ₆	La/Dy/K/ LaNd ₃ O ₆	La/Dy/K/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	La/Dy/K/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	La/Dy/K/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	La/Dy/K/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Dy/K	Dy/K/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Dy/K/ LaNd ₃ O ₆	Dy/K/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Dy/K/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Dy/K/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Dy/K/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
La/Mg	La/Mg/ La _{4,x} Nd _x O ₆	La/Mg/ LaNd ₃ O ₆	La/Mg/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	La/Mg/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	La/Mg/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	La/Mg/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Na/Nd/In/K	Na/Nd/In/K/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Na/Nd/In/K/ LaNd ₃ O ₆	Na/Nd/In/K/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Na/Nd/In/K/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Na/Nd/In/K/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Na/Nd/In/K/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
In/Sr	In/Sr/ La _{4,x} Nd _x O ₆	In/Sr/ LaNd ₃ O ₆	In/Sr/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	In/Sr/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	In/Sr/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	In/Sr/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Sr/Cs	Sr/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Sr/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Sr/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Sr/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Sr/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Rb/Ga/Tm/Cs	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Ga/Cs	Ga/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Ga/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Ga/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Ga/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Ga/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Ga/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La _{4,x} Nd _x O ₆	K/La/Zr/Ag/ LaNd ₃ O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Lu/Fe	Lu/Fe/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Lu/Fe/ LaNd ₃ O ₆	Lu/Fe/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Lu/Fe/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Lu/Fe/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Lu/Fe/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Sr/Tm	Sr/Tm/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Sr/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Tm/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Sr/Tm/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Sr/Tm/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Sr/Tm/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
La/Dy	La/Dy/ La _{4,x} Nd _x O ₆	La/Dy/ LaNd ₃ O ₆	La/Dy/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	La/Dy/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	La/Dy/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	La/Dy/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Sm/Li/Sr	Sm/Li/Sr/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Sm/Li/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Li/Sr/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Sm/Li/Sr/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Sm/Li/Sr/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Sm/Li/Sr/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Mg/K	Mg/K/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Mg/K/ LaNd ₃ O ₆	Mg/K/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Mg/K/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Mg/K/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Mg/K/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Li/Rb/Ga	Li/Rb/Ga/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Li/Rb/Ga/ LaNd ₃ O ₆	Li/Rb/Ga/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Li/Rb/Ga/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Li/Rb/Ga/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Li/Rb/Ga/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Li/Cs/Tm	Li/Cs/Tm/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Li/Cs/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/Tm/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Li/Cs/Tm/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Li/Cs/Tm/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Li/Cs/Tm/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Zr/K	Zr/K/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Zr/K/ LaNd ₃ O ₆	Zr/K/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Zr/K/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Zr/K/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Zr/K/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆
Li/Cs	Li/Cs/ La _{4,x} Nd _x O ₆	Li/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Li/Cs/ La _{1,5} Nd _{2,5} O ₆	Li/Cs/ La _{2,5} Nd _{1,5} O ₆	Li/Cs/ La _{3,2} Nd _{0,8} O ₆	Li/Cs/ La _{3,5} Nd _{0,5} O ₆

Li/K/La	Li/K/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Li/K/La/ LaNd ₃ O ₆	Li/K/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Li/K/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Li/K/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Li/K/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ce/Zr/La	Ce/Zr/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ce/Zr/La/ LaNd ₃ O ₆	Ce/Zr/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ce/Zr/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ce/Zr/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ce/Zr/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Al/La	Ca/Al/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Al/La/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Al/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Al/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Al/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Al/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Zn/La	Sr/Zn/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Zn/La/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Zn/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Zn/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Zn/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Zn/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Cs/Zn	Sr/Cs/Zn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Cs/Zn/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Cs/Zn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Cs/Zn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Cs/Zn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Cs/Zn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sm/Cs	Sm/Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sm/Cs/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sm/Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sm/Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sm/Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
In/K	In/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	In/K/ LaNd ₃ O ₆	In/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	In/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	In/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	In/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ho/Cs/Li/La	Ho/Cs/Li/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ho/Cs/Li/La/ LaNd ₃ O ₆	Ho/Cs/Li/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs/La/Na	Cs/La/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/La/Na/ LaNd ₃ O ₆	Cs/La/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/La/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/La/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/La/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Sr/Sr	La/Sr/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Sr/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Sr/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Sr/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Sr/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Sr/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La _{4-x} Nd _x O ₆	K/La/Zr/Ag/ LaNd ₃ O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Lu/Tl	Lu/Tl/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Lu/Tl/ LaNd ₃ O ₆	Lu/Tl/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Lu/Tl/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Lu/Tl/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Lu/Tl/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Pr/Zn	Pr/Zn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Pr/Zn/ LaNd ₃ O ₆	Pr/Zn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Pr/Zn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Pr/Zn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Pr/Zn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Sr/La	Rb/Sr/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Sr/La/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Sr/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Sr/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Sr/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Sr/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Sr/Eu/Ca	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ LaNd ₃ O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
K/Cs/Sr/La	K/Cs/Sr/La/ La _{4-x} Nd _x O ₆	K/Cs/Sr/La/ LaNd ₃ O ₆	K/Cs/Sr/La/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	K/Cs/Sr/La/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	K/Cs/Sr/La/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	K/Cs/Sr/La/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Sr/Lu	Na/Sr/Lu/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Sr/Lu/ LaNd ₃ O ₆	Na/Sr/Lu/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Sr/Lu/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Sr/Lu/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Sr/Lu/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Eu/Dy	Sr/Eu/Dy/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Eu/Dy/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Eu/Dy/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Eu/Dy/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Eu/Dy/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Eu/Dy/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Lu/Nb	Lu/Nb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Lu/Nb/ LaNd ₃ O ₆	Lu/Nb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Lu/Nb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Lu/Nb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Lu/Nb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Dy/Gd	La/Dy/Gd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Dy/Gd/ LaNd ₃ O ₆	La/Dy/Gd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Dy/Gd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Dy/Gd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Dy/Gd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Mg/Tl/P	Na/Mg/Tl/P/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Mg/Tl/P/ LaNd ₃ O ₆	Na/Mg/Tl/P/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Mg/Tl/P/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Mg/Tl/P/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Mg/Tl/P/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Pt	Na/Pt/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Pt/ LaNd ₃ O ₆	Na/Pt/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Pt/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Pt/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Pt/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Gd/Li/K	Gd/Li/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Gd/Li/K/ LaNd ₃ O ₆	Gd/Li/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Gd/Li/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Gd/Li/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Gd/Li/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/K/Lu	Rb/K/Lu/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/K/Lu/ LaNd ₃ O ₆	Rb/K/Lu/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/K/Lu/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/K/Lu/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/K/Lu/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/La/Dy/S	Sr/La/Dy/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/La/Dy/S/ LaNd ₃ O ₆	Sr/La/Dy/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/La/Dy/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/La/Dy/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/La/Dy/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Ce/Co	Na/Ce/Co/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Ce/Co/ LaNd ₃ O ₆	Na/Ce/Co/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Ce/Co/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Ce/Co/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Ce/Co/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Ce	Na/Ce/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Ce/ LaNd ₃ O ₆	Na/Ce/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Ce/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Ce/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Ce/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Ga/Gd/Al	Na/Ga/Gd/Al/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ LaNd ₃ O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ba/Rh/Ta	Ba/Rh/Ta/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ba/Rh/Ta/ LaNd ₃ O ₆	Ba/Rh/Ta/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ba/Rh/Ta/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ba/Rh/Ta/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ba/Rh/Ta/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ba/Ta	Ba/Ta/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ba/Ta/ LaNd ₃ O ₆	Ba/Ta/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ba/Ta/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ba/Ta/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ba/Ta/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Al/Bi	Na/Al/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Al/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Na/Al/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Al/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Al/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Al/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs/Eu/S	Cs/Eu/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/Eu/S/ LaNd ₃ O ₆	Cs/Eu/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/Eu/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/Eu/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/Eu/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sm/Tm/Yb/Fe	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sm/Tm/Yb	Sm/Tm/Yb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sm/Tm/Yb/ LaNd ₃ O ₆	Sm/Tm/Yb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sm/Tm/Yb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sm/Tm/Yb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sm/Tm/Yb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Hf/Zr/Ta	Hf/Zr/Ta/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Hf/Zr/Ta/ LaNd ₃ O ₆	Hf/Zr/Ta/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Hf/Zr/Ta/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Hf/Zr/Ta/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Hf/Zr/Ta/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Gd/Li/K	Rb/Gd/Li/K/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Gd/Li/K/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Gd/Li/K/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Gd/Ho/Al/P	Gd/Ho/Al/P/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Gd/Ho/Al/P/ LaNd ₃ O ₆	Gd/Ho/Al/P/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Ca/Lu	Na/Ca/Lu/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Ca/Lu/ LaNd ₃ O ₆	Na/Ca/Lu/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Ca/Lu/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Ca/Lu/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Ca/Lu/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cu/Sn	Cu/Sn/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cu/Sn/ LaNd ₃ O ₆	Cu/Sn/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cu/Sn/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cu/Sn/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cu/Sn/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ag/Au	Ag/Au/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ag/Au/ LaNd ₃ O ₆	Ag/Au/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ag/Au/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ag/Au/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ag/Au/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Al/Bi	Al/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Al/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Al/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Al/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Al/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Al/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Al/Mo	Al/Mo/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Al/Mo/ LaNd ₃ O ₆	Al/Mo/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Al/Mo/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Al/Mo/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Al/Mo/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Al/Nb	Al/Nb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Al/Nb/ LaNd ₃ O ₆	Al/Nb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Al/Nb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Al/Nb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Al/Nb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Au/Pt	Au/Pt/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Au/Pt/ LaNd ₃ O ₆	Au/Pt/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Au/Pt/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Au/Pt/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Au/Pt/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Ga/Bi	Ga/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ga/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Ga/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ga/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ga/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ga/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/W	Mg/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/W/ LaNd ₃ O ₆	Mg/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Pb/Au	Pb/Au/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Pb/Au/ LaNd ₃ O ₆	Pb/Au/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Pb/Au/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Pb/Au/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Pb/Au/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sn/Mg	Sn/Mg/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sn/Mg/ LaNd ₃ O ₆	Sn/Mg/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sn/Mg/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sn/Mg/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sn/Mg/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zn/Bi	Zn/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zn/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Zn/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zn/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zn/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zn/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Ta	Sr/Ta/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Ta/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Ta/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Ta/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Ta/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Ta/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na	Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/ LaNd ₃ O ₆	Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr	Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/ LaNd ₃ O ₆	Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca	Ca/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/ LaNd ₃ O ₆	Ca/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Yb	Yb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Yb/ LaNd ₃ O ₆	Yb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Yb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Yb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Yb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Cs	Cs/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Cs/ LaNd ₃ O ₆	Cs/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Cs/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Cs/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Cs/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sb	Sb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sb/ LaNd ₃ O ₆	Sb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Gd/Ho	Gd/Ho/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Gd/Ho/ LaNd ₃ O ₆	Gd/Ho/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Gd/Ho/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Gd/Ho/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Gd/Ho/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Zr/Bi	Zr/Bi/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Zr/Bi/ LaNd ₃ O ₆	Zr/Bi/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Zr/Bi/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Zr/Bi/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Zr/Bi/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ho/Sr	Ho/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ho/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Ho/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ho/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ho/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ho/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Gd/Ho/Sr	Gd/Ho/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Gd/Ho/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Gd/Ho/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Gd/Ho/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Gd/Ho/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Gd/Ho/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Sr	Ca/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Sr/W/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Sr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Na/Zr/Eu/Tm	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ LaNd ₃ O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Ho/Tm/Na	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Pb	Sr/Pb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Pb/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Pb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Pb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Pb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Pb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/W/Li	Sr/W/Li/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/W/Li/ LaNd ₃ O ₆	Sr/W/Li/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/W/Li/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/W/Li/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/W/Li/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Sr/W/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Sr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Hf	Sr/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Au/Re	Au/Re/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Au/Re/ LaNd ₃ O ₆	Au/Re/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Au/Re/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Au/Re/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Au/Re/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/W	Sr/W/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/W/ LaNd ₃ O ₆	Sr/W/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/W/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/W/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/W/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Nd	La/Nd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Nd/ LaNd ₃ O ₆	La/Nd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Nd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Nd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Nd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Sm	La/Sm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Sm/ LaNd ₃ O ₆	La/Sm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Sm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Sm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Sm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Ce	La/Ce/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Ce/ LaNd ₃ O ₆	La/Ce/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Ce/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Ce/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Ce/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Sr	La/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Nd/Sr	La/Nd/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Nd/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Nd/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Nd/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Nd/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Nd/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Bi/Sr	La/Bi/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Bi/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Bi/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Bi/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Bi/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Bi/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Ce/Nd/Sr	La/Ce/Nd/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Bi/Ce/Nd/ Sr	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ LaNd ₃ O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Eu/Gd	Eu/Gd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Eu/Gd/ LaNd ₃ O ₆	Eu/Gd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Eu/Gd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Eu/Gd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Eu/Gd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ca/Na	Ca/Na/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ca/Na/ LaNd ₃ O ₆	Ca/Na/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ca/Na/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ca/Na/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ca/Na/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Eu/Sm	Eu/Sm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Eu/Sm/ LaNd ₃ O ₆	Eu/Sm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Eu/Sm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Eu/Sm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Eu/Sm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Eu/Sr	Eu/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Eu/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Eu/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Eu/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Eu/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Eu/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/Sr	Mg/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Mg/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Ce/Mg	Ce/Mg/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Ce/Mg/ LaNd ₃ O ₆	Ce/Mg/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Ce/Mg/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Ce/Mg/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Ce/Mg/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Gd/Sm	Gd/Sm/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Gd/Sm/ LaNd ₃ O ₆	Gd/Sm/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Gd/Sm/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Gd/Sm/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Gd/Sm/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Au/Pb	Au/Pb/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Au/Pb/ LaNd ₃ O ₆	Au/Pb/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Au/Pb/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Au/Pb/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Au/Pb/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Bi/Hf	Bi/Hf/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Bi/Hf/ LaNd ₃ O ₆	Bi/Hf/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Bi/Hf/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Bi/Hf/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Bi/Hf/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/S	Rb/S/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/S/ LaNd ₃ O ₆	Rb/S/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/S/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/S/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/S/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Sr/Nd	Sr/Nd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Sr/Nd/ LaNd ₃ O ₆	Sr/Nd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Sr/Nd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Sr/Nd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Sr/Nd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Eu/Y	Eu/Y/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Eu/Y/ LaNd ₃ O ₆	Eu/Y/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Eu/Y/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Eu/Y/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Eu/Y/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/Nd	Mg/Nd/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/Nd/ LaNd ₃ O ₆	Mg/Nd/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/Nd/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/Nd/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/Nd/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
La/Mg	La/Mg/ La _{4-x} Nd _x O ₆	La/Mg/ LaNd ₃ O ₆	La/Mg/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	La/Mg/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	La/Mg/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	La/Mg/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Mg/Nd/Fe	Mg/Nd/Fe/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Mg/Nd/Fe/ LaNd ₃ O ₆	Mg/Nd/Fe/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Mg/Nd/Fe/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Mg/Nd/Fe/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Mg/Nd/Fe/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆
Rb/Sr	Rb/Sr/ La _{4-x} Nd _x O ₆	Rb/Sr/ LaNd ₃ O ₆	Rb/Sr/ La _{1.5} Nd _{2.5} O ₆	Rb/Sr/ La _{2.5} Nd _{1.5} O ₆	Rb/Sr/ La _{3.2} Nd _{0.8} O ₆	Rb/Sr/ La _{3.5} Nd _{0.5} O ₆

Таблица 3. Катализаторы (Кат.), легированные конкретными легирующими добавками (Лег.)

Лег./Кат.	La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Y-La	Zr-La	Pr-La	Ce-La
Eu/Na	Eu/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Eu/Na/ Y-La	Eu/Na/ Zr-La	Eu/Na/ Pr-La	Eu/Na/ Ce-La
Sr/Na	Sr/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Na/ Y-La	Sr/Na/ Zr-La	Sr/Na/ Pr-La	Sr/Na/ Ce-La
Na/Zr/Eu/Ca	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ Y-La	Na/Zr/Eu/Ca/ Zr-La	Na/Zr/Eu/Ca/ Pr-La	Na/Zr/Eu/Ca/ Ce-La
Mg/Na	Mg/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/Na/ Y-La	Mg/Na/ Zr-La	Mg/Na/ Pr-La	Mg/Na/ Ce-La
Sr/Sm/Ho/Tm	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ Y-La	Sr/Sm/Ho/Tm/ Zr-La	Sr/Sm/Ho/Tm/ Pr-La	Sr/Sm/Ho/Tm/ Ce-La
Sr/W	Sr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/W/ Y-La	Sr/W/ Zr-La	Sr/W/ Pr-La	Sr/W/ Ce-La
Mg/La/K	Mg/La/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/La/K/ Y-La	Mg/La/K/ Zr-La	Mg/La/K/ Pr-La	Mg/La/K/ Ce-La
Na/K/Mg/Tm	Na/K/Mg/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ Y-La	Na/K/Mg/Tm/ Zr-La	Na/K/Mg/Tm/ Pr-La	Na/K/Mg/Tm/ Ce-La
Na/Dy/K	Na/Dy/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Dy/K/ Y-La	Na/Dy/K/ Zr-La	Na/Dy/K/ Pr-La	Na/Dy/K/ Ce-La
Na/La/Dy	Na/La/Dy/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/La/Dy/ Y-La	Na/La/Dy/ Zr-La	Na/La/Dy/ Pr-La	Na/La/Dy/ Ce-La
Na/La/Eu	Na/La/Eu/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/La/Eu/ Y-La	Na/La/Eu/ Zr-La	Na/La/Eu/ Pr-La	Na/La/Eu/ Ce-La
Na/La/Eu/In	Na/La/Eu/In/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/La/Eu/In/ Y-La	Na/La/Eu/In/ Zr-La	Na/La/Eu/In/ Pr-La	Na/La/Eu/In/ Ce-La
Na/La/K	Na/La/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/La/K/ Y-La	Na/La/K/ Zr-La	Na/La/K/ Pr-La	Na/La/K/ Ce-La
Na/La/Li/Cs	Na/La/Li/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/La/Li/Cs/ Y-La	Na/La/Li/Cs/ Zr-La	Na/La/Li/Cs/ Pr-La	Na/La/Li/Cs/ Ce-La
K/La	K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/La/ Y-La	K/La/ Zr-La	K/La/ Pr-La	K/La/ Ce-La
K/La/S	K/La/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/La/S/ Y-La	K/La/S/ Zr-La	K/La/S/ Pr-La	K/La/S/ Ce-La
K/Na	K/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/Na/ Y-La	K/Na/ Zr-La	K/Na/ Pr-La	K/Na/ Ce-La
Li/Cs	Li/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/ Y-La	Li/Cs/ Zr-La	Li/Cs/ Pr-La	Li/Cs/ Ce-La
Li/Cs/La	Li/Cs/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/La/ Y-La	Li/Cs/La/ Zr-La	Li/Cs/La/ Pr-La	Li/Cs/La/ Ce-La
Li/Cs/La/Tm	Li/Cs/La/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ Y-La	Li/Cs/La/Tm/ Zr-La	Li/Cs/La/Tm/ Pr-La	Li/Cs/La/Tm/ Ce-La
Li/Cs/Sr/Tm	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ Y-La	Li/Cs/Sr/Tm/ Zr-La	Li/Cs/Sr/Tm/ Pr-La	Li/Cs/Sr/Tm/ Ce-La

Li/Sr/Cs	Li/Sr/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Sr/Cs/ Y-La	Li/Sr/Cs/ Zr-La	Li/Sr/Cs/ Pr-La	Li/Sr/Cs/ Ce-La
Li/Sr/Zn/K	Li/Sr/Zn/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ Y-La	Li/Sr/Zn/K/ Zr-La	Li/Sr/Zn/K/ Pr-La	Li/Sr/Zn/K/ Ce-La
Li/Ga/Cs	Li/Ga/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Ga/Cs/ Y-La	Li/Ga/Cs/ Zr-La	Li/Ga/Cs/ Pr-La	Li/Ga/Cs/ Ce-La
Li/K/Sr/La	Li/K/Sr/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/K/Sr/La/ Y-La	Li/K/Sr/La/ Zr-La	Li/K/Sr/La/ Pr-La	Li/K/Sr/La/ Ce-La
Li/Na	Li/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Na/ Y-La	Li/Na/ Zr-La	Li/Na/ Pr-La	Li/Na/ Ce-La
Li/Na/Rb/Ga	Li/Na/Rb/Ga/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ Y-La	Li/Na/Rb/Ga/ Zr-La	Li/Na/Rb/Ga/ Pr-La	Li/Na/Rb/Ga/ Ce-La
Li/Na/Sr	Li/Na/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Na/Sr/ Y-La	Li/Na/Sr/ Zr-La	Li/Na/Sr/ Pr-La	Li/Na/Sr/ Ce-La
Li/Na/Sr/La	Li/Na/Sr/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Na/Sr/La/ Y-La	Li/Na/Sr/La/ Zr-La	Li/Na/Sr/La/ Pr-La	Li/Na/Sr/La/ Ce-La
Li/Sm/Cs	Li/Sm/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Sm/Cs/ Y-La	Li/Sm/Cs/ Zr-La	Li/Sm/Cs/ Pr-La	Li/Sm/Cs/ Ce-La
Ba/Sm/Yb/S	Ba/Sm/Yb/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ Y-La	Ba/Sm/Yb/S/ Zr-La	Ba/Sm/Yb/S/ Pr-La	Ba/Sm/Yb/S/ Ce-La
Ba/Tm/K/La	Ba/Tm/K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ba/Tm/K/La/ Y-La	Ba/Tm/K/La/ Zr-La	Ba/Tm/K/La/ Pr-La	Ba/Tm/K/La/ Ce-La
Ba/Tm/Zn/K	Ba/Tm/Zn/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ Y-La	Ba/Tm/Zn/K/ Zr-La	Ba/Tm/Zn/K/ Pr-La	Ba/Tm/Zn/K/ Ce-La
C+s/K/La	Cs/K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/K/La/ Y-La	Cs/K/La/ Zr-La	Cs/K/La/ Pr-La	Cs/K/La/ Ce-La
Cs/La/Tm/Na	Cs/La/Tm/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ Y-La	Cs/La/Tm/Na/ Zr-La	Cs/La/Tm/Na/ Pr-La	Cs/La/Tm/Na/ Ce-La
Cs/Li/K/La	Cs/Li/K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/Li/K/La/ Y-La	Cs/Li/K/La/ Zr-La	Cs/Li/K/La/ Pr-La	Cs/Li/K/La/ Ce-La
Sm/Li/Sr/Cs	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ Y-La	Sm/Li/Sr/Cs/ Zr-La	Sm/Li/Sr/Cs/ Pr-La	Sm/Li/Sr/Cs/ Ce-La
Sr/Cs/La	Sr/Cs/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Cs/La/ Y-La	Sr/Cs/La/ Zr-La	Sr/Cs/La/ Pr-La	Sr/Cs/La/ Ce-La
Sr/Tm/Li/Cs	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ Y-La	Sr/Tm/Li/Cs/ Zr-La	Sr/Tm/Li/Cs/ Pr-La	Sr/Tm/Li/Cs/ Ce-La
Zn/K	Zn/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zn/K/ Y-La	Zn/K/ Zr-La	Zn/K/ Pr-La	Zn/K/ Ce-La
Zr/Cs/K/La	Zr/Cs/K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zr/Cs/K/La/ Y-La	Zr/Cs/K/La/ Zr-La	Zr/Cs/K/La/ Pr-La	Zr/Cs/K/La/ Ce-La
Rb/Ca/In/Ni	Rb/Ca/In/Ni/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ Y-La	Rb/Ca/In/Ni/ Zr-La	Rb/Ca/In/Ni/ Pr-La	Rb/Ca/In/Ni/ Ce-La
Sr/Ho/Tm	Sr/Ho/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Ho/Tm/ Y-La	Sr/Ho/Tm/ Zr-La	Sr/Ho/Tm/ Pr-La	Sr/Ho/Tm/ Ce-La

La/Nd/S	La/Nd/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Nd/S/ Y-La	La/Nd/S/ Zr-La	La/Nd/S/ Pr-La	La/Nd/S/ Ce-La
Li/Rb/Ca	Li/Rb/Ca/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Rb/Ca/ Y-La	Li/Rb/Ca/ Zr-La	Li/Rb/Ca/ Pr-La	Li/Rb/Ca/ Ce-La
Li/K	Li/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/K/ Y-La	Li/K/ Zr-La	Li/K/ Pr-La	Li/K/ Ce-La
Tm/Lu/Ta/P	Tm/Lu/Ta/P/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ Y-La	Tm/Lu/Ta/P/ Zr-La	Tm/Lu/Ta/P/ Pr-La	Tm/Lu/Ta/P/ Ce-La
Rb/Ca/Dy/P	Rb/Ca/Dy/P/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ Y-La	Rb/Ca/Dy/P/ Zr-La	Rb/Ca/Dy/P/ Pr-La	Rb/Ca/Dy/P/ Ce-La
Mg/La/Yb/Zn	Mg/La/Yb/Zn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ Y-La	Mg/La/Yb/Zn/ Zr-La	Mg/La/Yb/Zn/ Pr-La	Mg/La/Yb/Zn/ Ce-La
Rb/Sr/Lu	Rb/Sr/Lu/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Sr/Lu/ Y-La	Rb/Sr/Lu/ Zr-La	Rb/Sr/Lu/ Pr-La	Rb/Sr/Lu/ Ce-La
Na/Sr/Lu/Nb	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ Y-La	Na/Sr/Lu/Nb/ Zr-La	Na/Sr/Lu/Nb/ Pr-La	Na/Sr/Lu/Nb/ Ce-La
Na/Eu/Hf	Na/Eu/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Eu/Hf/ Y-La	Na/Eu/Hf/ Zr-La	Na/Eu/Hf/ Pr-La	Na/Eu/Hf/ Ce-La
Dy/Rb/Gd	Dy/Rb/Gd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Dy/Rb/Gd/ Y-La	Dy/Rb/Gd/ Zr-La	Dy/Rb/Gd/ Pr-La	Dy/Rb/Gd/ Ce-La
Na/Pt/Bi	Na/Pt/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Pt/Bi/ Y-La	Na/Pt/Bi/ Zr-La	Na/Pt/Bi/ Pr-La	Na/Pt/Bi/ Ce-La
Rb/Hf	Rb/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Hf/ Y-La	Rb/Hf/ Zr-La	Rb/Hf/ Pr-La	Rb/Hf/ Ce-La
Ca/Cs	Ca/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Cs/ Y-La	Ca/Cs/ Zr-La	Ca/Cs/ Pr-La	Ca/Cs/ Ce-La
Ca/Mg/Na	Ca/Mg/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Mg/Na/ Y-La	Ca/Mg/Na/ Zr-La	Ca/Mg/Na/ Pr-La	Ca/Mg/Na/ Ce-La
Hf/Bi	Hf/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Hf/Bi/ Y-La	Hf/Bi/ Zr-La	Hf/Bi/ Pr-La	Hf/Bi/ Ce-La
Sr/Sn	Sr/Sn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Sn/ Y-La	Sr/Sn/ Zr-La	Sr/Sn/ Pr-La	Sr/Sn/ Ce-La
Sr/W	Sr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/W/ Y-La	Sr/W/ Zr-La	Sr/W/ Pr-La	Sr/W/ Ce-La
Sr/Nb	Sr/Nb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Nb/ Y-La	Sr/Nb/ Zr-La	Sr/Nb/ Pr-La	Sr/Nb/ Ce-La
Zr/W	Zr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zr/W/ Y-La	Zr/W/ Zr-La	Zr/W/ Pr-La	Zr/W/ Ce-La
Y/W	Y/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Y/W/ Y-La	Y/W/ Zr-La	Y/W/ Pr-La	Y/W/ Ce-La
Na/W	Na/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/W/ Y-La	Na/W/ Zr-La	Na/W/ Pr-La	Na/W/ Ce-La
Bi/W	Bi/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/W/ Y-La	Bi/W/ Zr-La	Bi/W/ Pr-La	Bi/W/ Ce-La

Bi/Cs	Bi/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/Cs/ Y-La	Bi/Cs/ Zr-La	Bi/Cs/ Pr-La	Bi/Cs/ Ce-La
Bi/Ca	Bi/Ca/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/Ca/ Y-La	Bi/Ca/ Zr-La	Bi/Ca/ Pr-La	Bi/Ca/ Ce-La
Bi/Sn	Bi/Sn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/Sn/ Y-La	Bi/Sn/ Zr-La	Bi/Sn/ Pr-La	Bi/Sn/ Ce-La
Bi/Sb	Bi/Sb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/Sb/ Y-La	Bi/Sb/ Zr-La	Bi/Sb/ Pr-La	Bi/Sb/ Ce-La
Ge/Hf	Ge/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ge/Hf/ Y-La	Ge/Hf/ Zr-La	Ge/Hf/ Pr-La	Ge/Hf/ Ce-La
Hf/Sm	Hf/Sm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Hf/Sm/ Y-La	Hf/Sm/ Zr-La	Hf/Sm/ Pr-La	Hf/Sm/ Ce-La
Sb/Ag	Sb/Ag/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Ag/ Y-La	Sb/Ag/ Zr-La	Sb/Ag/ Pr-La	Sb/Ag/ Ce-La
Sb/Bi	Sb/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Bi/ Y-La	Sb/Bi/ Zr-La	Sb/Bi/ Pr-La	Sb/Bi/ Ce-La
Sb/Au	Sb/Au/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Au/ Y-La	Sb/Au/ Zr-La	Sb/Au/ Pr-La	Sb/Au/ Ce-La
Sb/Sm	Sb/Sm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Sm/ Y-La	Sb/Sm/ Zr-La	Sb/Sm/ Pr-La	Sb/Sm/ Ce-La
Sb/Sr	Sb/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Sr/ Y-La	Sb/Sr/ Zr-La	Sb/Sr/ Pr-La	Sb/Sr/ Ce-La
Sb/W	Sb/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/W/ Y-La	Sb/W/ Zr-La	Sb/W/ Pr-La	Sb/W/ Ce-La
Sb/Hf	Sb/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Hf/ Y-La	Sb/Hf/ Zr-La	Sb/Hf/ Pr-La	Sb/Hf/ Ce-La
Sb/Yb	Sb/Yb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Yb/ Y-La	Sb/Yb/ Zr-La	Sb/Yb/ Pr-La	Sb/Yb/ Ce-La
Sb/Sn	Sb/Sn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sb/Sn/ Y-La	Sb/Sn/ Zr-La	Sb/Sn/ Pr-La	Sb/Sn/ Ce-La
Yb/Au	Yb/Au/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/Au/ Y-La	Yb/Au/ Zr-La	Yb/Au/ Pr-La	Yb/Au/ Ce-La
Yb/Ta	Yb/Ta/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/Ta/ Y-La	Yb/Ta/ Zr-La	Yb/Ta/ Pr-La	Yb/Ta/ Ce-La
Yb/W	Yb/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/W/ Y-La	Yb/W/ Zr-La	Yb/W/ Pr-La	Yb/W/ Ce-La
Yb/Sr	Yb/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/Sr/ Y-La	Yb/Sr/ Zr-La	Yb/Sr/ Pr-La	Yb/Sr/ Ce-La
Yb/Pb	Yb/Pb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/Pb/ Y-La	Yb/Pb/ Zr-La	Yb/Pb/ Pr-La	Yb/Pb/ Ce-La
Yb/W	Yb/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/W/ Y-La	Yb/W/ Zr-La	Yb/W/ Pr-La	Yb/W/ Ce-La
Yb/Ag	Yb/Ag/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/Ag/ Y-La	Yb/Ag/ Zr-La	Yb/Ag/ Pr-La	Yb/Ag/ Ce-La

Au/Sr	Au/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Au/Sr/ Y-La	Au/Sr/ Zr-La	Au/Sr/ Pr-La	Au/Sr/ Ce-La
W/Ge	W/Ge/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	W/Ge/ Y-La	W/Ge/ Zr-La	W/Ge/ Pr-La	W/Ge/ Ce-La
Ta/Sr	Ta/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ta/Sr/ Y-La	Ta/Sr/ Zr-La	Ta/Sr/ Pr-La	Ta/Sr/ Ce-La
Ta/Hf	Ta/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ta/Hf/ Y-La	Ta/Hf/ Zr-La	Ta/Hf/ Pr-La	Ta/Hf/ Ce-La
W/Au	W/Au/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	W/Au/ Y-La	W/Au/ Zr-La	W/Au/ Pr-La	W/Au/ Ce-La
Ca/W	Ca/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/W/ Y-La	Ca/W/ Zr-La	Ca/W/ Pr-La	Ca/W/ Ce-La
Au/Re	Au/Re/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Au/Re/ Y-La	Au/Re/ Zr-La	Au/Re/ Pr-La	Au/Re/ Ce-La
Sm/Li	Sm/Li/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Li/ Y-La	Sm/Li/ Zr-La	Sm/Li/ Pr-La	Sm/Li/ Ce-La
La/K	La/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/K/ Y-La	La/K/ Zr-La	La/K/ Pr-La	La/K/ Ce-La
Zn/Cs	Zn/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zn/Cs/ Y-La	Zn/Cs/ Zr-La	Zn/Cs/ Pr-La	Zn/Cs/ Ce-La
Na/K/Mg	Na/K/Mg/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/K/Mg/ Y-La	Na/K/Mg/ Zr-La	Na/K/Mg/ Pr-La	Na/K/Mg/ Ce-La
Zr/Cs	Zr/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zr/Cs/ Y-La	Zr/Cs/ Zr-La	Zr/Cs/ Pr-La	Zr/Cs/ Ce-La
Ca/Ce	Ca/Ce/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Ce/ Y-La	Ca/Ce/ Zr-La	Ca/Ce/ Pr-La	Ca/Ce/ Ce-La
Na/Li/Cs	Na/Li/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Li/Cs/ Y-La	Na/Li/Cs/ Zr-La	Na/Li/Cs/ Pr-La	Na/Li/Cs/ Ce-La
Li/Sr	Li/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Sr/ Y-La	Li/Sr/ Zr-La	Li/Sr/ Pr-La	Li/Sr/ Ce-La
La/Dy/K	La/Dy/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Dy/K/ Y-La	La/Dy/K/ Zr-La	La/Dy/K/ Pr-La	La/Dy/K/ Ce-La
Dy/K	Dy/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Dy/K/ Y-La	Dy/K/ Zr-La	Dy/K/ Pr-La	Dy/K/ Ce-La
La/Mg	La/Mg/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Mg/ Y-La	La/Mg/ Zr-La	La/Mg/ Pr-La	La/Mg/ Ce-La
Na/Nd/In/K	Na/Nd/In/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Nd/In/K/ Y-La	Na/Nd/In/K/ Zr-La	Na/Nd/In/K/ Pr-La	Na/Nd/In/K/ Ce-La
In/Sr	In/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	In/Sr/ Y-La	In/Sr/ Zr-La	In/Sr/ Pr-La	In/Sr/ Ce-La
Sr/Cs	Sr/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Cs/ Y-La	Sr/Cs/ Zr-La	Sr/Cs/ Pr-La	Sr/Cs/ Ce-La
Rb/Ga/Tm/Cs	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ Y-La	Rb/Ga/Tm/Cs/ Zr-La	Rb/Ga/Tm/Cs/ Pr-La	Rb/Ga/Tm/Cs/ Ce-La

Ga/Cs	Ga/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ga/Cs/ Y-La	Ga/Cs/ Zr-La	Ga/Cs/ Pr-La	Ga/Cs/ Ce-La
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/La/Zr/Ag/ Y-La	K/La/Zr/Ag/ Zr-La	K/La/Zr/Ag/ Pr-La	K/La/Zr/Ag/ Ce-La
Lu/Fe	Lu/Fe/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Lu/Fe/ Y-La	Lu/Fe/ Zr-La	Lu/Fe/ Pr-La	Lu/Fe/ Ce-La
Sr/Tm	Sr/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Tm/ Y-La	Sr/Tm/ Zr-La	Sr/Tm/ Pr-La	Sr/Tm/ Ce-La
La/Dy	La/Dy/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Dy/ Y-La	La/Dy/ Zr-La	La/Dy/ Pr-La	La/Dy/ Ce-La
Sm/Li/Sr	Sm/Li/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Li/Sr/ Y-La	Sm/Li/Sr/ Zr-La	Sm/Li/Sr/ Pr-La	Sm/Li/Sr/ Ce-La
Mg/K	Mg/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/K/ Y-La	Mg/K/ Zr-La	Mg/K/ Pr-La	Mg/K/ Ce-La
Li/Rb/Ga	Li/Rb/Ga/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Rb/Ga/ Y-La	Li/Rb/Ga/ Zr-La	Li/Rb/Ga/ Pr-La	Li/Rb/Ga/ Ce-La
Li/Cs/Tm	Li/Cs/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/Tm/ Y-La	Li/Cs/Tm/ Zr-La	Li/Cs/Tm/ Pr-La	Li/Cs/Tm/ Ce-La
Zr/K	Zr/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zr/K/ Y-La	Zr/K/ Zr-La	Zr/K/ Pr-La	Zr/K/ Ce-La
Li/Cs	Li/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/Cs/ Y-La	Li/Cs/ Zr-La	Li/Cs/ Pr-La	Li/Cs/ Ce-La
Li/K/La	Li/K/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Li/K/La/ Y-La	Li/K/La/ Zr-La	Li/K/La/ Pr-La	Li/K/La/ Ce-La
Ce/Zr/La	Ce/Zr/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ce/Zr/La/ Y-La	Ce/Zr/La/ Zr-La	Ce/Zr/La/ Pr-La	Ce/Zr/La/ Ce-La
Ca/Al/La	Ca/Al/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Al/La/ Y-La	Ca/Al/La/ Zr-La	Ca/Al/La/ Pr-La	Ca/Al/La/ Ce-La
Sr/Zn/La	Sr/Zn/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Zn/La/ Y-La	Sr/Zn/La/ Zr-La	Sr/Zn/La/ Pr-La	Sr/Zn/La/ Ce-La
Sr/Cs/Zn	Sr/Cs/Zn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Cs/Zn/ Y-La	Sr/Cs/Zn/ Zr-La	Sr/Cs/Zn/ Pr-La	Sr/Cs/Zn/ Ce-La
Sm/Cs	Sm/Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Cs/ Y-La	Sm/Cs/ Zr-La	Sm/Cs/ Pr-La	Sm/Cs/ Ce-La
In/K	In/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	In/K/ Y-La	In/K/ Zr-La	In/K/ Pr-La	In/K/ Ce-La
Ho/Cs/Li/La	Ho/Cs/Li/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ Y-La	Ho/Cs/Li/La/ Zr-La	Ho/Cs/Li/La/ Pr-La	Ho/Cs/Li/La/ Ce-La
Cs/La/Na	Cs/La/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/La/Na/ Y-La	Cs/La/Na/ Zr-La	Cs/La/Na/ Pr-La	Cs/La/Na/ Ce-La
La/S/Sr	La/S/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/S/Sr/ Y-La	La/S/Sr/ Zr-La	La/S/Sr/ Pr-La	La/S/Sr/ Ce-La
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/La/Zr/Ag/ Y-La	K/La/Zr/Ag/ Zr-La	K/La/Zr/Ag/ Pr-La	K/La/Zr/Ag/ Ce-La

Lu/Ti	Lu/Ti/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Lu/Ti/ Y-La	Lu/Ti/ Zr-La	Lu/Ti/ Pr-La	Lu/Ti/ Ce-La
Pr/Zn	Pr/Zn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Pr/Zn/ Y-La	Pr/Zn/ Zr-La	Pr/Zn/ Pr-La	Pr/Zn/ Ce-La
Rb/Sr/La	Rb/Sr/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Sr/La/ Y-La	Rb/Sr/La/ Zr-La	Rb/Sr/La/ Pr-La	Rb/Sr/La/ Ce-La
Na/Sr/Eu/Ca	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ Y-La	Na/Sr/Eu/Ca/ Zr-La	Na/Sr/Eu/Ca/ Pr-La	Na/Sr/Eu/Ca/ Ce-La
K/Cs/Sr/La	K/Cs/Sr/La/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	K/Cs/Sr/La/ Y-La	K/Cs/Sr/La/ Zr-La	K/Cs/Sr/La/ Pr-La	K/Cs/Sr/La/ Ce-La
Na/Sr/Lu	Na/Sr/Lu/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Sr/Lu/ Y-La	Na/Sr/Lu/ Zr-La	Na/Sr/Lu/ Pr-La	Na/Sr/Lu/ Ce-La
Sr/Eu/Dy	Sr/Eu/Dy/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Eu/Dy/ Y-La	Sr/Eu/Dy/ Zr-La	Sr/Eu/Dy/ Pr-La	Sr/Eu/Dy/ Ce-La
Lu/Nb	Lu/Nb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Lu/Nb/ Y-La	Lu/Nb/ Zr-La	Lu/Nb/ Pr-La	Lu/Nb/ Ce-La
La/Dy/Gd	La/Dy/Gd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Dy/Gd/ Y-La	La/Dy/Gd/ Zr-La	La/Dy/Gd/ Pr-La	La/Dy/Gd/ Ce-La
Na/Mg/Ti/P	Na/Mg/Ti/P/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Mg/Ti/P/ Y-La	Na/Mg/Ti/P/ Zr-La	Na/Mg/Ti/P/ Pr-La	Na/Mg/Ti/P/ Ce-La
Na/Pt	Na/Pt/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Pt/ Y-La	Na/Pt/ Zr-La	Na/Pt/ Pr-La	Na/Pt/ Ce-La
Gd/Li/K	Gd/Li/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Gd/Li/K/ Y-La	Gd/Li/K/ Zr-La	Gd/Li/K/ Pr-La	Gd/Li/K/ Ce-La
Rb/K/Lu	Rb/K/Lu/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/K/Lu/ Y-La	Rb/K/Lu/ Zr-La	Rb/K/Lu/ Pr-La	Rb/K/Lu/ Ce-La
Sr/La/Dy/S	Sr/La/Dy/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/La/Dy/S/ Y-La	Sr/La/Dy/S/ Zr-La	Sr/La/Dy/S/ Pr-La	Sr/La/Dy/S/ Ce-La
Na/Ce/Co	Na/Ce/Co/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Ce/Co/ Y-La	Na/Ce/Co/ Zr-La	Na/Ce/Co/ Pr-La	Na/Ce/Co/ Ce-La
Na/Ce	Na/Ce/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Ce/ Y-La	Na/Ce/ Zr-La	Na/Ce/ Pr-La	Na/Ce/ Ce-La
Na/Ga/Gd/Al	Na/Ga/Gd/Al/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ Y-La	Na/Ga/Gd/Al/ Zr-La	Na/Ga/Gd/Al/ Pr-La	Na/Ga/Gd/Al/ Ce-La
Ba/Rh/Ta	Ba/Rh/Ta/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ba/Rh/Ta/ Y-La	Ba/Rh/Ta/ Zr-La	Ba/Rh/Ta/ Pr-La	Ba/Rh/Ta/ Ce-La
Ba/Ta	Ba/Ta/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ba/Ta/ Y-La	Ba/Ta/ Zr-La	Ba/Ta/ Pr-La	Ba/Ta/ Ce-La
Na/Al/Bi	Na/Al/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Al/Bi/ Y-La	Na/Al/Bi/ Zr-La	Na/Al/Bi/ Pr-La	Na/Al/Bi/ Ce-La
Cs/Eu/S	Cs/Eu/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/Eu/S/ Y-La	Cs/Eu/S/ Zr-La	Cs/Eu/S/ Pr-La	Cs/Eu/S/ Ce-La
Sm/Tm/Yb/Fe	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ Y-La	Sm/Tm/Yb/Fe/ Zr-La	Sm/Tm/Yb/Fe/ Pr-La	Sm/Tm/Yb/Fe/ Ce-La

Sm/Tm/Yb	Sm/Tm/Yb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sm/Tm/Yb/ Y-La	Sm/Tm/Yb/ Zr-La	Sm/Tm/Yb/ Pr-La	Sm/Tm/Yb/ Ce-La
Hf/Zr/Ta	Hf/Zr/Ta/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Hf/Zr/Ta/ Y-La	Hf/Zr/Ta/ Zr-La	Hf/Zr/Ta/ Pr-La	Hf/Zr/Ta/ Ce-La
Rb/Gd/Li/K	Rb/Gd/Li/K/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ Y-La	Rb/Gd/Li/K/ Zr-La	Rb/Gd/Li/K/ Pr-La	Rb/Gd/Li/K/ Ce-La
Gd/Ho/Al/P	Gd/Ho/Al/P/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ Y-La	Gd/Ho/Al/P/ Zr-La	Gd/Ho/Al/P/ Pr-La	Gd/Ho/Al/P/ Ce-La
Na/Ca/Lu	Na/Ca/Lu/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Ca/Lu/ Y-La	Na/Ca/Lu/ Zr-La	Na/Ca/Lu/ Pr-La	Na/Ca/Lu/ Ce-La
Cu/Sn	Cu/Sn/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cu/Sn/ Y-La	Cu/Sn/ Zr-La	Cu/Sn/ Pr-La	Cu/Sn/ Ce-La
Ag/Au	Ag/Au/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ag/Au/ Y-La	Ag/Au/ Zr-La	Ag/Au/ Pr-La	Ag/Au/ Ce-La
Al/Bi	Al/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Al/Bi/ Y-La	Al/Bi/ Zr-La	Al/Bi/ Pr-La	Al/Bi/ Ce-La
Al/Mo	Al/Mo/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Al/Mo/ Y-La	Al/Mo/ Zr-La	Al/Mo/ Pr-La	Al/Mo/ Ce-La
Al/Nb	Al/Nb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Al/Nb/ Y-La	Al/Nb/ Zr-La	Al/Nb/ Pr-La	Al/Nb/ Ce-La
Au/Pt	Au/Pt/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Au/Pt/ Y-La	Au/Pt/ Zr-La	Au/Pt/ Pr-La	Au/Pt/ Ce-La
Ga/Bi	Ga/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ga/Bi/ Y-La	Ga/Bi/ Zr-La	Ga/Bi/ Pr-La	Ga/Bi/ Ce-La
Mg/W	Mg/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/W/ Y-La	Mg/W/ Zr-La	Mg/W/ Pr-La	Mg/W/ Ce-La
Pb/Au	Pb/Au/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Pb/Au/ Y-La	Pb/Au/ Zr-La	Pb/Au/ Pr-La	Pb/Au/ Ce-La
Sn/Mg	Sn/Mg/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sn/Mg/ Y-La	Sn/Mg/ Zr-La	Sn/Mg/ Pr-La	Sn/Mg/ Ce-La
Zn/Bi	Zn/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zn/Bi/ Y-La	Zn/Bi/ Zr-La	Zn/Bi/ Pr-La	Zn/Bi/ Ce-La
Sr/Ta	Sr/Ta/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Ta/ Y-La	Sr/Ta/ Zr-La	Sr/Ta/ Pr-La	Sr/Ta/ Ce-La
Na	Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/ Y-La	Na/ Zr-La	Na/ Pr-La	Na/ Ce-La
Sr	Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/ Y-La	Sr/ Zr-La	Sr/ Pr-La	Sr/ Ce-La
Ca	Ca/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/ Y-La	Ca/ Zr-La	Ca/ Pr-La	Ca/ Ce-La
Yb	Yb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Yb/ Y-La	Yb/ Zr-La	Yb/ Pr-La	Yb/ Ce-La
Cs	Cs/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Cs/ Y-La	Cs/ Zr-La	Cs/ Pr-La	Cs/ Ce-La

Sb	Sb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆ / Zn/Bi	Sb/ Y-La/ Zn/Bi	Sb/ Zr-La/ Zn/Bi	Sb/ Pr-La/ Zn/Bi	Sb/ Ce-La/ Zn/Bi
Gd/Ho	Gd/Ho/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Gd/Ho/ Y-La	Gd/Ho/ Zr-La	Gd/Ho/ Pr-La	Gd/Ho/ Ce-La
Zr/Bi	Zr/Bi/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Zr/Bi/ Y-La	Zr/Bi/ Zr-La	Zr/Bi/ Pr-La	Zr/Bi/ Ce-La
Ho/Sr	Ho/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ho/Sr/ Y-La	Ho/Sr/ Zr-La	Ho/Sr/ Pr-La	Ho/Sr/ Ce-La
Gd/Ho/Sr	Gd/Ho/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Gd/Ho/Sr/ Y-La	Gd/Ho/Sr/ Zr-La	Gd/Ho/Sr/ Pr-La	Gd/Ho/Sr/ Ce-La
Ca/Sr	Ca/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Sr/ Y-La	Ca/Sr/ Zr-La	Ca/Sr/ Pr-La	Ca/Sr/ Ce-La
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Sr/W/ Y-La	Ca/Sr/W/ Zr-La	Ca/Sr/W/ Pr-La	Ca/Sr/W/ Ce-La
Na/Zr/Eu/Tm	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ Y-La	Na/Zr/Eu/Tm/ Zr-La	Na/Zr/Eu/Tm/ Pr-La	Na/Zr/Eu/Tm/ Ce-La
Sr/Ho/Tm/Na	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ Y-La	Sr/Ho/Tm/Na/ Zr-La	Sr/Ho/Tm/Na/ Pr-La	Sr/Ho/Tm/Na/ Ce-La
Sr/Pb	Sr/Pb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Pb/ Y-La	Sr/Pb/ Zr-La	Sr/Pb/ Pr-La	Sr/Pb/ Ce-La
Sr/W/Li	Sr/W/Li/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/W/Li/ Y-La	Sr/W/Li/ Zr-La	Sr/W/Li/ Pr-La	Sr/W/Li/ Ce-La
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Sr/W/ Y-La	Ca/Sr/W/ Zr-La	Ca/Sr/W/ Pr-La	Ca/Sr/W/ Ce-La
Sr/Hf	Sr/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Hf/ Y-La	Sr/Hf/ Zr-La	Sr/Hf/ Pr-La	Sr/Hf/ Ce-La
Au/Re	Au/Re/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Au/Re/ Y-La	Au/Re/ Zr-La	Au/Re/ Pr-La	Au/Re/ Ce-La
Sr/W	Sr/W/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/W/ Y-La	Sr/W/ Zr-La	Sr/W/ Pr-La	Sr/W/ Ce-La
La/Nd	La/Nd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Nd/ Y-La	La/Nd/ Zr-La	La/Nd/ Pr-La	La/Nd/ Ce-La
La/Sm	La/Sm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Sm/ Y-La	La/Sm/ Zr-La	La/Sm/ Pr-La	La/Sm/ Ce-La
La/Ce	La/Ce/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Ce/ Y-La	La/Ce/ Zr-La	La/Ce/ Pr-La	La/Ce/ Ce-La
La/Sr	La/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Sr/ Y-La	La/Sr/ Zr-La	La/Sr/ Pr-La	La/Sr/ Ce-La
La/Nd/Sr	La/Nd/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Nd/Sr/ Y-La	La/Nd/Sr/ Zr-La	La/Nd/Sr/ Pr-La	La/Nd/Sr/ Ce-La
La/Bi/Sr	La/Bi/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Bi/Sr/ Y-La	La/Bi/Sr/ Zr-La	La/Bi/Sr/ Pr-La	La/Bi/Sr/ Ce-La
La/Ce/Nd/Sr	La/Ce/Nd/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ Y-La	La/Ce/Nd/Sr/ Zr-La	La/Ce/Nd/Sr/ Pr-La	La/Ce/Nd/Sr/ Ce-La

La/Bi/Ce/Nd/Sr	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Y-La	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Zr-La	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Pr-La	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Ce-La
Eu/Gd	Eu/Gd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Eu/Gd/ Y-La	Eu/Gd/ Zr-La	Eu/Gd/ Pr-La	Eu/Gd/ Ce-La
Ca/Na	Ca/Na/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ca/Na/ Y-La	Ca/Na/ Zr-La	Ca/Na/ Pr-La	Ca/Na/ Ce-La
Eu/Sm	Eu/Sm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Eu/Sm/ Y-La	Eu/Sm/ Zr-La	Eu/Sm/ Pr-La	Eu/Sm/ Ce-La
Eu/Sr	Eu/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Eu/Sr/ Y-La	Eu/Sr/ Zr-La	Eu/Sr/ Pr-La	Eu/Sr/ Ce-La
Mg/Sr	Mg/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/Sr/ Y-La	Mg/Sr/ Zr-La	Mg/Sr/ Pr-La	Mg/Sr/ Ce-La
Ce/Mg	Ce/Mg/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Ce/Mg/ Y-La	Ce/Mg/ Zr-La	Ce/Mg/ Pr-La	Ce/Mg/ Ce-La
Gd/Sm	Gd/Sm/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Gd/Sm/ Y-La	Gd/Sm/ Zr-La	Gd/Sm/ Pr-La	Gd/Sm/ Ce-La
Au/Pb	Au/Pb/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Au/Pb/ Y-La	Au/Pb/ Zr-La	Au/Pb/ Pr-La	Au/Pb/ Ce-La
Bi/Hf	Bi/Hf/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Bi/Hf/ Y-La	Bi/Hf/ Zr-La	Bi/Hf/ Pr-La	Bi/Hf/ Ce-La
Rb/S	Rb/S/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/S/ Y-La	Rb/S/ Zr-La	Rb/S/ Pr-La	Rb/S/ Ce-La
Sr/Nd	Sr/Nd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Sr/Nd/ Y-La	Sr/Nd/ Zr-La	Sr/Nd/ Pr-La	Sr/Nd/ Ce-La
Eu/Y	Eu/Y/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Eu/Y/ Y-La	Eu/Y/ Zr-La	Eu/Y/ Pr-La	Eu/Y/ Ce-La
Mg/Nd	Mg/Nd/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/Nd/ Y-La	Mg/Nd/ Zr-La	Mg/Nd/ Pr-La	Mg/Nd/ Ce-La
La/Mg	La/Mg/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	La/Mg/ Y-La	La/Mg/ Zr-La	La/Mg/ Pr-La	La/Mg/ Ce-La
Mg/Nd/Fe	Mg/Nd/Fe/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Mg/Nd/Fe/ Y-La	Mg/Nd/Fe/ Zr-La	Mg/Nd/Fe/ Pr-La	Mg/Nd/Fe/ Ce-La
Rb/Sr	Rb/Sr/ La _{3,8} Nd _{0,2} O ₆	Rb/Sr/ Y-La	Rb/Sr/ Zr-La	Rb/Sr/ Pr-La	Rb/Sr/ Ce-La

Таблица 4. Катализаторы (Кат.), легированные конкретными легирующими добавками (Лег.)

Лег./Кат.	Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Y ₂ O ₃	MgO
Eu/Na	Eu/Na/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Eu/Na/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Eu/Na/ Y ₂ O ₃	Eu/Na/ MgO
Sr/Na	Sr/Na/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Sr/Na/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Sr/Na/ Y ₂ O ₃	Sr/Na/ MgO
Na/Zr/Eu/Ca	Na/Zr/Eu/Ca/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Na/Zr/Eu/Ca/ Y ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Ca/ MgO
Mg/Na	Mg/Na/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Mg/Na/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Mg/Na/ Y ₂ O ₃	Mg/Na/ MgO
Sr/Sm/Ho/Tm	Sr/Sm/Ho/Tm/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Sr/Sm/Ho/Tm/ Y ₂ O ₃	Sr/Sm/Ho/Tm/ MgO
Sr/W	Sr/W/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Sr/W/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Sr/W/ Y ₂ O ₃	Sr/W/ MgO
Mg/La/K	Mg/La/K/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Mg/La/K/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Mg/La/K/ Y ₂ O ₃	Mg/La/K/ MgO
Na/K/Mg/Tm	Na/K/Mg/Tm/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Na/K/Mg/Tm/ Y ₂ O ₃	Na/K/Mg/Tm/ MgO
Na/Dy/K	Na/Dy/K/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Na/Dy/K/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Na/Dy/K/ Y ₂ O ₃	Na/Dy/K/ MgO
Na/La/Dy	Na/La/Dy/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Na/La/Dy/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Na/La/Dy/ Y ₂ O ₃	Na/La/Dy/ MgO

Na/La/Eu	Na/La/Eu/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/La/Eu/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/La/Eu/ Y ₂ O ₃	Na/La/Eu/ MgO
Na/La/Eu/In	Na/La/Eu/In/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/La/Eu/In/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/La/Eu/In/ Y ₂ O ₃	Na/La/Eu/In/ MgO
Na/La/K	Na/La/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/La/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/La/K/ Y ₂ O ₃	Na/La/K/ MgO
Na/La/Li/Cs	Na/La/Li/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/La/Li/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/La/Li/Cs/ Y ₂ O ₃	Na/La/Li/Cs/ MgO
K/La	K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/La/ Y ₂ O ₃	K/La/ MgO
K/La/S	K/La/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/La/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/La/S/ Y ₂ O ₃	K/La/S/ MgO
K/Na	K/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/Na/ Y ₂ O ₃	K/Na/ MgO
Li/Cs	Li/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/ MgO
Li/Cs/La	Li/Cs/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/La/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/La/ MgO
Li/Cs/La/Tm	Li/Cs/La/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/La/Tm/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/La/Tm/ MgO
Li/Cs/Sr/Tm	Li/Cs/Sr/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/Sr/Tm/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/Sr/Tm/ MgO
Li/Sr/Cs	Li/Sr/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Sr/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Sr/Cs/ Y ₂ O ₃	Li/Sr/Cs/ MgO
Li/Sr/Zn/K	Li/Sr/Zn/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Sr/Zn/K/ Y ₂ O ₃	Li/Sr/Zn/K/ MgO
Li/Ga/Cs	Li/Ga/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Ga/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Ga/Cs/ Y ₂ O ₃	Li/Ga/Cs/ MgO
Li/K/Sr/La	Li/K/Sr/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/K/Sr/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/K/Sr/La/ Y ₂ O ₃	Li/K/Sr/La/ MgO
Li/Na	Li/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Na/ Y ₂ O ₃	Li/Na/ MgO
Li/Na/Rb/Ga	Li/Na/Rb/Ga/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Na/Rb/Ga/ Y ₂ O ₃	Li/Na/Rb/Ga/ MgO
Li/Na/Sr	Li/Na/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Na/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Na/Sr/ Y ₂ O ₃	Li/Na/Sr/ MgO
Li/Na/Sr/La	Li/Na/Sr/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Na/Sr/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Na/Sr/La/ Y ₂ O ₃	Li/Na/Sr/La/ MgO
Li/Sm/Cs	Li/Sm/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Sm/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Sm/Cs/ Y ₂ O ₃	Li/Sm/Cs/ MgO
Ba/Sm/Yb/S	Ba/Sm/Yb/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ba/Sm/Yb/S/ Y ₂ O ₃	Ba/Sm/Yb/S/ MgO
Ba/Tm/K/La	Ba/Tm/K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ba/Tm/K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ba/Tm/K/La/ Y ₂ O ₃	Ba/Tm/K/La/ MgO

Ba/Tm/Zn/K	Ba/Tm/Zn/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ba/Tm/Zn/K/ Y ₂ O ₃	Ba/Tm/Zn/K/ MgO
Cs/K/La	Cs/K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/K/La/ Y ₂ O ₃	Cs/K/La/ MgO
Cs/La/Tm/Na	Cs/La/Tm/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/La/Tm/Na/ Y ₂ O ₃	Cs/La/Tm/Na/ MgO
Cs/Li/K/La	Cs/Li/K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/Li/K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/Li/K/La/ Y ₂ O ₃	Cs/Li/K/La/ MgO
Sm/Li/Sr/Cs	Sm/Li/Sr/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Li/Sr/Cs/ Y ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/Cs/ MgO
Sr/Cs/La	Sr/Cs/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Cs/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Cs/La/ Y ₂ O ₃	Sr/Cs/La/ MgO
Sr/Tm/Li/Cs	Sr/Tm/Li/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Tm/Li/Cs/ Y ₂ O ₃	Sr/Tm/Li/Cs/ MgO
Zn/K	Zn/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zn/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zn/K/ Y ₂ O ₃	Zn/K/ MgO
Zr/Cs/K/La	Zr/Cs/K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zr/Cs/K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zr/Cs/K/La/ Y ₂ O ₃	Zr/Cs/K/La/ MgO
Rb/Ca/In/Ni	Rb/Ca/In/Ni/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Ca/In/Ni/ Y ₂ O ₃	Rb/Ca/In/Ni/ MgO
Sr/Ho/Tm	Sr/Ho/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Ho/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Ho/Tm/ Y ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/ MgO
La/Nd/S	La/Nd/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Nd/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Nd/S/ Y ₂ O ₃	La/Nd/S/ MgO
Li/Rb/Ca	Li/Rb/Ca/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Rb/Ca/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Rb/Ca/ Y ₂ O ₃	Li/Rb/Ca/ MgO
Li/K	Li/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/K/ Y ₂ O ₃	Li/K/ MgO
Tm/Lu/Ta/P	Tm/Lu/Ta/P/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Tm/Lu/Ta/P/ Y ₂ O ₃	Tm/Lu/Ta/P/ MgO
Rb/Ca/Dy/P	Rb/Ca/Dy/P/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Ca/Dy/P/ Y ₂ O ₃	Rb/Ca/Dy/P/ MgO
Mg/La/Yb/Zn	Mg/La/Yb/Zn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Mg/La/Yb/Zn/ Y ₂ O ₃	Mg/La/Yb/Zn/ MgO
Rb/Sr/Lu	Rb/Sr/Lu/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Sr/Lu/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Sr/Lu/ Y ₂ O ₃	Rb/Sr/Lu/ MgO
Na/Sr/Lu/Nb	Na/Sr/Lu/Nb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Sr/Lu/Nb/ Y ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/Nb/ MgO
Na/Eu/Hf	Na/Eu/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Eu/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Eu/Hf/ Y ₂ O ₃	Na/Eu/Hf/ MgO
Dy/Rb/Gd	Dy/Rb/Gd/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Dy/Rb/Gd/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Dy/Rb/Gd/ Y ₂ O ₃	Dy/Rb/Gd/ MgO
Na/Pt/Bi	Na/Pt/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Pt/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Pt/Bi/ Y ₂ O ₃	Na/Pt/Bi/ MgO

Rb/Hf	Rb/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Hf/ Y ₂ O ₃	Rb/Hf/ MgO
Ca/Cs	Ca/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Cs/ Y ₂ O ₃	Ca/Cs/ MgO
Ca/Mg/Na	Ca/Mg/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Mg/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Mg/Na/ Y ₂ O ₃	Ca/Mg/Na/ MgO
Hf/Bi	Hf/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Hf/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Hf/Bi/ Y ₂ O ₃	Hf/Bi/ MgO
Sr/Sn	Sr/Sn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Sn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Sn/ Y ₂ O ₃	Sr/Sn/ MgO
Sr/W	Sr/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/W/ Y ₂ O ₃	Sr/W/ MgO
Sr/Nb	Sr/Nb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Nb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Nb/ Y ₂ O ₃	Sr/Nb/ MgO
Zr/W	Zr/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zr/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zr/W/ Y ₂ O ₃	Zr/W/ MgO
Y/W	Y/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Y/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Y/W/ Y ₂ O ₃	Y/W/ MgO
Na/W	Na/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/W/ Y ₂ O ₃	Na/W/ MgO
Bi/W	Bi/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/W/ Y ₂ O ₃	Bi/W/ MgO
Bi/Cs	Bi/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/Cs/ Y ₂ O ₃	Bi/Cs/ MgO
Bi/Ca	Bi/Ca/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/Ca/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/Ca/ Y ₂ O ₃	Bi/Ca/ MgO
Bi/Sn	Bi/Sn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/Sn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/Sn/ Y ₂ O ₃	Bi/Sn/ MgO
Bi/Sb	Bi/Sb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/Sb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/Sb/ Y ₂ O ₃	Bi/Sb/ MgO
Ge/Hf	Ge/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ge/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ge/Hf/ Y ₂ O ₃	Ge/Hf/ MgO
Hf/Sm	Hf/Sm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Hf/Sm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Hf/Sm/ Y ₂ O ₃	Hf/Sm/ MgO
Sb/Ag	Sb/Ag/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Ag/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Ag/ Y ₂ O ₃	Sb/Ag/ MgO
Sb/Bi	Sb/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Bi/ Y ₂ O ₃	Sb/Bi/ MgO
Sb/Au	Sb/Au/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Au/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Au/ Y ₂ O ₃	Sb/Au/ MgO
Sb/Sm	Sb/Sm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Sm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Sm/ Y ₂ O ₃	Sb/Sm/ MgO
Sb/Sr	Sb/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Sr/ Y ₂ O ₃	Sb/Sr/ MgO

Sb/W	Sb/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/W/ Y ₂ O ₃	Sb/W/ MgO
Sb/Hf	Sb/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Hf/ Y ₂ O ₃	Sb/Hf/ MgO
Sb/Yb	Sb/Yb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Yb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Yb/ Y ₂ O ₃	Sb/Yb/ MgO
Sb/Sn	Sb/Sn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/Sn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/Sn/ Y ₂ O ₃	Sb/Sn/ MgO
Yb/Au	Yb/Au/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/Au/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/Au/ Y ₂ O ₃	Yb/Au/ MgO
Yb/Ta	Yb/Ta/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/Ta/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/Ta/ Y ₂ O ₃	Yb/Ta/ MgO
Yb/W	Yb/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/W/ Y ₂ O ₃	Yb/W/ MgO
Yb/Sr	Yb/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/Sr/ Y ₂ O ₃	Yb/Sr/ MgO
Yb/Pb	Yb/Pb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/Pb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/Pb/ Y ₂ O ₃	Yb/Pb/ MgO
Yb/W	Yb/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/W/ Y ₂ O ₃	Yb/W/ MgO
Yb/Ag	Yb/Ag/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/Ag/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/Ag/ Y ₂ O ₃	Yb/Ag/ MgO
Au/Sr	Au/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Au/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Au/Sr/ Y ₂ O ₃	Au/Sr/ MgO
W/Ge	W/Ge/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	W/Ge/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	W/Ge/ Y ₂ O ₃	W/Ge/ MgO
Ta/Sr	Ta/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ta/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ta/Sr/ Y ₂ O ₃	Ta/Sr/ MgO
Ta/Hf	Ta/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ta/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ta/Hf/ Y ₂ O ₃	Ta/Hf/ MgO
W/Au	W/Au/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	W/Au/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	W/Au/ Y ₂ O ₃	W/Au/ MgO
Ca/W	Ca/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/W/ Y ₂ O ₃	Ca/W/ MgO
Au/Re	Au/Re/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Au/Re/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Au/Re/ Y ₂ O ₃	Au/Re/ MgO
Sm/Li	Sm/Li/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Li/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Li/ Y ₂ O ₃	Sm/Li/ MgO
La/K	La/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/K/ Y ₂ O ₃	La/K/ MgO
Zn/Cs	Zn/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zn/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zn/Cs/ Y ₂ O ₃	Zn/Cs/ MgO
Na/K/Mg	Na/K/Mg/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/K/Mg/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/K/Mg/ Y ₂ O ₃	Na/K/Mg/ MgO

Zr/Cs	Zr/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zr/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zr/Cs/ Y ₂ O ₃	Zr/Cs/ MgO
Ca/Ce	Ca/Ce/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Ce/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Ce/ Y ₂ O ₃	Ca/Ce/ MgO
Na/Li/Cs	Na/Li/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Li/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Li/Cs/ Y ₂ O ₃	Na/Li/Cs/ MgO
Li/Sr	Li/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Sr/ Y ₂ O ₃	Li/Sr/ MgO
La/Dy/K	La/Dy/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Dy/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Dy/K/ Y ₂ O ₃	La/Dy/K/ MgO
Dy/K	Dy/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Dy/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Dy/K/ Y ₂ O ₃	Dy/K/ MgO
La/Mg	La/Mg/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Mg/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Mg/ Y ₂ O ₃	La/Mg/ MgO
Na/Nd/In/K	Na/Nd/In/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Nd/In/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Nd/In/K/ Y ₂ O ₃	Na/Nd/In/K/ MgO
In/Sr	In/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	In/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	In/Sr/ Y ₂ O ₃	In/Sr/ MgO
Sr/Cs	Sr/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Cs/ Y ₂ O ₃	Sr/Cs/ MgO
Rb/Ga/Tm/Cs	Rb/Ga/Tm/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Ga/Tm/Cs/ Y ₂ O ₃	Rb/Ga/Tm/Cs/ MgO
Ga/Cs	Ga/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ga/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ga/Cs/ Y ₂ O ₃	Ga/Cs/ MgO
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/La/Zr/Ag/ Y ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ MgO
Lu/Fe	Lu/Fe/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Lu/Fe/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Lu/Fe/ Y ₂ O ₃	Lu/Fe/ MgO
Sr/Tm	Sr/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Tm/ Y ₂ O ₃	Sr/Tm/ MgO
La/Dy	La/Dy/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Dy/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Dy/ Y ₂ O ₃	La/Dy/ MgO
Sm/Li/Sr	Sm/Li/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Li/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Li/Sr/ Y ₂ O ₃	Sm/Li/Sr/ MgO
Mg/K	Mg/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Mg/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Mg/K/ Y ₂ O ₃	Mg/K/ MgO
Li/Rb/Ga	Li/Rb/Ga/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Rb/Ga/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Rb/Ga/ Y ₂ O ₃	Li/Rb/Ga/ MgO
Li/Cs/Tm	Li/Cs/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/Tm/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/Tm/ MgO
Zr/K	Zr/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zr/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zr/K/ Y ₂ O ₃	Zr/K/ MgO
Li/Cs	Li/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/Cs/ Y ₂ O ₃	Li/Cs/ MgO

Li/K/La	Li/K/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Li/K/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Li/K/La/ Y ₂ O ₃	Li/K/La/ MgO
Ce/Zr/La	Ce/Zr/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ce/Zr/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ce/Zr/La/ Y ₂ O ₃	Ce/Zr/La/ MgO
Ca/Al/La	Ca/Al/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Al/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Al/La/ Y ₂ O ₃	Ca/Al/La/ MgO
Sr/Zn/La	Sr/Zn/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Zn/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Zn/La/ Y ₂ O ₃	Sr/Zn/La/ MgO
Sr/Cs/Zn	Sr/Cs/Zn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Cs/Zn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Cs/Zn/ Y ₂ O ₃	Sr/Cs/Zn/ MgO
Sm/Cs	Sm/Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Cs/ Y ₂ O ₃	Sm/Cs/ MgO
In/K	In/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	In/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	In/K/ Y ₂ O ₃	In/K/ MgO
Ho/Cs/Li/La	Ho/Cs/Li/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ho/Cs/Li/La/ Y ₂ O ₃	Ho/Cs/Li/La/ MgO
Cs/La/Na	Cs/La/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/La/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/La/Na/ Y ₂ O ₃	Cs/La/Na/ MgO
La/S/Sr	La/S/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/S/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/S/Sr/ Y ₂ O ₃	La/S/Sr/ MgO
K/La/Zr/Ag	K/La/Zr/Ag/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/La/Zr/Ag/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/La/Zr/Ag/ Y ₂ O ₃	K/La/Zr/Ag/ MgO
Lu/Tl	Lu/Tl/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Lu/Tl/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Lu/Tl/ Y ₂ O ₃	Lu/Tl/ MgO
Pr/Zn	Pr/Zn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Pr/Zn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Pr/Zn/ Y ₂ O ₃	Pr/Zn/ MgO
Rb/Sr/La	Rb/Sr/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Sr/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Sr/La/ Y ₂ O ₃	Rb/Sr/La/ MgO
Na/Sr/Eu/Ca	Na/Sr/Eu/Ca/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Sr/Eu/Ca/ Y ₂ O ₃	Na/Sr/Eu/Ca/ MgO
K/Cs/Sr/La	K/Cs/Sr/La/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	K/Cs/Sr/La/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	K/Cs/Sr/La/ Y ₂ O ₃	K/Cs/Sr/La/ MgO
Na/Sr/Lu	Na/Sr/Lu/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Sr/Lu/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Sr/Lu/ Y ₂ O ₃	Na/Sr/Lu/ MgO
Sr/Eu/Dy	Sr/Eu/Dy/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Eu/Dy/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Eu/Dy/ Y ₂ O ₃	Sr/Eu/Dy/ MgO
Lu/Nb	Lu/Nb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Lu/Nb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Lu/Nb/ Y ₂ O ₃	Lu/Nb/ MgO
La/Dy/Gd	La/Dy/Gd/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Dy/Gd/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Dy/Gd/ Y ₂ O ₃	La/Dy/Gd/ MgO
Na/Mg/Tl/P	Na/Mg/Tl/P/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Mg/Tl/P/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Mg/Tl/P/ Y ₂ O ₃	Na/Mg/Tl/P/ MgO
Na/Pt	Na/Pt/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Pt/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Pt/ Y ₂ O ₃	Na/Pt/ MgO

Gd/Li/K	Gd/Li/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Gd/Li/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Gd/Li/K/ Y ₂ O ₃	Gd/Li/K/ MgO
Rb/K/Lu	Rb/K/Lu/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/K/Lu/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/K/Lu/ Y ₂ O ₃	Rb/K/Lu/ MgO
Sr/La/Dy/S	Sr/La/Dy/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/La/Dy/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/La/Dy/S/ Y ₂ O ₃	Sr/La/Dy/S/ MgO
Na/Ce/Co	Na/Ce/Co/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Ce/Co/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Ce/Co/ Y ₂ O ₃	Na/Ce/Co/ MgO
Na/Ce	Na/Ce/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Ce/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Ce/ Y ₂ O ₃	Na/Ce/ MgO
Na/Ga/Gd/Al	Na/Ga/Gd/Al/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Ga/Gd/Al/ Y ₂ O ₃	Na/Ga/Gd/Al/ MgO
Ba/Rh/Ta	Ba/Rh/Ta/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ba/Rh/Ta/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ba/Rh/Ta/ Y ₂ O ₃	Ba/Rh/Ta/ MgO
Ba/Ta	Ba/Ta/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ba/Ta/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ba/Ta/ Y ₂ O ₃	Ba/Ta/ MgO
Na/Al/Bi	Na/Al/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Al/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Al/Bi/ Y ₂ O ₃	Na/Al/Bi/ MgO
Cs/Eu/S	Cs/Eu/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/Eu/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/Eu/S/ Y ₂ O ₃	Cs/Eu/S/ MgO
Sm/Tm/Yb/Fe	Sm/Tm/Yb/Fe/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Tm/Yb/Fe/ Y ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/Fe/ MgO
Sm/Tm/Yb	Sm/Tm/Yb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sm/Tm/Yb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sm/Tm/Yb/ Y ₂ O ₃	Sm/Tm/Yb/ MgO
Hf/Zr/Ta	Hf/Zr/Ta/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Hf/Zr/Ta/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Hf/Zr/Ta/ Y ₂ O ₃	Hf/Zr/Ta/ MgO
Rb/Gd/Li/K	Rb/Gd/Li/K/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/Gd/Li/K/ Y ₂ O ₃	Rb/Gd/Li/K/ MgO
Gd/Ho/Al/P	Gd/Ho/Al/P/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Gd/Ho/Al/P/ Y ₂ O ₃	Gd/Ho/Al/P/ MgO
Na/Ca/Lu	Na/Ca/Lu/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Ca/Lu/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Ca/Lu/ Y ₂ O ₃	Na/Ca/Lu/ MgO
Cu/Sn	Cu/Sn/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cu/Sn/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cu/Sn/ Y ₂ O ₃	Cu/Sn/ MgO
Ag/Au	Ag/Au/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ag/Au/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ag/Au/ Y ₂ O ₃	Ag/Au/ MgO
Al/Bi	Al/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Al/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Al/Bi/ Y ₂ O ₃	Al/Bi/ MgO
Al/Mo	Al/Mo/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Al/Mo/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Al/Mo/ Y ₂ O ₃	Al/Mo/ MgO
Al/Nb	Al/Nb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Al/Nb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Al/Nb/ Y ₂ O ₃	Al/Nb/ MgO
Au/Pt	Au/Pt/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Au/Pt/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Au/Pt/ Y ₂ O ₃	Au/Pt/ MgO

Ga/Bi	Ga/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ga/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ga/Bi/ Y ₂ O ₃	Ga/Bi/ MgO
Mg/W	Mg/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Mg/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Mg/W/ Y ₂ O ₃	Mg/W/ MgO
Pb/Au	Pb/Au/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Pb/Au/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Pb/Au/ Y ₂ O ₃	Pb/Au/ MgO
Sn/Mg	Sn/Mg/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sn/Mg/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sn/Mg/ Y ₂ O ₃	Sn/Mg/ MgO
Zn/Bi	Zn/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zn/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zn/Bi/ Y ₂ O ₃	Zn/Bi/ MgO
Sr/Ta	Sr/Ta/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Ta/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Ta/ Y ₂ O ₃	Sr/Ta/ MgO
Na	Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/ Y ₂ O ₃	Na/ MgO
Sr	Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/ Y ₂ O ₃	Sr/ MgO
Ca	Ca/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/ Y ₂ O ₃	Ca/ MgO
Yb	Yb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Yb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Yb/ Y ₂ O ₃	Yb/ MgO
Cs	Cs/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Cs/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Cs/ Y ₂ O ₃	Cs/ MgO
Sb	Sb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sb/ Y ₂ O ₃	Sb/ MgO
Gd/Ho	Gd/Ho/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Gd/Ho/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Gd/Ho/ Y ₂ O ₃	Gd/Ho/ MgO
Zr/Bi	Zr/Bi/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Zr/Bi/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Zr/Bi/ Y ₂ O ₃	Zr/Bi/ MgO
Ho/Sr	Ho/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ho/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ho/Sr/ Y ₂ O ₃	Ho/Sr/ MgO
Gd/Ho/Sr	Gd/Ho/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Gd/Ho/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Gd/Ho/Sr/ Y ₂ O ₃	Gd/Ho/Sr/ MgO
Ca/Sr	Ca/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Sr/ Y ₂ O ₃	Ca/Sr/ MgO
Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Sr/W/ Y ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ MgO
Na/Zr/Eu/Tm	Na/Zr/Eu/Tm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Na/Zr/Eu/Tm/ Y ₂ O ₃	Na/Zr/Eu/Tm/ MgO
Sr/Ho/Tm/Na	Sr/Ho/Tm/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Ho/Tm/Na/ Y ₂ O ₃	Sr/Ho/Tm/Na/ MgO
Sr/Pb	Sr/Pb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Pb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Pb/ Y ₂ O ₃	Sr/Pb/ MgO
Sr/W/Li	Sr/W/Li/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/W/Li/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/W/Li/ Y ₂ O ₃	Sr/W/Li/ MgO

Ca/Sr/W	Ca/Sr/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Sr/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Sr/W/ Y ₂ O ₃	Ca/Sr/W/ MgO
Sr/Hf	Sr/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/Hf/ Y ₂ O ₃	Sr/Hf/ MgO
Au/Re	Au/Re/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Au/Re/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Au/Re/ Y ₂ O ₃	Au/Re/ MgO
Sr/W	Sr/W/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Sr/W/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Sr/W/ Y ₂ O ₃	Sr/W/ MgO
La/Nd	La/Nd/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Nd/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Nd/ Y ₂ O ₃	La/Nd/ MgO
La/Sm	La/Sm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Sm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Sm/ Y ₂ O ₃	La/Sm/ MgO
La/Ce	La/Ce/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Ce/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Ce/ Y ₂ O ₃	La/Ce/ MgO
La/Sr	La/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Sr/ Y ₂ O ₃	La/Sr/ MgO
La/Nd/Sr	La/Nd/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Nd/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Nd/Sr/ Y ₂ O ₃	La/Nd/Sr/ MgO
La/Bi/Sr	La/Bi/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Bi/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Bi/Sr/ Y ₂ O ₃	La/Bi/Sr/ MgO
La/Ce/Nd/Sr	La/Ce/Nd/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Ce/Nd/Sr/ Y ₂ O ₃	La/Ce/Nd/Sr/ MgO
La/Bi/Ce/Nd/Sr	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ Y ₂ O ₃	La/Bi/Ce/Nd/Sr/ MgO
Eu/Gd	Eu/Gd/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Eu/Gd/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Eu/Gd/ Y ₂ O ₃	Eu/Gd/ MgO
Ca/Na	Ca/Na/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ca/Na/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ca/Na/ Y ₂ O ₃	Ca/Na/ MgO
Eu/Sm	Eu/Sm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Eu/Sm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Eu/Sm/ Y ₂ O ₃	Eu/Sm/ MgO
Eu/Sr	Eu/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Eu/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Eu/Sr/ Y ₂ O ₃	Eu/Sr/ MgO
Mg/Sr	Mg/Sr/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Mg/Sr/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Mg/Sr/ Y ₂ O ₃	Mg/Sr/ MgO
Ce/Mg	Ce/Mg/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Ce/Mg/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Ce/Mg/ Y ₂ O ₃	Ce/Mg/ MgO
Gd/Sm	Gd/Sm/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Gd/Sm/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Gd/Sm/ Y ₂ O ₃	Gd/Sm/ MgO
Au/Pb	Au/Pb/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Au/Pb/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Au/Pb/ Y ₂ O ₃	Au/Pb/ MgO
Bi/Hf	Bi/Hf/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Bi/Hf/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Bi/Hf/ Y ₂ O ₃	Bi/Hf/ MgO
Rb/S	Rb/S/ Ln _{14-x} Ln _{2x} O ₆	Rb/S/ La _{4-x} Ln _{1x} O ₆	Rb/S/ Y ₂ O ₃	Rb/S/ MgO

Sr/Nd	Sr/Nd/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Sr/Nd/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Sr/Nd/ Y ₂ O ₃	Sr/Nd/ MgO
Eu/Y	Eu/Y/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Eu/Y/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Eu/Y/ Y ₂ O ₃	Eu/Y/ MgO
Mg/Nd	Mg/Nd/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Mg/Nd/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Mg/Nd/ Y ₂ O ₃	Mg/Nd/ MgO
La/Mg	La/Mg/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	La/Mg/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	La/Mg/ Y ₂ O ₃	La/Mg/ MgO
Mg/Nd/Fe	Mg/Nd/Fe/ Ln _{1-4-x} Ln _{2-x} O ₆	Mg/Nd/Fe/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Mg/Nd/Fe/ Y ₂ O ₃	Mg/Nd/Fe/ MgO
Rb/Sr/ Rb/Sr/	Rb/Sr/ Rb/Sr/	Rb/Sr/ La _{4-x} Ln _{1-x} O ₆	Rb/Sr/ Y ₂ O ₃	Rb/Sr/ MgO

Катализаторы по изобретению можно анализировать масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для определения содержания элементов в катализаторах. ICP-MS представляет собой вид масс-спектрометрии, который является очень чувствительным и способен определять определенный спектр металлов и некоторые неметаллы в концентрациях ниже одной части на 10¹². ICP основан на совместном сочетании индуктивно связанной плазмы в качестве способа получения ионов (ионизации) с масс-спектрометром в качестве способа разделения и обнаружения ионов. Способы ICP-MS хорошо известны в данной области.

Как используют во всем описании, каталитический состав, представленный E¹/E²/E³ и т.д., где E¹, E² и E³, каждый независимо, представляет собой элемент или соединение, содержащее один или более элементов, относится к катализатору, состоящему из смеси E¹, E² и E³. E¹, E² и E³ и т.д. необязательно присутствуют в равных количествах и не нуждаются в образовании связи друг с другом. Например, катализатор, содержащий Li/MgO, относится к катализатору, содержащему Li и MgO, например Li/MgO может относиться к MgO, легированному Li. В качестве другого примера катализатор, содержащий Na/Mn/W/O, относится к катализатору, состоящему из смеси натрия, марганца, вольфрама и кислорода. Как правило, кислород находится в форме оксида металла.

В некоторых вариантах осуществления легирующие добавки присутствуют в катализаторах в количестве, например, менее чем 50 ат.%, менее чем 25 ат.%, менее чем 10 ат.%, менее чем 5 ат.% или менее чем 1 ат.%.

В других вариантах осуществления катализаторов массовое отношение (мас./мас.) основного материала катализатора к легирующему элементу(ам) находится в диапазоне от 1:1 до 10000:1, от 1:1 до 1000:1 или от 1:1 до 500:1.

2. Каталитические материалы.

Как указано выше, настоящее изобретение включает каталитический материал, содержащий множество смешанных металлооксидных катализаторов. Обычно каталитический материал содержит носитель. Носитель предпочтительно является пористым и имеет высокую площадь поверхности. В некоторых вариантах осуществления носитель является активным (т.е. обладает каталитической активностью). В других вариантах осуществления носитель является неактивным (т.е. некаталитическим). В некоторых вариантах осуществления носитель содержит неорганический оксид, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, CaO, SrO, ZrO₂, ZnO, LiAlO₂, MgAl₂O₄, MnO, MnO₂, Mn₂O₄, La₂O₃, активированный уголь, силикагель, цеолиты, активированные глины, активированный Al₂O₃, SiC, диатомовую землю, оксид магния, алюмосиликаты, алюминат кальция или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления носитель содержит SiO₂. В других вариантах осуществления носитель содержит MgO. В других вариантах осуществления, носитель содержит иттрий, например Y₂O₃. В других вариантах осуществления носитель содержит ZrO₂. В других вариантах осуществления носитель содержит La₂O₃.

В других вариантах осуществления носитель содержит AlPO₄, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, CaO, SrO, TiO₂, ZrO₂, MgO, SiO₂, ZrO₂, HfO₂, In₂O₃ или их комбинации. В других вариантах осуществления катализатор может служить в качестве носителя для другого катализатора. Например, катализатор, который может содержать материал каталитического носителя и быть прикреплен к или встроен внутрь носителя, представляет собой другой катализатор. Например, в некоторых вариантах осуществления каталитический носитель может содержать SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, ZnO или их комбинации.

В других вариантах осуществления материал носителя содержит карбонат. Например, в некоторых вариантах осуществления материал носителя содержит MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, Y₂(CO₃)₃, La₂(CO₃)₃ или их комбинации.

Оптимальное количество катализатора, присутствующего на носителе, зависит *inter alia* от каталитической активности катализатора. В некоторых вариантах осуществления количество катализатора, присутствующего на носителе, находится в диапазоне от 1 до 100 мас.ч. катализатора на 100 мас.ч. носителя или от 10 до 50 мас.ч. катализатора на 100 мас.ч. носителя. В других вариантах осуществления количество катализатора, присутствующего на носителе, находится в диапазоне 100-200 частей катализато-

ра на 100 мас.ч. носителя, или 200-500 частей катализатора на 100 мас.ч. носителя, или 500-1000 частей катализатора на 100 мас.ч. носителя.

Обычно гетерогенные катализаторы используют или в их чистой форме, или смешанными с инертными материалами носителей, такими как диоксид кремния, оксид алюминия и т.д., как описано выше. Смешивание с инертными материалами можно использовать для снижения и/или управления большими температурными неоднородностями внутри слоя реактора, которые часто наблюдают в случае сильных экзотермических (или эндотермических) реакций. В случае сложных многостадийных реакций, таких как реакция преобразования метана в этилен (ОСМ), конкретные материалы смеси могут избирательно замедлять или гасить одну или более желаемых реакций системы и способствовать нежелательным побочным реакциям. Например, в случае окислительного сочетания метана диоксид кремния и оксид алюминия могут гасить метильные радикалы и, таким образом, предотвращать образование этана. В определенных аспектах настоящее изобретение обеспечивает каталитический материал, который учитывает эти проблемы, обычно связанные с материалом носителя катализатора. Соответственно в определенных вариантах осуществления каталитическую активность каталитического материала можно настраивать посредством смешивания двух или более катализаторов и/или материалов носителей катализаторов. Смешанный каталитический материал может содержать катализатор, как описано в настоящем описании, в комбинации с другим каталитическим материалом, например дополнительным сыпучим катализатором или каталитической нанопроволокой, как описано в совместно рассматриваемой заявке США № 13/115082, которая, таким образом, включена посредством ссылки во всей полноте, и/или инертным материалом носителя.

Смешанные каталитические материалы содержат любой из катализаторов, описанных в настоящем описании. Например, смешанные каталитические материалы могут содержать множество катализаторов, как описано в настоящем описании, и любую одну или более каталитических нанопроволок, сыпучих материалов и инертных материалов носителей. Каталитические материалы могут быть нелегированными или могут быть легированными любыми из легирующих добавок, описанными в настоящем описании.

В одном из вариантов осуществления смесь катализатора содержит по меньшей мере один компонент 1 типа и по меньшей мере один компонент 2 типа. Компоненты 1 типа включают катализаторы, которые имеют высокую ОСМ активность при умеренно низких температурах, и компоненты 2 типа включают катализаторы, которые имеют ограниченную или нулевую ОСМ активность при этих умеренно низких температурах, но обладают ОСМ активностью при более высоких температурах. Например, в некоторых вариантах осуществления компонент 1 типа представляет собой катализатор (например, смешанный оксид Mn/Mg, Na/Mn/W или редкоземельных элементов), который имеет высокую ОСМ активность при умеренно низких температурах. Например, компонент 1 типа может иметь выход C_2 более чем 5% или более чем 10% при температурах менее чем 800°C, менее чем 700°C или менее чем 600°C. Компонент 2 типа может иметь выход C_2 менее чем 0,1%, менее чем 1% или менее чем 5% при температурах менее чем 800°C, менее чем 700°C или менее чем 600°C. Компонент 2 типа может иметь выход C_2 более чем 0,1%, более чем 1%, более чем 5% или более чем 10% при температурах более чем 800°C, более чем 700°C или более чем 600°C. Конкретные компоненты 1 типа включают любые из катализаторов, как описано в настоящем описании, тогда как конкретные компоненты 2 типа включают другие сыпучие катализаторы ОСМ или каталитические нанопроволоки. Смесь катализатора дополнительно может содержать инертные материалы носителей, как описано выше (например, диоксид кремния, оксид алюминия, карбид кремния и т.д.).

В определенных вариантах осуществления компонент 2 типа выполняет функцию разбавителя аналогично инертному материалу и, таким образом, способствует снижению и/или управлению горячими точками в слое катализатора, обусловленными экзотермическими свойствами реакции ОСМ. Однако, поскольку компонент 2 типа представляет собой катализатор ОСМ, хотя и не особенно активный, он может предотвращать протекание нежелательных побочных реакций, например гашение метильных радикалов. Дополнительно управление горячими точками оказывает положительный эффект на продление срока службы катализатора.

Например, обнаружено, что разбавление активных катализаторов из оксидов лантанидов для ОСМ (например, как описано выше) в соотношении целых 10:1 с использованием MgO , который сам по себе не является активным катализатором ОСМ при температуре, при которой работает оксид лантанида, является хорошим путем для минимизации "горячих точек" в слое катализатора в реакторе, при этом сохраняя эффективность избирательности и выхода катализатора. С другой стороны, выполнение того же разбавления кварцем SiO_2 не является эффективным, поскольку он, похоже, гасит метильные радикалы, что способствует снижению избирательности к C_2 .

В еще одном другом варианте осуществления компоненты 2 типа представляют собой хорошие катализаторы окислительной дегидрогенизации (ODH) при той же температуре, при которой компоненты 1 типа являются хорошими катализаторами ОСМ. В этом варианте осуществления соотношение этилен/этан получаемой газовой смеси можно настраивать в пользу повышения этилена. В другом варианте осуществления компоненты 2 типа представляют собой не только хорошие катализаторы ODH при той

же температуре, при которой компоненты 1 типа являются хорошими катализаторами ОСМ, но также ограничены умеренной ОСМ активностью при этих температурах.

В соответствующих вариантах осуществления каталитическую эффективность каталитического материала настраивают путем выбора конкретных компонентов 1 типа и 2 типа в смеси катализатора. В другом варианте осуществления каталитическую эффективность настраивают путем корректирования соотношения компонентов 1 типа и 2 типа в каталитическом материале. Например, катализатор 1 типа может представлять собой катализатор для конкретной стадии в каталитической реакции, тогда как катализатор 2 типа может быть специфичен для другой стадии в каталитической реакции. Например, катализатор 1 типа можно оптимизировать для образования метильных радикалов и катализатор 2 типа можно оптимизировать для образования этана или этилена.

В других вариантах осуществления материал катализатора содержит по меньшей мере два различных компонента (компонент 1, компонент 2, компонент 3 и т.д.). Различные компоненты могут иметь различную морфологию, например нанопроволоки, наночастицы, сыпучее вещество и т.д. Различные компоненты в материале катализатора могут иметь, но необязательно, одинаковую химическую композицию и различаться только морфологией и/или размером частиц. Это различие в морфологии и размере частиц может вести к различию в реакционной способности при конкретной температуре. Кроме того, различие в морфологии и размере частиц компонентов каталитического материала благоприятно для создания гомогенной смеси, которая может оказывать положительный эффект на эффективность катализатора. Также различие в морфологии и размере частиц компонентов смеси делает возможным управление и настройку распределения макропор в слое реактора и, таким образом, его каталитической эффективности. Дополнительный уровень настройки микропор может быть достигнут посредством смешивания катализаторов с различными химическими композициями и различной морфологией и/или размером частицы. Эффект близости будет благоприятным для избирательности реакции.

Для простоты иллюстрирования приведенное выше описание каталитических материалов часто относится к ОСМ; однако такие каталитические материалы имеют полезность в других каталитических реакциях, включая в качестве неограничивающих примеров окислительную дегидрогенизацию (ODH) алканов до соответствующих им алкенов, избирательное окисление алканов и алкенов и алкинов, окисление СО, сухой риформинг метана, избирательное окисление ароматических соединений, реакцию Фишера-Тропша, горение углеводородов и т.д.

Катализаторы ОСМ могут быть склонны к горячим точкам из-за выраженных экзотермических свойств реакции ОСМ. Разбавление таких катализаторов помогает управлять горячими точками. Однако разбавитель следует выбирать с осторожностью, чтобы не происходило снижение общей эффективности катализатора. Например, карбид кремния можно использовать в качестве разбавителя с небольшим влиянием на избирательность к ОСМ у смешанного каталитического материала, тогда как использование диоксида кремния в качестве разбавителя может значительно снижать избирательность к ОСМ. Хорошая теплопроводность SiC также полезна для минимизации горячих точек.

Использование разбавителя катализатора или материала носителя, который сам по себе является ОСМ активным, имеет значительные преимущества над более традиционными разбавителями, такими как диоксид кремния и оксид алюминия, которые могут гасить метильные радикалы и, таким образом, снижать ОСМ эффективность катализатора. Не ожидают, что ОСМ активный разбавитель имеет какое-либо нежелательное влияние на образование и время жизни метильных радикалов, и, таким образом, разбавление не должно оказывать какого-либо нежелательного влияния на эффективность катализатора. Таким образом, варианты осуществления изобретения включают каталитические составы, которые содержат катализатор ОСМ (например, любой из описываемых катализаторов) в комбинации с разбавителем или материалом носителя, который также является ОСМ активным. Также предусмотрены способы их применения в реакции ОСМ.

В некоторых вариантах осуществления указанный выше разбавитель содержит соединения щелочноземельных металлов, например оксиды щелочных металлов, карбонаты, сульфаты или фосфаты. Примеры разбавителей, которые можно использовать в различных вариантах осуществления, включают, но не ограничиваясь ими, MgO, MgCO₃, MgSO₄, Mg₃(PO₄)₂, MgAl₂O₄, CaO, CaCO₃, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂, CaAl₂O₄, SrO, SrCO₃, SrSO₄, Sr₃(PO₄)₂, SrAl₂O₄, BaO, BaCO₃, BaSO₄, Ba₃(PO₄)₂, BaAl₂O₄ и т.п. Большинство этих соединений очень дешевы, в частности MgO, CaO, MgCO₃, CaCO₃, SrO, SrCO₃, и, таким образом, очень привлекательны для применения в качестве разбавителей с экономической точки зрения. Кроме того, соединения магния, кальция и стронция также являются экологически благоприятными. Соответственно вариант осуществления изобретения относится к каталитическому материалу, который содержит катализатор в комбинации с разбавителем, выбранным из одного или более MgO, MgCO₃, MgSO₄, Mg₃(PO₄)₂, CaO, CaCO₃, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂, SrO, SrCO₃, SrSO₄, Sr₃(PO₄)₂, BaO, BaCO₃, BaSO₄, Ba₃(PO₄)₂. В некоторых конкретных вариантах осуществления разбавителями являются MgO, CaO, SrO, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃ или их комбинации. Также обеспечены способы применения приведенных выше каталитических материалов в реакции ОСМ. Способы включают преобразование метана в этан и/или этилен в присутствии каталитических материалов.

Указанные выше разбавители и носители можно использовать в любом числе способов. Например,

в некоторых вариантах осуществления носитель (например, MgO , CaO , $CaCO_3$, $SrCO_3$) можно использовать в форме гранулированных или монокристаллических (например, ячеистых) структур, и катализаторы можно импрегнировать или наносить на них. В других вариантах осуществления предусмотрена схема ядро/оболочка, и материал носителя может формировать часть ядра или оболочки. Например, ядро из MgO , CaO , $CaCO_3$ или $SrCO_3$ можно покрывать оболочкой любого из раскрытых каталитических составов.

В некоторых вариантах осуществления разбавитель имеет морфологию, выбранную из сыпучей (например, торгового сорта), нано (нанопроволоки, например, как описано в совместно рассматриваемой заявке США № 13/115082, которая, таким образом, включена посредством ссылки во всей полноте, наностержни, наночастицы и т.д.) или их комбинаций.

В некоторых вариантах осуществления разбавитель обладает каталитической активностью от нулевой до умеренной при рабочей температуре катализатора ОСМ. В некоторых других вариантах осуществления разбавитель обладает каталитической активностью от умеренной до высокой при температуре выше рабочей температуры катализатора ОСМ. В некоторых других вариантах осуществления разбавитель обладает каталитической активностью от нулевой до умеренной при рабочей температуре катализатора ОСМ и каталитической активностью от умеренной до высокой при температурах выше рабочей температуры катализатора ОСМ. Конкретные температуры для осуществления реакции ОСМ согласно настоящему изобретению составляют $800^{\circ}C$ или ниже, $750^{\circ}C$ или ниже, $700^{\circ}C$ или ниже, $650^{\circ}C$ или ниже, $600^{\circ}C$ или ниже и $550^{\circ}C$ или ниже.

Например, $CaCO_3$ представляет собой относительно хороший катализатор ОСМ при $T > 750^{\circ}C$ (50% избирательность, $>20\%$ преобразование), но, по существу, не обладает активностью при ниже $700^{\circ}C$. Соответственно ожидают, что разбавление катализаторов ОСМ материалом $CaCO_3$ (или SrO_3) не ведет к снижению эффективности ОСМ и в некоторых случаях даже ведет к более высокой эффективности, чем чистый катализатор.

В некоторых вариантах осуществления часть разбавителя в смеси катализатор/разбавитель составляет 0,01, 10, 30, 50, 70, 90 или 99,99% (процент по массе) или любое другое значение от 0,01 до 99,9%. В некоторых вариантах осуществления разбавление осуществляют с использованием готового к использованию катализатора ОСМ, например после кальцинирования. В некоторых других вариантах осуществления разбавление осуществляют перед конечным кальцинированием катализатора, т.е. катализатор и разбавитель кальцинируют вместе. В некоторых других вариантах осуществления разбавление также можно осуществлять во время синтеза, например для формирования смешанного оксида.

В некоторых вариантах осуществления смесь катализатор/разбавитель содержит более чем один катализатор и/или более чем один разбавитель. В некоторых других вариантах осуществления смесь катализатор/разбавитель гранулируют и сортируют по крупности, или преобразовывают в фигурные экструдаты, или наносят на монокристалл или пену, или используют в неизменном виде. Способы по изобретению включают использование преимуществ выраженных экзотермических свойств ОСМ путем разбавления катализатора другим катализатором, который (почти) неактивен в реакции ОСМ при рабочей температуре первого катализатора, но активен при более высокой температуре. В этих способах тепло, образуемое горячими точками первого катализатора, будет предоставлять необходимое тепло для второго катализатора, чтобы он стал активным.

3. Получение катализаторов и каталитических материалов.

Каталитические материалы можно получать согласно любому числу известных в данной области способов. Например, каталитические материалы можно получать после получения отдельных компонентов путем смешивания отдельных компонентов в их сухой форме, например смесь порошков, и необязательно можно использовать шаровой помол для снижения размера частицы и/или повышения смешивания. Каждый компонент можно добавлять вместе или один за другим для формирования слоистых частиц. Альтернативно отдельные компоненты можно смешивать перед кальцинированием, после кальцинирования или посредством смешивания уже кальцинированных компонентов с некальцинированными компонентами. Каталитические материалы также можно получать путем смешивания отдельных компонентов в их сухой форме и необязательно прессовать их вместе в "таблетки" с последующим кальцинированием выше $800^{\circ}C$ или выше $900^{\circ}C$.

Приведенные выше катализаторы можно легировать до или после образования смешанного оксида. В одном из вариантов осуществления одну или более солей металлов смешивают для получения раствора или суспензии, которую сушат и затем кальцинируют в диапазоне от 400 до $900^{\circ}C$ или от 500 до $700^{\circ}C$. В другом варианте осуществления смешанный оксид образуют сначала путем кальцинирования соли металла с последующим контактом с раствором, содержащим легирующий элемент, с последующей сушкой и/или кальцинированием от 300 до $800^{\circ}C$ или от 400 до $700^{\circ}C$.

В других примерах каталитические материалы получают путем смешивания отдельных компонентов с одним или более растворителями в суспензию или пульпу, и необязательное смешивание и/или шаровой помол можно использовать для максимизации однородности и уменьшения размера частиц. Примеры растворителей пульпы, которые можно использовать в этом контексте, включают, но, не ограничиваясь ими воду, спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, кетоны, сложные эфиры, амиды, альдегиды

ды, амины, алканы, алкены, алкины, ароматические соединения и т.д. В других вариантах осуществления отдельные компоненты осаждают на несущем материале, таком как диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, активированный уголь и т.п., или путем смешивания отдельных компонентов с использованием гранулятора с псевдоожиженным слоем. Также можно использовать комбинации любых из указанных выше способов.

Каталитические материалы необязательно могут содержать легирующую добавку, как описано более подробно в настоящем описании. В этом отношении легирующий материал(ы) можно добавлять во время получения отдельных компонентов, после получения отдельных компонентов, но перед их сушкой, после стадии сушки, но перед кальцинированием или после кальцинирования. Если используют более чем один легирующий материал, каждую легирующую добавку можно добавлять вместе или одну за другой для формирования прослойки легирующих добавок.

Легирующий материал(ы) также можно добавлять в виде сухих компонентов и необязательно можно использовать шаровой помол для повышения смешивания. В других вариантах осуществления легирующий материал(ы) добавляют в виде текучего вещества (например, раствора, суспензии, пульпы и т.д.) в сухие отдельные компоненты катализатора или в смешанный каталитический материал. Количество текучего вещества необязательно можно корректировать для оптимального увлажнения катализатора, что может вести к оптимальному покрытию частиц катализатора легирующим материалом. Смешивание и/или шаровой помол также можно использовать для максимизации легирующего покрытия и однородного распределения. Альтернативно легирующий материал(ы) добавляют в виде текучего вещества (например, раствора, суспензии, пульпы и т.д.) в суспензию или пульпу катализатора в растворителе. Встраивания легирующих добавок также можно достигать при применении любого из способов, описанных в другом месте в настоящем описании.

Как отмечено в настоящем описании, необязательная стадия кальцинирования обычно следует за необязательной стадией сушки при $T < 200^{\circ}\text{C}$ (конкретно $60\text{--}120^{\circ}\text{C}$) в обычной печи или вакуумной печи. Можно осуществлять кальцинирование отдельных компонентов каталитического материала или смешанного каталитического материала. Кальцинирование в целом осуществляют в печи/термостате при температуре выше минимальной температуры, при которой по меньшей мере один из компонентов разлагается или подвергается фазовому переходу, и ее можно осуществлять в инертной атмосфере (например, N_2 , Ar, He и т.д.), окисляющей атмосфере (воздух, O_2 и т.д.) или восстанавливающей атмосфере (H_2 , H_2/N_2 , H_2/Ar и т.д.). Атмосфера может представлять собой статичную атмосферу или поток газа и ее можно осуществлять при окружающем давлении, при $p < 1$ атм., в вакууме или при $p > 1$ атм. Обработку высоким давлением (при любой температуре) также можно использовать для вызывания фазового перехода, включая переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Кальцинирование, как правило, осуществляют в любой комбинации стадий, содержащих повышение, выдерживание и понижение. Например, повышение до 500°C , выдерживание при 500°C в течение 5 ч, понижение до КТ. Другой пример включает повышение до 100°C , выдерживание при 100°C в течение 2 ч, повышение до 300°C , выдерживание при 300°C в течение 4 ч, повышение до 550°C , выдерживание при 550°C в течение 4 ч, понижение до КТ. Условия кальцинирования (давление, тип атмосферы и т.д.) можно менять во время кальцинирования. В некоторых вариантах осуществления кальцинирование осуществляют до получения смешанного каталитического материала (т.е. кальцинируют отдельные компоненты), после получения смешанного каталитического материала, но перед легированием, после легирования отдельных компонентов или смешанного каталитического материала. Кальцинирование также можно осуществлять несколько раз, например, после получения катализатора и после легирования, а также можно осуществлять посредством микроволнового нагрева.

Каталитические материалы можно встраивать в слой реактора для осуществления любого числа каталитических реакций (например, OCM, ODH и т.п.). Соответственно в одном из вариантов осуществления настоящее изобретение обеспечивает каталитический материал, как описано в настоящем описании, в контакте с реактором и/или слоем реактора. Например, реактор может служить для осуществления реакции OCM, может представлять собой реактор с неподвижным слоем и может иметь диаметр более чем 1 дюйм. В этом отношении каталитический материал можно упаковывать чистым (без разбавителей) или разбавленным инертным материалом (например, песком, диоксидом кремния, оксидом алюминия и т.д.) Компоненты катализатора можно упаковывать равномерно, образуя гомогенный слой реактора.

Размер частицы отдельных компонентов в каталитическом материале также может изменять каталитическую активность и другие их свойства. Соответственно в одном из вариантов осуществления помол катализатора осуществляют до целевого среднего размера частицы или порошок катализатора просеивают для отбора конкретного размера частиц. В некоторых аспектах порошок катализатора можно прессовать в гранулы и гранулы катализатора можно необязательно молоть и/или просеивать для получения желаемого распределения размеров частиц.

В некоторых вариантах осуществления из материалов катализаторов, отдельно или со связующими средствами и/или разбавителями, можно создавать более крупные агрегатные формы, такие как гранулы, экструдаты или другие агрегаты частиц катализатора. Для простоты обсуждения такие более крупные

формы обычно обозначают в настоящем описании как "гранулы". Такие гранулы необязательно могут содержать связующее средство и/или материал носителя.

Каталитические материалы также включают любой из описываемых катализаторов, расположенных на твердом носителе или прикрепленных к нему. Например, катализаторы можно прикреплять к поверхности монолитного носителя. Монолиты включают структуры ячеистого типа, пены и другие структуры каталитических носителей, которые может получить специалист в данной области. В одном из вариантов осуществления носитель представляет собой ячеистую матрицу, сформированную из карбида кремния, и носитель дополнительно содержит описываемый катализатор, расположенный на поверхности.

Поскольку реакция ОСМ является очень экзотермической, может быть желательно снизить скорость преобразования на единицу объема реактора во избежание неконтролируемого роста температуры в слое катализатора, который может привести к горячим точкам, влияющим на эффективность и срок службы катализатора. Один способ снижения скорости реакции ОСМ на единицу объема реактора заключается в распределении активного катализатора на инертном носителе с сообщающимися крупными порами, как в керамических или металлических пенах (включая металлические сплавы, которые имеют сниженную способность вступать в реакцию с углеводородами в условиях реакции ОСМ), или использование массивов каналов в качестве керамического или металлического сборочного узла с ячеистой структурой.

В одном из вариантов осуществления обеспечивается каталитический материал, содержащий катализатор, как описано в настоящем описании, нанесенный на структурированный носитель. Примеры таких структурированных носителей включают, но не ограничиваясь ими, металлические пены, пены из карбида кремния или оксида алюминия, рифленую металлическую фольгу, устроенную для формирования массива каналов, экструдированные керамические соты, например кордиерит (доступен от Corning или NGK ceramics, USA), карбид кремния или оксид алюминия.

Загрузка активного катализатора на структурированный носитель находится в диапазоне от 1 до 500 мг на 1 мл компонента носителя, например от 5 до 100 мг на 1 мл структурированного носителя. Плотность ячеек в ячеистых структурированных материалах носителей может находиться в диапазоне от 100 до 900 CPSI (ячеек на квадратный дюйм), например, от 200 до 600 CPSI. Плотность пен может находиться в диапазоне от 10 до 100 PPI (пор на дюйм), например от 20 до 60 PPI.

В других вариантах осуществления экзотермическим эффектом реакции ОСМ можно, по меньшей мере частично, управлять путем смешивания активного каталитического материала с каталитически инертным материалом и прессования или экструдирования смеси в виде фигурных гранул или экструдатов. Затем в некоторых вариантах осуществления смешанные частицы можно загружать в реактор с плотным слоем. Экструдаты или гранулы имеют объем пор от 30 до 70% с массовой фракцией активного катализатора 5-50%. Полезные инертные материалы в этом отношении включают, но не ограничиваясь ими, MgO , CaO , Al_2O_3 , SiC и кордиерит.

Кроме снижения вероятности горячих точек в каталитическом реакторе, другие преимущества использования структурированной керамики с большим объемом пор в качестве каталитического носителя представляют собой сниженное сопротивление потоку при таком же объемном расходе газа в час в сравнении с плотным слоем, содержащим такое же количество катализатора.

Еще одним другим преимуществом использования таких носителей является возможность использования структурированного носителя для обеспечения признаков, которых трудно добиться в реакторе с плотным слоем. Например, структура носителя может улучшать смешивание или предоставление возможности расположения отложений активного катализатора по паттерну в объеме реактора. Такое расположение по паттерну может состоять из отложения множества прослоек каталитических материалов на носителе в дополнение к ОСМ активному компоненту для влияния на транспорт к катализатору или объединение каталитических функций, таких как добавление O_2 -ODH активности, CO_2 -OSM активности или CO_2 -ODH активности в системе в дополнение к O_2 -OSM активному материалу. Другая стратегия расположения по паттерну может служить для создания параллельного прохода внутри структурированного катализатора, который, по существу, не содержит активный катализатор, чтобы ограничивать общее преобразование внутри заданного объема катализатора на носителе.

Еще одно другое преимущество заключается в сниженной теплоемкости слоя структурированного катализатора относительно плотного слоя со схожей загрузкой активным катализатором, тем самым снижая время запуска.

Альтернативно такие подходы с катализаторами на носителях или в гранулированной форме можно использовать для других реакций, помимо ОСМ, таких как ODH, сухой риформинг метана, ФТ и все другие каталитические реакции.

В еще одном другом варианте осуществления катализаторы уплотняют полосами, образуя слой реактора из прослоек. Каждая прослойка состоит или из катализатора конкретного типа, морфологии или размера или конкретной смеси катализаторов. В одном из вариантов осуществления смесь катализаторов может обладать улучшенными свойствами в отношении спекаемости, т.е. более низкую склонность к спеканию, чем материал в его чистой форме. Ожидают, что более высокая устойчивость к спеканию повышает срок службы катализатора и улучшает механические свойства слоя реактора.

Специалисту в данной области будет очевидно, что возможны различные комбинации или альтернативы указанных выше способов, и такие вариации также включены в объем настоящего раскрытия.

4. Структура/физические характеристики описываемых катализаторов.

Обычно каталитический материал, описываемый в настоящем описании, содержит множество частиц оксида металла. В определенных вариантах осуществления каталитический материал дополнительно может содержать материал носителя. Общая площадь поверхности на 1 г каталитического материала может оказывать воздействие на каталитическую эффективность. Распределение размеров пор также может влиять на каталитическую эффективность. Площадь поверхности и распределение размеров пор каталитического материала можно определять с помощью измерений по БЭТ (по Брунауэру-Эмметту-Теллеру). В способах БЭТ используют адсорбцию азота при различных температурах и парциальных давлениях для определения площади поверхности и размеров пор катализаторов. Способы БЭТ определения площади поверхности и распределения размеров пор хорошо известны в данной области.

В некоторых вариантах осуществления каталитический материал имеет площадь поверхности от 0,1 до 100 м²/г, от 1 до 100 м²/г, от 1 до 50 м²/г, от 1 до 20 м²/г, от 1 до 10 м²/г, от 1 до 5 м²/г, от 1 до 4 м²/г, от 1 до 3 м²/г или от 1 до 2 м²/г.

Каталитические реакции

Настоящее изобретение обеспечивает гетерогенные катализаторы, которые обладают улучшенными каталитическими свойствами по отношению к соответствующему нелегированному катализатору. Катализаторы, описанные в настоящем описании, можно использовать в любом числе реакций, катализируемых гетерогенным катализатором. Примеры реакций, где описываемые катализаторы можно использовать, раскрыты в Farrauto and Bartholomew, "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes" Blackie Academic and Professional, первое издание, 1997, которая настоящим включена во всей полноте. Другие неограничивающие примеры реакций, где можно использовать катализаторы, включают окислительное сочетание метана (ОСМ) с этаном и этиленом; окислительную дегидрогенизацию (ODH) алканов до соответствующих алкенов, например окислительную дегидрогенизацию этана или пропана до этилена или пропилена соответственно; избирательное окисление алканов, алкенов и алкинов; окисление СО, сухой риформинг метана, избирательное окисление ароматических соединений; реакция Фишера-Тропша, крекинг углеводородов; и т.п. Реакции, катализируемые описываемыми катализаторами, рассмотрены более подробно ниже. Несмотря на то, что вариант осуществления изобретения описан более подробно ниже в контексте реакции ОСМ и других реакций, описанных в настоящем описании, катализаторы никоим образом не ограничены конкретно описанными реакциями.

Описываемые катализаторы, как правило, можно использовать в способах преобразования первого содержащего углерод соединения (например, углеводорода, СО или СО₂) во второе содержащее углерод соединение. В некоторых вариантах осуществления способы содержат приведение описываемого катализатора или содержащего его материала в контакт с газом, содержащим первое содержащее углерод соединение и окислитель, для получения второго содержащего углерод соединения. В некоторых вариантах осуществления первое содержащее углерод соединение представляет собой углеводород, СО, СО₂, метан, этан, пропан, гексан, циклогексан, октан или их комбинации. В других вариантах осуществления второе содержащее углерод соединение представляет собой углеводород, СО, СО₂, этан, этилен, пропан, пропилен, гексан, гексен, циклогексан, циклогексен, бициклогексан, октан, октен или гексадекан. В некоторых вариантах осуществления окислителем является кислород, озон, оксид азота (I), оксид азота (II), вода, диоксид углерода или их комбинации.

В других вариантах осуществления, приведенного выше, способ преобразования первого содержащего углерод соединения во второе содержащее углерод соединение осуществляют при температуре ниже 100°C, ниже 200°C, ниже 300°C, ниже 400°C, ниже 500°C, ниже 600°C, ниже 700°C, ниже 800°C, ниже 900°C или ниже 1000°C. В определенных вариантах осуществления способ представляет собой ОСМ, и способ осуществляют при температуре ниже 600°C, ниже 700°C, ниже 800°C или ниже 900°C. В других вариантах осуществления способ преобразования первого содержащего углерод соединения со вторым содержащим углерод соединением осуществляют при давлении выше 0,5 атм., выше 1 атм., выше 2 атм., выше 5 атм., выше 10 атм., выше 25 атм. или выше 50 атм.

Каталитические реакции, описанные в настоящем описании, можно осуществлять с использованием стандартного лабораторного оборудования, известного специалистам в данной области, например, как описано в патенте США 6350716, который включен в настоящее описание во всей полноте.

Как указано выше, катализаторы, описанные в настоящем описании, обладают улучшенной каталитической активностью по сравнению с соответствующим нелегированным катализатором. В некоторых вариантах осуществления избирательность, выход, преобразование или их комбинации в реакции, катализируемой данными катализаторами, лучше избирательности, выхода, преобразования или их комбинаций в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором в тех же условиях. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор обладает такой каталитической активностью, что выход продукта в реакции, катализируемой настоящим катализатором, более чем в 1,1 раза, более чем в 1,25 раза, более чем в 1,5 раза, более чем в 2,0 раза, более чем в 3,0 раза или

более чем в 4,0 раза превышает выход продукта в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором (т.е. катализатор, который содержит тот же основной материал, но другие легирующие добавки или вообще их не содержит).

В других вариантах осуществления катализатор обладает такой каталитической активностью, что избирательность для желаемого продукта(ов) в реакции, катализируемой настоящим катализатором, более чем в 1,1 раза, более чем в 1,25 раза, более чем в 1,5 раза, более чем в 2,0 раза, более чем в 3,0 раза или более чем в 4,0 раза превышает выход продукта в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором.

В других вариантах осуществления катализатор обладает такой каталитической активностью, что преобразование реагента в реакции, катализируемой настоящим катализатором, более чем в 1,1 раза, более чем в 1,25 раза, более чем в 1,5 раза, более чем в 2,0 раза, более чем в 3,0 раза или более чем в 4,0 раза превышает выход продукта в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором.

В других вариантах осуществления катализаторы обладают такой каталитической активностью, что температура активации реакции, катализируемой настоящим катализатором, по меньшей мере на 25°C ниже, по меньшей мере на 50°C ниже, по меньшей мере на 75°C ниже или по меньшей мере на 100°C ниже температуры такой же реакции в тех же условиях, но катализируемой соответствующим нелегированным сыпучим катализатором.

Получение нежелательных оксидов углерода (например, CO и CO₂) является проблемой, которая снижает общий выход желаемого продукта и ведет к экологической ответственности. Соответственно в одном из вариантов осуществления настоящее изобретение направлено на эту проблему и обеспечивает катализаторы с такой каталитической активностью, что избирательность к CO и/или CO₂ в реакции, катализируемой данными катализаторами, меньше избирательности к CO и/или CO₂ в такой же реакции в тех же условиях, но катализируемой нелегированным катализатором. Соответственно в одном из вариантов осуществления настоящее изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что избирательность к CO_x, где x равен 1 или 2, в реакции, катализируемой настоящим катализатором, меньше по меньшей мере в 0,9 раза, меньше по меньшей мере в 0,8 раза, меньше по меньшей мере в 0,5 раза, меньше по меньшей мере в 0,2 раза или меньше по меньшей мере в 0,1 раза, чем избирательность к CO_x в такой же реакции в тех же условиях, но катализируемой соответствующим нелегированным катализатором (т.е. катализатором, который содержит тот же основной материал, но другие легирующие добавки или вообще их не содержит).

В некоторых вариантах осуществления абсолютная избирательность, выход, преобразование или их комбинации реакции, катализируемой катализаторами, описанными в настоящем описании, лучше абсолютной избирательности, выхода, преобразования или их комбинаций такой же реакции в тех же условиях, но катализируемой соответствующим нелегированным катализатором. Например, в некоторых вариантах осуществления выход желаемого продукта(ов) в реакции, катализируемой данными катализаторами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75% или более чем 90%. В некоторых вариантах осуществления реакция представляет собой ОСМ и выход продукта составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30% или более чем 40%. В других вариантах осуществления избирательность к продукту в реакции, катализируемой данными катализаторами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75% или более чем 90%. В других вариантах осуществления преобразование реагента в продукт в реакции, катализируемой данными катализаторами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75% или более чем 90%.

1. Окислительное сочетание метана (ОСМ).

Как указано выше, настоящее изобретение обеспечивает катализаторы, которые обладают каталитической активностью, и соответствующие подходы к разработке и получению катализатора для улучшения выхода, избирательности и/или преобразования для любого числа катализируемых реакций, включая реакцию ОСМ. Как указано выше, существует большая потребность в технологии катализаторов, позволяющей сосредоточиться на преобразовании метана в ценные химические соединения (например, этилен и продукты, получаемые из него), используя прямой путь, который не проходит через синтез-газ. Выполнение этой задачи окажет значительное влияние и переопределит не основанный на нефти путь получения исходного сырья и снижение выхода в получении жидкого топлива в выбросах парниковых газов, а также предоставит новые источники топлива.

Этилен имеет наибольший углеродный след по сравнению со всеми промышленными химическими продуктами, отчасти из-за большого общего объема, потребляемого в широком диапазоне расположенных ниже по реакционному потоку важных промышленных продуктов, включая пластмассы, поверхностно-активные вещества и фармацевтические соединения. В 2008 году по всему миру получение этилена превысило 120 млн метрических тонн и устойчиво растет со скоростью 4% в год. Соединенные Штаты являются самым крупным отдельным производителем, обеспечивая 28% мирового производства. Этилен в первую очередь получают высокотемпературным крекингом лигроина (например, нефти) или этана,

который отделяют от природного газа. Достоверное измерение углеродного следа может быть затруднительным, поскольку оно зависит от таких факторов как исходное сырье и местоположение, поскольку некоторые продукты получают и разделяют во время одного и того же способа. Однако некоторые общие оценки можно получить, основываясь на опубликованных данных.

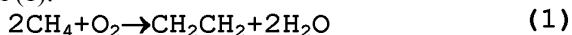
Крекинг потребляет значительную часть (приблизительно 65%) общей энергии, используемой при получении этилена, и остальное идет на разделение с использованием низкотемпературной дистилляции и сжатие. Общий выброс CO_2 при крекинге этана в тоннах на тонну этилена оценивают от 0,9 до 1,2 и от 1 до 2 при крекинге лигроина. В общих чертах, 60% этилена получают из лигроина, 35% из этана и 5% из других источников (Ren, T.; Patel, M. Res. Conserv. Recycl. 53:513, 2009). Следовательно, основываясь на медианных средних, оцениваемое количество выбросов CO_2 в способе крекинга составляет 114 млн т в год (на основе получаемых 120 млн т). Затем разделение составляет дополнительный 61 млн т CO_2 в год.

Катализаторы по настоящему изобретению предоставляют альтернативу необходимой энергоемкой стадии крекинга. Дополнительно, по причине высокой избирательности катализаторов, расположенные ниже по реакционному потоку разделения значительно упрощены по сравнению с крекингом, который дает широкий диапазон углеводородных продуктов. Реакция также является экзотермической, так что она может протекать по механизму автотермического способа. Всего, по оценкам, можно достигать вплоть до потенциального 75% снижения выбросов CO_2 по сравнению со стандартными способами. Это будет равняться снижению в один миллиард тонн CO_2 в течение десятилетнего периода и сэкономит 1 млн баррелей нефти в сутки.

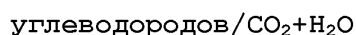
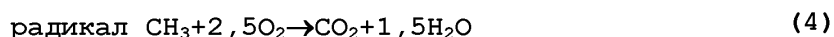
Катализаторы по настоящему изобретению также допускают преобразование этилена в текучее топливо, такое как бензин или дизельное топливо, учитывая высокую реакционную способность этилена и множество публикаций, демонстрирующих высокий выход реакций в условиях лаборатории из этилена в бензин и дизельное топливо. Основываясь на полном цикле производства топлива (недавний анализ метана в жидкость (MTL) с использованием способа ФТ), получаемые бензин и дизельное топливо показали профиль выбросов приблизительно на 20% лучше, относительно профиля при получении на основе нефти (основываясь на сценарии наихудшего случая) (Jaramillo, P., Griffin, M., Matthews, S., Env. Sci. Tech 42:7559, 2008). В модели вклад CO_2 от энергии фабрики представлял собой господствующий фактор 60%. Таким образом, ожидают, что замена крекинга и способа ФТ обеспечит заметное снижение нетто-выбросов, и оно может быть получено при более низких выбросах CO_2 , чем при получении на основе нефти.

Кроме того, существенную часть природного газа находят в регионах, которые удалены от рынков или трубопроводов. Большую часть этого газа сжигают, возвращают в нефтяные пласты или выбрасывают из-за его низкой экономической ценности. Всемирный банк оценивает вклад сжигания в 400 млн метрических тонн CO_2 в атмосферу каждый год, а также участие в выбросах метана. Катализаторы по настоящему изобретению также предоставляют экономические и экологические стимулы для остановки сжигания. Также преобразование метана в топливо имеет некоторые экологические преимущества над топливом, получаемым из нефти. Природный газ является чистейшим из всего ископаемого топлива, и он не содержит множества примесей, таких как гравий и другие тяжелые металлы, найденные в нефти. Дополнительно загрязнители, включая серу, также легко отделять от исходного потока природного газа. Полученное в результате топливо горит значительно чище, без поддающихся измерению токсичных загрязнителей и обеспечивает более низкие выбросы, чем стандартное дизельное топливо и бензин, используемые сегодня.

Избирательное каталитическое окислительное сочетание метана с этиленом (т.е. реакция ОСМ) показано следующей реакцией (1):



Эта реакция является экзотермической (теплота реакции -67 ккал/моль) и обычно протекает при очень высоких температурах ($>700^\circ\text{C}$). Полагают, что в ходе этой реакции сначала происходит окислительное сочетание метана (CH_4) в этан (C_2H_6), а затем происходит окислительная дегидрогенизация этана (C_2H_6) до этилена (C_2H_4). Из-за высоких температур, используемых в реакции, предполагают, что этан образуется преимущественно в газовой фазе посредством комбинации метильных (CH_3) радикалов, генерируемых на поверхности. Реакционноспособные оксиды металлов (ионы кислородного типа) очевидно необходимы для активации CH_4 , чтобы получать радикалы CH_3 . Выход C_2H_4 и C_2H_6 ограничен дополнительными реакциями в газовой фазе и в определенной степени на поверхности катализатора. Некоторые из возможных реакций, которые протекают во время окисления метана, приведены ниже в виде реакций (2)-(8):



Для стандартных гетерогенных катализаторов и реакторных систем опубликованная эффективность в целом ограничена преобразованием $\text{CH}_4 < 25\%$ при $< 80\%$ комбинированной избирательности к C_2 при высоких температурах ($\sim 850^\circ\text{C}$ или выше), с характеристиками эффективности высокой избирательности при низком преобразовании или низкой избирательности при высоком преобразовании. В отличие от этого, катализаторы по настоящему изобретению высоко активны и необязательно могут работать при более низкой температуре. В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование метана в этилен в реакции ОСМ при температурах меньше, чем когда используют другие известные катализаторы. Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование (т.е. высокий выход, преобразование и/или избирательность) метана в этилен при температурах менее чем 800°C , менее чем 700°C или менее чем 600°C . В других вариантах осуществления также возможно использование поэтапного добавления кислорода, спланированного управления теплом, быстрое гашение и/или усовершенствованное разделение.

Обычно реакция ОСМ протекает в смеси кислорода и азота или другого инертного газа. Такие газы являются дорогостоящими и повышают общую стоимость получения, связанную с получением этилена или этана из метана. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что такие дорогостоящие газы не требуются, и высокого выхода, преобразования, избирательности и т.д. можно достичь, когда воздух используют в качестве газовой смеси вместо предварительно упакованных и очищенных источников кислорода и других газов. Соответственно в одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает способ осуществления реакции ОСМ с использованием воздуха в качестве источника окислителя.

Соответственно в одном из вариантов осуществления раскрыт стабильный, очень активный, многофункциональный катализатор с большой площадью поверхности, который имеет активные центры, которые изолированы и точно сконструированы с каталитически активными металлическими центрами/сайтами в желаемой близости (см., например, фиг. 1), для содействия реакции ОСМ, а также другим реакциям.

Экзотермическое тепло реакции (свободная энергия) вытекает из порядка реакций, изображенных выше, и по причине близости активных центров, будет механистически содействовать образованию этилена, при этом минимизируя реакции полного окисления, в которых образуются CO и CO_2 . Репрезентативные каталитические составы, которые можно использовать в реакции ОСМ, включают, но не ограничиваясь ими, каталитические составы, описанные в настоящем описании.

Как указано выше, в настоящее время описываемые катализаторы имеют каталитическую эффективность выше, чем соответствующие нелегированные катализаторы, например в одном из вариантов осуществления каталитическая эффективность катализаторов в реакции ОСМ выше каталитической эффективности соответствующего нелегированного катализатора. В этом отношении различные критерии эффективности могут определять "каталитическую эффективность" катализаторов в ОСМ (и других реакциях). В одном из вариантов осуществления каталитическую эффективность определяют посредством избирательности к C_2 в реакции ОСМ, и избирательность к C_2 у катализаторов в реакции ОСМ составляет $>5, >10, >15, >20, >25, >30, >35, >40, >45, >50, >55, >60, >65, >70, >75$ или $>80\%$.

Другие важные параметры эффективности, используемые для измерения каталитической эффективности катализаторов в реакции ОСМ, выбирают из процентной доли преобразования метана при одном проходе (т.е. процент метана, преобразованного при одном прохождении через катализатор или каталитический слой и т.д.), температуры газа на входе в реакцию, рабочей температуры реакции, полного давления реакции, парциального давления метана, объемного расхода газа в час (GHSV), источника O_2 , стабильности катализатора и отношения этилена к этану. В определенных вариантах осуществления повышенную каталитическую эффективность определяют в отношении повышенной эффективности катализаторов (по отношению к соответствующему нелегированному катализатору) с учетом по меньшей мере одного из приведенных выше параметров эффективности.

Температуру газа на входе в реакцию в реакции ОСМ, катализируемой описываемыми катализато-

рами, обычно, можно поддерживать равной более низкой температуре, при этом сохраняя характеристики более высокой эффективности (например, преобразование, выход C_2 , избирательность к C_2 и т.п.) по сравнению с такой же реакцией, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором в тех же условиях реакции. В определенных вариантах осуществления температура газа на впуске в реакции ОСМ, катализируемой описываемыми катализаторами, составляет <700, <675, <650, <625, <600, <593, <580, <570, <560, <550, <540, <530, <520, <510, <500, <490, <480 или даже <470°C.

Рабочую температуру реакции в реакции ОСМ, катализируемой описываемыми катализаторами, обычно можно поддерживать равной более низкой температуре, при этом сохраняя характеристики более высокой эффективности по сравнению с такой же реакцией, катализируемой соответствующим сыпучим катализатором в тех же условиях реакции. В определенных вариантах осуществления рабочая температура реакции в реакции ОСМ, катализируемой описываемыми катализаторами, составляет <700, <675, <650, <625, <600, <593, <580, <570, <560, <550, <540, <530, <520, <510, <500°C, <490, <480, <470°C.

Преобразование метана при одном прохождении в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, также, как правило, лучше по сравнению с преобразованием метана при одном прохождении в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором, в тех же условиях реакции. Преобразование метана при одном прохождении предпочтительно составляет >5, >10, >15, >20, >25, >30, >35, >40, >45, >50, >55, >60, >65, >70, >75, >80%.

В определенных вариантах осуществления полное давление реакции в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, составляет >1, >1,1, >1,2, >1,3, >1,4, >1,5, >1,6, >1,7, >1,8, >1,9, >2, >2,1, >2,2, >2,3, >2,4, >2,5, >2,6, >2,7, >2,8, >2,9, >3,0, >3,5, >4,0, >4,5, >5,0, >5,5, >6,0, >6,5, >7,0, >7,5, >8,0, >8,5, >9,0, >10,0, >11,0, >12,0, >13,0, >14,0, >15,0, >16,0, >17,0, >18,0, >19,0 или >20,0 атм.

В определенных других вариантах осуществления полное давление реакции в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, находится в диапазоне приблизительно от 1 приблизительно до 10 атм., приблизительно от 1 приблизительно до 7 атм., приблизительно от 1 приблизительно до 5 атм., приблизительно от 1 приблизительно до 3 атм. или приблизительно от 1 приблизительно до 2 атм.

В некоторых вариантах осуществления парциальное давление метана в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, составляет >0,3, >0,4, >0,5, >0,6, >0,7, >0,8, >0,9, >1, >1,1, >1,2, >1,3, >1,4, >1,5, >1,6, >1,7, >1,8, >1,9, >2,0, >2,1, >2,2, >2,3, >2,4, >2,5, >2,6, >2,7, >2,8, >2,9, >3,0, >3,5, >4,0, >4,5, >5,0, >5,5, >6,0, >6,5, >7,0, >7,5, >8,0, >8,5, >9,0, >10,0, >11,0, >12,0, >13,0, >14,0, >15,0, >16,0, >17,0, >18,0, >19,0 или >20,0 атм.

В некоторых вариантах осуществления GSHV в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, составляет >20000/ч, >50000/ч, >75000/ч, >100000/ч, >120000/ч, >130000/ч, >150000/ч, >200000/ч, >250000/ч, >300000/ч, >350000/ч, >400000/ч, >450000/ч, >500000/ч, >750000/ч, >1000000/ч, >2000000/ч, >3000000/ч, >4000000/ч.

В отличие от других реакций ОСМ, авторы настоящего изобретения обнаружили, что реакции ОСМ, катализируемые описываемыми катализаторами, можно осуществлять (и при этом поддерживать высокий выход C_2 , избирательность к C_2 , преобразование и т.д.) с использованием источников O_2 , отличных от чистого O_2 . Например, в некоторых вариантах осуществления источник O_2 в реакции ОСМ, катализируемой описываемыми катализаторами, представляет собой воздух, обогащенный кислородом, чистый кислород, кислород, разбавленный азотом (или другим инертным газом) или кислород, разбавленный CO_2 . В определенных вариантах осуществления источник O_2 представляет собой O_2 , разбавленный на >99, >98, >97, >96, >95, >94, >93, >92, >91, >90, >85, >80, >75, >70, >65, >60, >55, >50, >45, >40, >35, >30, >25, >20, >15, >10, >9, >8, >7, >6, >5, >4, >3, >2 или >1% CO_2 или инертным газом, например азотом.

Описываемые катализаторы также очень стабильны в условиях, необходимых для осуществления любого числа каталитических реакций, например, реакции ОСМ. Стабильность катализаторов определяют как длительность времени, в течение которого катализатор сохраняет свою каталитическую эффективность без значительного снижения эффективности (например, снижение >20, >15, >10, >5% или более чем 1% в выходе C_2 , избирательности к C_2 или преобразовании и т.д.). В некоторых вариантах осуществления описываемые катализаторы имеют стабильность в условиях, необходимых для реакции ОСМ, >1, >5, >10, >20, >50, >80, >90, >100, >150, >200, >250, >300, >350, >400, >450, >500, >550, >600, >650, >700, >750, >800, >850, >900, >950, >1000, >2000, >3000, >4000, >5000, >6000, >7000, >8000, >9000, >10000, >11000, >12000, >13000, >14000, >15000, >16000, >17000, >18000, >19000, >20000 ч; >1 года, >2, >3, >4 или >5 лет.

В некоторых вариантах осуществления отношение этилена к этану в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, лучше, чем отношение этилена к этану в реакции ОСМ, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором, в тех же условиях. В некоторых вариантах осуществления отношение этилена к этану в реакции ОСМ, катализируемой данными катализаторами, составляет >0,3, >0,4, >0,5, >0,6, >0,7, >0,8, >0,9, >1, >1,1, >1,2, >1,3, >1,4, >1,5, >1,6, >1,7, >1,8, >1,9, >2,0, >2,1, >2,2, >2,3, >2,4, >2,5, >2,6, >2,7, >2,8, >2,9, >3,0, >3,5, >4,0, >4,5, >5,0, >5,5, >6,0, >6,5, >7,0, >7,5, >8,0, >8,5, >9,0, >9,5, >10,0.

Как указано выше, реакция ОСМ, в которой используют известные катализаторы, страдает низким

выходом, избирательностью или преобразованием. В отличие от этого, в настоящее время описываемые катализаторы обладают такой каталитической активностью в реакции ОСМ, что выход, избирательность и/или преобразование лучше, чем когда реакцию ОСМ катализируют соответствующим нелегированным катализатором.

В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что преобразование метана в реакции окислительного сочетания метана по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше преобразования метана по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с соответствующим нелегированным катализатором. В других вариантах осуществления преобразование метана в реакции ОСМ, катализируемой настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 40 или более чем 50%. В некоторых вариантах осуществления преобразование метана определяют, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже, 700°C или ниже, 650°C или ниже или даже 600°C или ниже. Преобразование метана также можно определять, основываясь на одном прохождении газа, содержащего метан, через катализатор, или можно определять, основываясь на множестве прохождений через катализатор.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что выход C_2 в реакции окислительного сочетания метана по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше выхода C_2 по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления выход C_2 в реакции ОСМ, катализируемой настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%. В некоторых вариантах осуществления выход C_2 определяют, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже, 700°C или ниже, 650°C или ниже, или даже 600°C или ниже. Выход C_2 также можно определять, основываясь на одном прохождении газа, содержащего метан, через катализатор, или можно определять, основываясь на множестве прохождений через катализатор.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что избирательность к C_2 в реакции окислительного сочетания метана по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше избирательности к C_2 по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления избирательность к C_2 в реакции ОСМ, катализируемой настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 40, более чем 50, более чем 60, более чем 65, более чем 75 или более чем 90%. В некоторых вариантах осуществления избирательность к C_2 определяют, когда катализатор используют в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 750°C или ниже, 700°C или ниже, 650°C или ниже или даже 600°C или ниже. Избирательность к C_2 также можно определять, основываясь на одном прохождении газа, содержащего метан, через катализатор, или можно определять, основываясь на множестве прохождений через катализатор.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что избирательность к CO или CO₂ в реакции окислительного сочетания метана по меньшей мере в 0,9, 0,8, 0,5, 0,2 или 0,1 раза меньше избирательности к CO или CO₂ по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора.

В других вариантах осуществления указанные выше значения избирательности, преобразования и выхода определяют при температуре менее чем 850°C, менее чем 800°C, менее чем 750°C, менее чем 700°C или менее чем 650°C.

В дополнение к воздуху или газообразному O₂, в настоящее время описываемые катализаторы и соответствующие способы предусматривают использование других источников кислорода в реакции ОСМ. В этом отношении альтернативный источник кислорода, такой как CO₂, H₂O, SO₂ или SO₃, можно использовать или вместо воздуха или кислорода в качестве источника кислорода, или в дополнение к нему. Такие способы имеют потенциал для повышения эффективности реакции ОСМ, например, путем расхода побочного продукта реакции (например, CO₂ или H₂O) и управления экзотермическим эффектом ОСМ, как описано ниже.

Как указано выше, в реакции ОСМ происходит окислительное преобразование метана в метильные радикалы, которые затем сочетают для получения этана, который впоследствии окисляют до этилена. В традиционных реакциях ОСМ окислителем как для образования метильных радикалов, так и окисления этана в этилен, является кислород. Для того чтобы минимизировать полное окисление метана или этана до диоксида углерода, т.е. максимизировать избирательность к C_2 , отношение метана к кислороду, как правило, удерживают равным 4 (т.е. полное преобразование метана в метильные радикалы) или выше. Как результат, реакция ОСМ обычно имеет ограничение кислородом, и, таким образом, концентрация кислорода в выходящем продукте равна нулю.

Соответственно в одном из вариантов осуществления настоящее изобретение обеспечивает способ повышения преобразования метана и повышения или в некоторых вариантах осуществления не снижения избирательности к C_2 в реакции ОСМ. Описываемые способы включают добавление в традиционный катализатор ОСМ другого катализатора ОСМ, который использует источник кислорода, отличный от молекулярного кислорода. В некоторых вариантах осуществления альтернативный источник кислорода представляет собой CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 или их комбинации. Например, в некоторых вариантах осуществления альтернативный источник кислорода представляет собой CO_2 . В других вариантах осуществления альтернативный источник кислорода представляет собой H_2O .

Поскольку избирательность к C_2 обычно составляет от 50 до 80% в реакции ОСМ, в ОСМ, как правило, получают значительные количества CO_2 в качестве побочного продукта (избирательность к CO_2 обычно может находиться в диапазоне 20-50%). Дополнительно получают в больших количествах H_2O , независимо от избирательности к C_2 . Следовательно, как CO_2 , так и H_2O являются привлекательными источниками кислорода для ОСМ в среде с низким содержанием O_2 . Соответственно один из вариантов осуществления по настоящему изобретению обеспечивает катализатор (и соответствующие способы его применения), который обладает каталитическими свойствами в реакции ОСМ и который использует CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 или другой альтернативный источник кислорода или их комбинации в качестве источника кислорода. Другие варианты осуществления обеспечивают каталитический материал, который содержит два или более катализаторов, где каталитический материал содержит по меньшей мере один катализатор, который обладает каталитическими свойствами в реакции ОСМ и использует O_2 в качестве по меньшей мере одного источника кислорода, и по меньшей мере один из катализаторов, который обладает каталитическими свойствами в реакции ОСМ и использует по меньшей мере CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 или другие альтернативные источники кислорода. Также обеспечиваются способы осуществления реакции ОСМ с использованием таких каталитических материалов. Такие катализаторы содержат любую из композиций, описанных в настоящем описании, и эффективны в качестве катализаторов в реакции ОСМ с использованием альтернативного источника кислорода при температурах 900°C или ниже, 850°C или ниже, 800°C или ниже, 750°C или ниже, 700°C или ниже или даже 650°C или ниже.

Примеры катализаторов ОСМ, которые используют CO_2 или другие источники кислорода вместо O_2 , включают, но не ограничиваясь ими, катализаторы, которые содержат La_2O_3/ZnO , CeO_2/ZnO , CaO/ZnO , CaO/CeO_2 , CaO/Cr_2O_3 , CaO/MnO_2 , SrO/ZnO , SrO/CeO_2 , SrO/Cr_2O_3 , SrO/MnO_2 , $SrCO_3/MnO_2$, BaO/ZnO , BaO/CeO_2 , BaO/Cr_2O_3 , BaO/MnO_2 , $CaO/MnO/CeO_2$, $Na_2WO_4/Mn/SiO_2$, Pr_2O_3 или Tb_2O_3 .

Некоторые варианты осуществления обеспечивают способ осуществления ОСМ, где смесь катализатора ОСМ, который использует O_2 в качестве источника кислорода (обозначают в настоящем описании как катализатор O_2 -ОСМ), и катализатора ОСМ, который использует CO_2 в качестве источника кислорода (обозначают в настоящем описании как катализатор CO_2 -ОСМ), используют в качестве каталитического материала, например в слое катализатора. Такие способы имеют определенные преимущества. Например, реакция CO_2 -ОСМ является эндотермической, а реакция O_2 -ОСМ является экзотермической, и, таким образом, если используют правильную смесь и/или расположение катализатора CO_2 -ОСМ и катализатора O_2 -ОСМ, способы можно специально использовать для управления экзотермическим эффектом реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления слой катализатора содержит смесь катализатора O_2 -ОСМ и катализаторов CO_2 -ОСМ. Смесь может иметь соотношение от 1:99 до 99:1. Два катализатора работают синергически, поскольку катализатор O_2 -ОСМ снабжает катализатор CO_2 -ОСМ необходимым диоксидом углерода, и эндотермические свойства C_2 -ОСМ реакции служат для управления экзотермическим эффектом общей реакции.

Альтернативно источник CO_2 может быть внешним по отношению к реакции (например, его можно подавать в форме CO_2 из бака или другого источника), и/или тепло, необходимое для реакции CO_2 -ОСМ, подают из внешнего источника (например, нагревательного реактора).

Поскольку состав газа будет проявлять тенденцию к обогащению CO_2 по мере его протекания через слой катализатора (т.е. по мере прохождения реакции ОСМ получают больше CO_2), некоторые варианты осуществления настоящего изобретения обеспечивают способ ОСМ, где слой катализатора содержит градиент катализаторов, который меняется от высокой концентрации катализаторов O_2 -ОСМ в начале слоя до высокой концентрации катализаторов CO_2 -ОСМ в конце слоя катализатора.

Катализатор O_2 -ОСМ и катализатор CO_2 -ОСМ могут иметь одинаковые или различные композиции. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор O_2 -ОСМ и катализатор CO_2 -ОСМ имеют одинаковую композицию, но различную морфологию (например, нанопроволока, изогнутая нанопроволока, сыпучая и т.д.). В других вариантах осуществления катализатор O_2 -ОСМ и катализатор CO_2 -ОСМ имеют различные композиции.

Кроме того, катализаторы CO_2 -ОСМ обычно будут иметь более высокую избирательность на более низкий выход, чем катализатор O_2 -ОСМ. Соответственно в одном из вариантов осуществления способы включают использование смеси катализатора O_2 -ОСМ и катализатора CO_2 -ОСМ и осуществление реакции в лишенной O_2 среде с тем, чтобы содействовать реакции CO_2 -ОСМ и повышать избирательность. Таким образом, можно оптимизировать выход и избирательность реакции ОСМ в подходящих условиях.

В некоторых других вариантах осуществления слой катализатора содержит смесь одного или более низкотемпературных катализаторов O_2 -ОСМ (т.е. катализаторов, активных при низких температурах, например, менее чем 700°C) и одного или более высокотемпературных катализаторов CO_2 -ОСМ (т.е. катализаторов, активных при высоких температурах, например, 800°C или выше). Здесь требуемую высокую температуру для CO_2 -ОСМ можно обеспечивать с помощью горячих точек, получаемых посредством катализатора O_2 -ОСМ. В таком сценарии смесь может быть достаточно грубой, так что горячие точки не будут чрезмерно охлаждаться за счет эффекта чрезмерного разбавления.

В других вариантах осуществления слой катализатора содержит чередующиеся прослойки катализаторов O_2 -ОСМ и катализаторов CO_2 -ОСМ. Стопка прослоек катализаторов может начинаться с прослойки катализатора O_2 -ОСМ, чтобы он мог снабжать следующую прослойку (например, прослойку CO_2 -ОСМ) необходимым CO_2 . Толщину прослойки O_2 -ОСМ можно оптимизировать до наименьшего значения, при котором преобразование O_2 составляет 100% и, таким образом, максимизируют преобразование CH_4 прослойкой. Слой катализатора может содержать любое число прослоек катализаторов, например, общее число прослоек можно оптимизировать для максимизации общего преобразования CH_4 и избирательности к C_2 .

В некоторых вариантах осуществления слой катализатора содержит чередующиеся прослойки низкотемпературных

катализаторов O_2 -ОСМ и высокотемпературных катализаторов CO_2 -ОСМ. Поскольку реакция CO_2 -ОСМ является эндотермической, прослойки катализатора CO_2 -ОСМ могут быть достаточно тонкими, так что их можно подогревать с помощью горячих точек O_2 -ОСМ прослоек. Эндотермические свойства реакции CO_2 -ОСМ могут быть благоприятными для общего управления теплом в реакторе ОСМ. В некоторых вариантах осуществления прослойки катализатора CO_2 -ОСМ действуют в качестве "внутреннего" охлаждения для прослоек O_2 -ОСМ, упрощая, таким образом, требования к охлаждению, например, в трубчатом реакторе. Следовательно, имеет место представляющий интерес цикл, в котором экзотермическая реакция предоставляет необходимое тепло для эндотермической реакции, и эндотермическая реакция предоставляет необходимое охлаждение для экзотермической реакции.

Соответственно, один из вариантов осуществления настоящего изобретения представляет собой способ окислительного сочетания метана, включающий преобразование метана в этан и/или этилен в присутствии каталитического материала, и где каталитический материал содержит слой чередующихся прослоек катализаторов O_2 -ОСМ и катализаторов CO_2 -ОСМ. В других вариантах осуществления слой содержит смесь (т.е. не чередующиеся прослойки) катализаторов O_2 -ОСМ и катализаторов CO_2 -ОСМ.

В других вариантах осуществления способы ОСМ включают использование реактора с рубашкой с экзотермической реакцией O_2 -ОСМ в ядре и эндотермической реакцией CO_2 -ОСМ в кожухе. В других вариантах осуществления неиспользованный CO_2 можно рециркулировать и повторно вводить в реактор, необязательно с рециркулируемым CH_4 . Кроме того, CO_2 также можно вводить для повышения общего преобразования метана и способствовать снижению парниковых газов.

В других вариантах осуществления реактор содержит чередующиеся тарелки со слоями катализаторов O_2 -ОСМ и слоями катализаторов CO_2 -ОСМ. CO_2 , необходимый для тарелок с CO_2 -ОСМ, предоставляют с помощью расположенных выше по реакционному потоку тарелок с O_2 -ОСМ. Также можно вводить дополнительный CO_2 . O_2 , необходимый для последующих тарелок с O_2 -ОСМ, инжектируют

вниз по реакционному потоку из тарелок с CO_2 -ОСМ. Тарелки с CO_2 -ОСМ могут обеспечивать необходимое охлаждение для тарелок с O_2 -ОСМ. Альтернативно, можно предоставлять отдельное охлаждение. Аналогичным образом, в случае необходимости можно дополнительно нагревать входящий газ из тарелок с CO_2 -ОСМ, можно нагревать слой CO_2 -ОСМ или то и другое.

В соответствующих вариантах осуществления CO_2 ,

встречающийся в природе в природном газе, не удаляют перед осуществлением ОСМ, альтернативно, CO_2 добавляют в подаваемое вещество с рециркулированным метаном. Вместо этого, содержащий CO_2 природный газ используют в качестве исходного сырья для CO_2 -ОСМ, таким образом, потенциально экономя на стадии разделения. Количество встречающегося в природе CO_2 в природном газе зависит от скважины, и способы можно корректировать соответствующим образом, в зависимости от источника природного газа.

Приведенные выше способы могут быть обобщены в виде способа управления температурой очень экзотермических реакций посредством сочетания их с эндотермической реакцией, в которой используют такое же исходное сырье (или побочные продукты экзотермической реакции), с получением такого же продукта (или сопутствующий продукт). Эту идею можно использовать наоборот, т.е. предоставлять тепло для эндотермической реакции посредством ее сочетания с экзотермической реакцией. Это также делает возможным более высокий выход на одно прохождение в реакторе ОСМ.

В целях простоты, приведенное выше описание, относящееся к использованию катализаторов O_2 -ОСМ и CO_2 -ОСМ, описано в отношении окислительного сочетания метана (ОСМ); однако ту же идею можно применять к другим каталитическим реакциям, включая в качестве неограничивающих примеров окислительную дегидрогенизацию (ОДН) алканов до соответствующих им алкенов, избирательное окисление алканов, и алкенов, и алкинов, и т.д. Например, в соответствующем варианте осуществления обес-

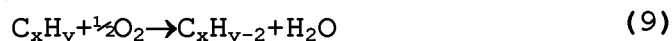
печен катализатор, способный использовать альтернативный источник кислорода (например, CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 или их комбинации), для катализации окислительной дегидрогенизации этана. Такие катализаторы и их применение описаны более подробно ниже.

Кроме того, указанные выше способы применимы для создания новых катализаторов посредством смешивания катализаторов, которые используют различные реагенты для одних и тех же каталитических реакций, например различные окислители для реакции окисления, и по меньшей мере один окислитель представляет собой побочный продукт одной из каталитических реакций. Кроме того, способы также могут быть обобщены для управления внутренней температурой реакторов посредством смешивания катализаторов, которые катализируют реакции, в которых присутствуют одинаковые или схожие продукты, но которые являются экзотермическими и эндотермическими соответственно. Эти две идеи также можно соединять вместе.

2. Окислительная дегидрогенизация.

Мировая потребность в алкенах, в частности этилене и пропилене, высока. Основные источники алкенов включают паровой крекинг, флюид-каталитический крекинг и каталитическую дегидрогенизацию. Современные промышленные способы получения алкенов, включая этилен и пропилен, страдают некоторыми из таких недостатков, которые описаны выше для реакции ОСМ. Соответственно необходим способ получения алкенов, который является более энергоэффективным и имеет более высокий выход, избирательность и преобразование, чем существующие способы. Катализаторы, описанные в настоящем описании, отвечают этой потребности и обеспечивают сопутствующие преимущества.

В одном из вариантов осуществления катализаторы можно использовать для окислительной дегидрогенизации (ODH) углеводородов (например, алканов, алкенов и алкинов). Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы можно использовать в реакции ODH для преобразования этана или пропана в этилен или пропилен соответственно. Схема реакции (9) изображает окислительную дегидрогенизацию углеводородов:



Репрезентативные катализаторы, которые можно использовать для реакции ODH, включают, но не ограничиваясь ими, любые из катализаторов, описанных в настоящем описании.

Как указано выше, необходимо улучшение выхода, избирательности и/или преобразования в реакции ODH с использованием сыпучих катализаторов. Соответственно в одном из вариантов осуществления катализаторы обладают такой каталитической активностью в реакции ODH, что выход, избирательность и/или преобразование лучше, чем когда реакцию ODH катализируют соответствующим нелегированным катализатором. В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что преобразование углеводорода в алкен в реакции ODH по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше преобразования метана в этилен по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления преобразование алканов в реакции ODH, катализируемой катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что выход алкена в реакции ODH по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше выхода этилена по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления выход алкена в реакции ODH, катализируемой катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

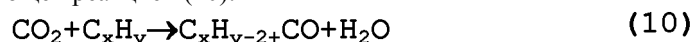
В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что избирательность к алкенам в реакции ODH по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 раза или 4,0 раза больше избирательности к алкенам по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления избирательность к алкенам в реакции ODH, катализируемой катализатором, составляет более чем 50, более чем 60, более чем 70, более чем 75, более чем 80, более чем 85, более чем 90 или более чем 95%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что избирательность к CO или CO_2 в реакции ODH по меньшей мере в 0,9, 0,8, 0,5, 0,2, или 0,1 раза меньше избирательности к CO или CO_2 по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора.

В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование углеводорода в алкен в реакции ODH при температурах меньше, чем когда используют соответствующий нелегированный катализатор. Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование (т.е. высокий выход, преобразование и/или избирательность) углеводорода в алкен при температурах менее чем 800°C , менее чем 700°C , менее чем 600°C , менее чем 500°C , менее чем 400°C или

менее чем 300°C.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения направлен на катализатор, способный использовать альтернативный источник кислорода (например, CO₂, H₂O, SO₂, SO₃ или их комбинации) для катализации окислительной дегидрогенизации этана. Например, реакция ODH может протекать в соответствии со следующей реакцией (10):



где x равен целому числу, и y равен 2x+2. Композиции, которые можно использовать в этом отношении, включают Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, Ga₂O₃, Cr/SiO₂, Cr/SO₄-SiO₂, Cr-K/SO₄-SiO₂, Na₂WO₄-Mn/SiO₂, Cr-HZSM-5, Cr/Si-MCM-41 (Cr-HZSM-5 и Cr/Si-MCM-41 относятся к известным цеолитам) и MoC/SiO₂. В некоторых вариантах осуществления любые приведенные выше каталитические составы могут в качестве носителя иметь SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ или их комбинации.

Катализаторы, которые обладают ODH активностью при использовании альтернативных источников кислорода (например, CO₂, обозначают в настоящем описании как катализатор CO₂-ODH), имеют множество преимуществ. Например, в некоторых вариантах осуществления обеспечивается способ преобразования метана в этилен, включающий использование катализатора O₂-OSM в присутствии катализатора CO₂-ODH. Каталитические материалы, которые содержат по меньшей мере один катализатор O₂-OSM и по меньшей мере один катализатор CO₂-ODH, также предусмотрены в некоторых вариантах осуществления. Эта комбинация катализаторов ведет к более высокому выходу этилена (и/или отношению этилена к этану), поскольку CO₂, получаемый посредством реакции OSM, расходуют и используют для преобразования этана в этилен.

В одном из вариантов осуществления способ получения этилена включает преобразование метана в этилен в присутствии двух или более катализаторов, где по меньшей мере один катализатор представляет собой катализатор O₂-OSM и по меньшей мере один катализатор представляет собой катализатор CO₂-ODH. Такие способы имеют определенные преимущества. Например, реакция CO₂-ODH является эндотермической, а реакция O₂-OSM является экзотермической, и, таким образом, если используют правильную смесь и/или расположение катализаторов CO₂-ODH и O₂-OSM, способы можно использовать специально для управления экзотермическим эффектом реакции OSM. В некоторых вариантах осуществления слой катализатора содержит смесь катализатора O₂-OSM и катализаторов CO₂-ODH. Смесь может иметь соотношение от 1:99 до 99:1. Два катализатора работают синергически, поскольку катализатор O₂-OSM снабжает катализатор CO₂-ODH необходимым диоксидом углерода, и эндотермические свойства реакции C₂-OSM служат для управления экзотермическим эффектом общей реакции.

Поскольку состав газа будет проявлять тенденцию к обогащению CO₂ по мере его протекания через слой катализатора (т.е. по мере прохождения реакции OSM получают больше CO₂), некоторые варианты осуществления настоящего изобретения предусматривают способ OSM, где слой катализатора содержит градиент катализаторов, который меняется от высокой концентрации катализаторов O₂-OSM в начале слоя до высокой концентрации катализаторов CO₂-ODH в конце слоя катализатора.

Катализатор O₂-ODH и катализатор CO₂-ODH могут иметь одинаковые или различные составы. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор O₂-ODH и катализатор CO₂-ODH имеют одинаковый состав, но различную морфологию (например, катализатор, изогнутый катализатор, сыпучий и т.д.). В других вариантах осуществления катализаторы O₂-ODH и CO₂-ODH имеют различные составы.

В других вариантах осуществления слой катализатора содержит чередующиеся прослойки катализаторов O₂-OSM и CO₂-ODH. Стопка прослоек катализаторов может начинаться прослойкой катализатора O₂-OSM с тем, чтобы он мог снабжать следующую прослойку (например, прослойку CO₂-ODH) необходимым CO₂. Толщину прослойки O₂-OSM можно оптимизировать до наименьшего значения, при котором преобразование O₂ составляет 100% и, таким образом, максимизируют преобразование CH₄ в прослойке. Слой катализатора может содержать любое число прослоек катализаторов, например общее число прослоек можно оптимизировать для максимизации общего преобразования CH₄ и избирательности к C₂.

В некоторых вариантах осуществления слой катализатора содержит чередующиеся прослойки низкотемпературных катализаторов O₂-OSM и высокотемпературных катализаторов CO₂-ODH. Поскольку реакция CO₂-ODH является эндотермической, прослойки катализатора CO₂-ODH могут быть достаточно тонкими, так что их можно нагревать с помощью горячих точек прослоек O₂-OSM. Эндотермические свойства реакции CO₂-ODH могут быть благоприятными для общего управления теплом в реакторе OSM. В некоторых вариантах осуществления прослойки катализатора CO₂-ODH действуют в качестве "внутреннего" охлаждения для прослоек O₂-OSM, таким образом, упрощая требования к охлаждению, например, в трубчатом реакторе. Следовательно, имеет место представляющий интерес цикл, в котором экзотермическая реакция предоставляет необходимое тепло для эндотермической реакции, а эндотермическая реакция предоставляет необходимое охлаждение для экзотермической реакции.

Соответственно один из вариантов осуществления настоящего изобретения представляет собой способ окислительного сочетания метана, включающий преобразование метана в этан и/или этилен в присутствии каталитического материала, и где каталитический материал содержит слой из чередующихся прослоек катализаторов O₂-OSM и катализаторов CO₂-ODH. В других вариантах осуществления слой

содержит смесь (т.е. не чередующиеся прослойки) катализаторов O_2 -ОСМ и катализаторов CO_2 -ОДН. Такие способы повышают выход этилена и/или отношение этилена к этану по сравнению с другими известными способами.

В других вариантах осуществления способы ОСМ включают использование реактора с рубашкой с экзотермической реакцией O_2 -ОСМ в ядре и эндотермической реакцией CO_2 -ОДН в мантии. В других вариантах осуществления неиспользованный CO_2 можно рециркулировать и повторно впрыскивать в реактор, необязательно с рециркулированным CH_4 . Дополнительный CO_2 также можно впрыскивать для того, чтобы повышать общее преобразование метана и помогать снижать парниковые газы.

В других вариантах осуществления реактор содержит чередующиеся тарелки со слоями катализаторов O_2 -ОСМ и слоями катализаторов CO_2 -ОДН. CO_2 , необходимый для тарелок с CO_2 -ОДН, предоставляет расположенная выше по потоку реакций тарелка с O_2 -ОСМ. Также можно вводить дополнительный CO_2 . O_2 , необходимый для последующих тарелок O_2 -ОСМ, вводят вниз по реакционному потоку из тарелок CO_2 -ОДН. Тарелки CO_2 -ОДН могут обеспечивать необходимое охлаждение для тарелок O_2 -ОСМ. Альтернативно может быть предусмотрено отдельное охлаждение. Аналогичным образом в случае необходимости можно дополнительно нагревать входящий газ тарелок CO_2 -ОДН, можно нагревать слой CO_2 -ОДН или и то, и другое.

В соответствующих вариантах осуществления CO_2 , встречающийся в природе в природном газе, не удаляют перед осуществлением ОСМ, альтернативно CO_2 добавляют в подаваемое вещество с рециркулированным метаном. Вместо этого содержащий CO_2 природный газ используют в качестве исходного сырья для CO_2 -ОДН, таким образом, потенциально экономя на стадии разделения. Количество встречающегося в природе CO_2 в природном газе зависит от скважины, и способы можно корректировать соответствующим образом в зависимости от источника природного газа.

3. Риформинг метана с диоксидом углерода.

Риформинг метана с диоксидом углерода (CDR) представляет собой привлекательный способ преобразования CO_2 в технологических потоках или встречающихся в природе источниках в полезный химический продукт, синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода). Затем из синтез-газа можно получать широкий диапазон углеводородных продуктов такими способами как синтез Фишера-Тропша (рассмотрен ниже), чтобы получать текучее топливо, включая метанол, этанол, дизельное топливо и бензин. Результатом является мощный способ не только удаления выбросов CO_2 , но также создания нового альтернативного источника топлива, которое не получают из неочищенной нефти. Реакция CDR с метаном проиллюстрирована на схеме реакции (11).



К сожалению, в настоящее время не существует устоявшейся промышленной технологии для CDR, несмотря на ее огромное потенциальное значение. Не желая ограничиваться теорией, полагают, что основная проблема CDR заключается в побочных реакциях в результате дезактивации, вызываемой отложением углерода при реакции Буда (схема реакции (12)) и/или крекинга метана (схема реакции (13)), что является результатом высокотемпературных условий реакции. Возникновение эффекта коксования тесно связано со сложным механизмом реакции и кинетикой ассоциированных реакций катализаторов, используемых в реакции.



Не желая ограничиваться теорией, считают, что реакция CDR протекает по многостадийному механизму реакции на поверхности.

На фиг. 3 схематически изображена реакция CDR 700, в которой активация и диссоциация CH_4 протекает на поверхности металлического катализатора 710 с образованием промежуточного продукта "М-С". Одновременно абсорбция и активация CO_2 имеют место на поверхности носителя оксида 720 с образованием промежуточного продукта "S- CO_2 ", поскольку углерод в молекуле CO_2 в качестве кислоты Льюиса стремится вступить в реакцию с центром основания Льюиса в оксиде. Конечная стадия представляет собой реакцию между частицами М-С и активированным S- CO_2 с образованием CO.

В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, можно использовать в качестве катализаторов для риформинга метана с диоксидом углерода. Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы можно использовать в качестве катализаторов в реакции CDR для получения синтез-газа.

Необходимы улучшения выхода, избирательности и/или преобразования в реакции CDR с использованием сыпучих катализаторов. Соответственно в одном из вариантов осуществления катализаторы обладают такой каталитической активностью в реакции CDR, что выход, избирательность и/или преобразование лучше, чем когда реакцию CDR катализируют соответствующим нелегированным катализатором. В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что преобразование CO_2 в CO в реакции CDR по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше преобразования CO_2 в CO по сравнению с такой же реакцией в тех же

условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления преобразование CO_2 в СО в реакции CDR, катализируемой катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

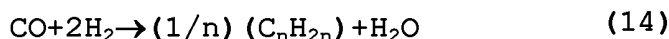
В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что выход СО в реакции CDR по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше выхода СО по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления выход СО в реакции CDR, катализируемой катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который имеет такую каталитическую активность, что избирательность к СО в реакции CDR по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше избирательности к СО по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления избирательность к СО в реакции CDR, катализируемой катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 40, более чем 50, более чем 65, более чем 75 или более чем 90%.

В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование CO_2 в СО в реакции CDR при температурах меньше, чем при использовании соответствующего нелегированного катализатора. Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы делают возможным эффективное преобразование (т.е. высокий выход, преобразование и/или избирательность) CO_2 в СО при температурах менее чем 900°C , менее чем 800°C , менее чем 700°C , менее чем 600°C или менее чем 500°C .

4. Синтез Фишера-Тропша.

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) представляет собой полезный способ преобразования синтез-газа (т.е. СО и H_2) в полезное углеводородное топливо, например легкие алкены, бензин, дизельное топливо и т.д. СФТ имеет потенциал снижения текущей зависимости от запасов нефти и использует преимущество изобилия запасов угля и природного газа. Существующие способы СФТ страдают низким выходом, избирательностью, преобразованием, дезактивацией катализатора, низкой тепловой эффективностью и другими связанными недостатками. Получение алканов через СФТ показано на схеме реакции (14), где n равно целому числу.



В одном из вариантов осуществления катализаторы можно использовать в качестве катализаторов в способах СФТ. Например, в одном из вариантов осуществления катализаторы можно использовать в качестве катализаторов в способе СФТ для получения алканов.

Необходимы улучшения выхода, избирательности и/или преобразования в способах СФТ с использованием сыпучих катализаторов. Соответственно в одном из вариантов осуществления катализаторы обладают такой каталитической активностью в способе СФТ, что выход, избирательность и/или преобразование лучше, чем когда способ СФТ катализируют соответствующим нелегированным катализатором. В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что преобразование СО в алкан в способе СФТ по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше преобразования СО в алкан по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления преобразование СО в алкан в способе СФТ, катализируемом настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что выход алкана в способе СФТ по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше выхода алкана по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления выход алкана в способе СФТ, катализируемом настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 40, более чем 50, более чем 65, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что избирательность к алканам в способе СФТ по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше избирательности к алканам по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления избирательность к алканам в способе СФТ, катализируемом настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование СО в алканы в способе CDR при температурах меньше, чем когда

используют соответствующий нелегированный катализатор. Например, в одном из вариантов осуществления настоящие катализаторы делают возможным эффективное преобразование (т.е. высокий выход, преобразование и/или избирательность) СО в алканы при температурах менее чем 400°C, менее чем 300°C, менее чем 250°C, менее чем 200°C, менее чем 150°C, менее чем 100°C или менее чем 50°C.

5. Окисление СО.

Монооксид углерода (СО) представляет собой токсичный газ и может преобразовывать гемоглобин в карбоксигемоглобин, что ведет к удушью. Опасные уровни СО можно снизить посредством окисления СО до СО₂, как показано на схеме реакции 15:



Разработаны катализаторы для преобразования СО в СО₂, но необходимы улучшения известных катализаторов. Соответственно в одном из вариантов осуществления настоящее изобретение обеспечивает катализаторы, которые можно использовать в качестве катализаторов для окисления СО в СО₂.

В одном из вариантов осуществления катализаторы обладают такой каталитической активностью в способе преобразования СО в СО₂, что выход, избирательность и/или преобразование лучше, чем когда окисление СО в СО₂ катализируют соответствующим нелегированным катализатором. В одном из вариантов осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что преобразование СО в СО₂ по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше преобразования СО в СО₂ по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления преобразование СО в СО₂, катализируемое настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 15, более чем 20, более чем 25, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что выход СО₂ из окисления СО по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше выхода СО₂ по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления выход СО₂ из окисления СО, катализируемого настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 50, более чем 75 или более чем 90%.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает катализатор, который обладает такой каталитической активностью, что избирательность к СО₂ при окислении СО по меньшей мере в 1,1, 1,25, 1,50, 2,0, 3,0 или 4,0 раза больше избирательности к СО₂ по сравнению с такой же реакцией в тех же условиях, но осуществляемой с использованием соответствующего нелегированного катализатора. В других вариантах осуществления избирательность к СО₂ в окислении СО, катализируемом настоящим катализатором, составляет более чем 10, более чем 20, более чем 30, более чем 40, более чем 50, более чем 65, более чем 75 или более чем 90%.

В одном из вариантов осуществления катализаторы, описанные в настоящем описании, делают возможным эффективное преобразование СО в СО₂ при температурах меньше, чем когда в качестве катализатора используют соответствующий нелегированный катализатор. Например, в одном из вариантов осуществления настоящие катализаторы делают возможным эффективное преобразование (т.е. высокий выход, преобразование и/или избирательность) СО в СО₂ при температурах менее чем 500°C, менее чем 400°C, менее чем 300°C, менее чем 200°C, менее чем 100°C, менее чем 50°C или менее чем 20°C.

Несмотря на то, что различные реакции описаны в деталях, описываемые катализаторы можно использовать в качестве катализаторов во многих других реакциях. Как правило, описываемые катализаторы имеют полезность в любой реакции, в которой используют гетерогенный катализатор, и обладают такой каталитической активностью, что выход, преобразование и/или избирательность в реакции, катализируемой катализаторами, лучше, чем выход, преобразование и/или избирательность в такой же реакции, катализируемой соответствующим нелегированным катализатором.

6. Оценка каталитических свойств.

Для того чтобы оценивать каталитические свойства катализаторов в заданной реакции, например таких реакциях, которые рассмотрены выше, можно использовать различные способы сбора и обработки данных, включая измерение кинетики и количеств расходуемых реагентов и получаемых продуктов. В дополнение к предоставлению возможности оценки каталитической эффективности, данные также могут помогать в разработке реакторов большого масштаба, экспериментальной валидации моделей и оптимизации каталитического способа.

Один из примеров методологии сбора и обработки данных изображен на фиг. 4. Включены три основные стадии. Первая стадия (блок 750) включает выбор реакции и катализатора. Это влияет на выбор реактора и того, как он работает, включая периодическое действие, непрерывное действие и т.д. (блок 754). После этого данные реакции собирают и анализируют (блок 760), чтобы обеспечить понимание механизма, скорости и оптимизацию способа в каталитической реакции. Кроме того, данные обеспечивают эффективную обратную связь для дополнительной разработки модификации условий реакции. Дополнительные способы оценки каталитической эффективности в лабораторных и промышленных условиях описаны, например, в Bartholomew, C.H. et al. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Wiley-

AIChE; 2Ed (1998).

В качестве примера, в лабораторных условиях можно использовать Altamira Benchcat 200 с кварцевой трубкой с ID диаметром 4 мм с капилляром 0,5 мм ID, расположенным ниже по реакционному потоку. Катализаторы тестируют во множестве различных разбавлений и количеств. В некоторых вариантах осуществления диапазон тестирования составляет от 10 до 300 мг. В некоторых вариантах осуществления катализаторы разводят с использованием кварцевого (SiO_2) или одного из других материалов носителя, рассмотренных выше, чтобы минимизировать горячие точки и предоставить подходящую загрузку для реактора.

В конкретной методике 100 мг составляет общий заряд катализатора, необязательно содержащий кварцевый песок. На любой стороне от катализаторов размещают маленькую пробку из стекловаты для удерживания катализаторов на месте. Термопару помещают на впускной стороне слоя катализатора в стекловату для осуществления мониторинга температуры на слое катализатора. Другую термопару можно помещать на расположенный ниже по реакционному потоку конец слоя катализатора для измерения экзотермических эффектов, если они имеют место.

Когда смешивают катализатор с диоксидом кремния кварца, можно использовать следующий пример методики: x (обычно 10-50) мг катализатора, например катализатора на основе оксида магния, смешивают с $(100-x)$ мг кварца (SiO_2). После этого приблизительно 2 мл этанола или воды добавляют для образования пульповой смеси, которую затем обрабатывают звуком в течение приблизительно 10 мин. Затем суспензию сушат в печи приблизительно при 140°C в течение 2 ч для удаления растворителя. Получаемую твердую смесь затем соскребают и загружают в реактор между пробками из кварцевой стекловаты.

После загрузки в реактор вставляют реактор в прибор Altamira и печь, затем запускают программу температуры и потока. В определенном варианте осуществления общий поток составляет от 50 до $100\text{ см}^3/\text{мин}$ газов, но его можно варьировать и программировать со временем. В одном из вариантов осуществления температура находится в диапазоне от 500 до 900°C . Реагирующие газы содержат кислород (разбавленный азотом) и метан в случае реакции OCM и газовые смеси, содержащие этан и/или пропан с кислородом, для реакций окислительной дегидрогенизации (ODH). Другие газовые смеси используют для других реакций.

Первичный анализ этих циклов каталитического окисления представляет собой газовой хроматографический (ГХ) анализ подаваемого вещества и выходящих газообразных продуктов. Из этого анализа можно легко достигать преобразования подаваемых газообразных кислорода и алкана и можно определять оценки выхода и избирательности продуктов и побочных продуктов.

В ГХ способе, разработанном для этих экспериментов, используют 4 колонки и 2 детектора и комплексную систему переключения клапанов для оптимизации анализа. В частности, пламенно-ионизационный детектор (FID) используют только для анализа углеводородов. Он представляет собой очень чувствительный детектор, который выполняет точный и воспроизводимый анализ метана, этана, этилена, пропана, пропилена и всех других простых алканов и алкенов вплоть до пяти углеродов в длину и вплоть до уровней ч./млн.

Для осуществления этого анализа последовательно располагают две колонки, первая представляет собой отгоночную колонку (оксид алюминия), которая захватывает полярные вещества (включая образующиеся водные побочные продукты и любые оксигенаты) до промывания обратным потоком позже в цикле. Вторая колонка, связанная с FID, представляет собой капиллярную колонку с оксидом алюминия, известную как колонка PLOT, которая осуществляет фактическое разделение легких углеводородов. В этом способе анализируют воду и оксигенаты.

Для анализа легких неуглеводородных газов можно использовать детектор теплопроводности (TCD), в котором также используют две колонки для выполнения этого анализа. Целевыми молекулами для этого анализа являются CO_2 , этилен, этан, водород, кислород, азот, метан и CO. Две колонки, используемые в данном случае, представляют собой пористую полимерную колонку, известную как Hayes Sep N, которая осуществляет некоторое разделение CO_2 , этилена и этана. Вторая колонка представляет собой колонку с молекулярным ситом, в котором используют дифференциацию по размерам, для осуществления разделения. Она важна для разделения H_2 , O_2 , N_2 , метана и CO.

В способе имеет место сложное и чувствительное ко времени переключение между этими двумя колонками. В первые 2 мин или около того две колонки работают последовательно, но приблизительно через 2 мин колонку с молекулярным ситом обходят и завершают разделение первых 3 компонентов. Приблизительно через 7 мин колонки затем размещают параллельно, и легкие газы отходят из сита в соответствии с их молекулярным размером.

Конечный результат представляет собой точный анализ всех указанных выше компонентов из этих неподвижных слоев, реакций в газовой фазе. Анализ других реакций и газов, конкретно не описанных выше, можно осуществлять аналогичным образом, известным специалистам в данной области.

7. Расположенные ниже по реакционному потоку продукты.

Как указано выше, катализаторы, описанные в настоящем описании, можно использовать в реакциях для получения множества полезных соединений углеводородов. Например, в одном из вариантов

осуществления катализаторы можно использовать для получения этилена из метана посредством реакции ОСМ. В другом варианте осуществления катализаторы можно использовать для получения этилена или пропилена посредством окислительной дегидрогенизации этана или пропана соответственно. Этилен и пропилен представляют собой полезные соединения, которые можно преобразовывать в различные потребительские товары. Например, как показано на фиг. 5, этилен можно преобразовывать во многие различные соединения, включая полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, линейные спирты, винилацетат, алканы, α -олефины, различное топливо на основе углеводородов, этанол и т.п. Затем эти соединения можно дополнительно обрабатывать способами, хорошо известными специалистам в данной области, для получения других полезных химических соединений и потребительских товаров (например, расположенных ниже по реакционному потоку продуктов, представленных на фиг. 5). Пропилен можно аналогично превращать в различные соединения и потребительские товары, включая полипропилены, пропиленоксиды, пропанол и т.п.

Соответственно в одном из вариантов осуществления изобретение относится к способу получения C_2 углеводородов посредством реакции ОСМ, включающему приведение катализатора, как описано в настоящем описании, в контакт с газом, содержащим метан. В некоторых вариантах осуществления C_2 углеводороды выбирают из этана и этилена. В других вариантах осуществления изобретение обеспечивает способ получения расположенных ниже по реакционному потоку продуктов этилена. Способ включает преобразование этилена в расположенный ниже по реакционному потоку продукт этилена, где этилен получен посредством каталитической реакции с использованием катализатора, описанного в настоящем описании (например, ОСМ). В некоторых вариантах осуществления расположенный ниже по реакционному потоку продукт этилена представляет собой полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол или винилацетат. В других вариантах осуществления расположенный ниже по реакционному потоку продукт этилена представляет собой газовый бензин. В других вариантах осуществления расположенный ниже по реакционному потоку продукт этилена содержит 1-гексен, 1-октен, гексан, октан, бензол, толуол, ксилол или их комбинации.

В другом варианте осуществления обеспечен способ получения этилена из метана, включающий приведение смеси, содержащей кислород и метан, при температуре ниже 900°C , ниже 850°C , ниже 800°C , ниже 750°C , ниже 700°C или ниже 650°C в контакт с катализатором, как описано в настоящем описании.

В другом варианте осуществления изобретение обеспечивает способ получения продукта, который включает полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол, или винилацетат, или их комбинации. Способ включает преобразование этилена в полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол или винилацетат, где этилен получают посредством каталитической реакции с использованием катализатора, описанного в настоящем описании.

В более конкретных вариантах осуществления указанных выше способов этилен получают посредством реакции ОСМ или ODH.

В одном конкретном варианте осуществления изобретение обеспечивает способ получения расположенного ниже по реакционному потоку продукта этилена и/или этана. Например, расположенный ниже по реакционному потоку продукт этилена может представлять собой углеводородное топливо, такое как газовый бензин или C_4 - C_{14} углеводород, включая алканы, алкены и ароматические соединения. Некоторые конкретные примеры включают 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, гексан, октан, бензол, толуол, ксилолы и т.п. Способ включает преобразование метана в этилен, этан или их комбинации с использованием катализатора, например любого из катализаторов, описанных в настоящем описании, и дополнительно олигомеризацию этилена и/или этана с получением расположенного ниже по реакционному потоку продукта этилена и/или этана. Например, метан можно преобразовать в этилен, этан или их комбинации посредством реакции ОСМ, как обсуждается выше.

Как изображено на фиг. 6, способ начинают с загрузки метана (например, в виде компонента природного газа) в реактор ОСМ. Затем реакцию ОСМ можно осуществлять с использованием катализатора в любых условиях из множества. Воду и CO_2 необязательно удаляют из выходящего продукта и непрореагировавший метан рециркулируют в реактор ОСМ.

Этилен извлекают и загружают в олигомеризационный реактор. Необязательно поток этилена может содержать CO_2 , H_2O , N_2 , этан, C_3 и/или более высокие углеводороды. Затем олигомеризация до более высоких углеводородов (например, C_4 - C_{14}) протекает при любом числе условий, известных специалистам в данной области. Например, олигомеризацию можно осуществлять при использовании любого числа катализаторов, известных специалистам в данной области. Примеры таких катализаторов включают каталитические цеолиты, кристаллические борсиликатные молекулярные сита, гомогенные металлгалогенидные катализаторы, Cr катализаторы с пирроловыми лигандами или другие катализаторы. Примеры способов преобразования этилена в более высокие углеводородные продукты раскрыты в следующих литературных источниках: *Catalysis Science & Technology* (2011), 1(1), 69-75; *Coordination Chemistry Reviews* (2011), 255(7-8), 861-880; *Eur. Pat. Appl.* (2011), EP 2287142 A1 20110223; *Organometallics* (2011),

30(5), 935-941; Designed Monomers and Polymers (2011), 14(1), 1-23; Journal of Organometallic Chemistry 689 (2004) 3641-3668; Chemistry--A European Journal (2010), 16(26), 7670-7676; Acc. Chem. Res. 2005, 38, 784-793; Journal of Organometallic Chemistry, 695 (10-11): 1541-1549 15 мая 2010 года; Catalysis Today том 6, выпуск 3, январь 1990, страницы 329-349; патент США 5968866; патент США 6800702; патент США 6521806; патент США 7829749; патент США 7867938; патент США 7910670; патент США 7414006 и Chem. Commun., 2002, 858-859, каждый из которых настоящим включен во всей полноте посредством ссылки.

В определенных вариантах осуществления примеры модулей ОСМ и олигомеризации, изображенные на фиг. 6, можно адаптировать для размещения в месте получения природного газа, например в месторождении природного газа. Таким образом, природный газ можно эффективно преобразовывать в более полезные и легко транспортируемые углеводородные сырьевые товары без необходимости транспортировать природный газ к технологическому оборудованию.

Со ссылкой на фиг. 6, "газовый бензин" относится к смеси олигомеризованных продуктов этилена. В этом отношении газовый бензин включает углеводороды, содержащие 5 или более углеродных атомов. Примеры компонентов газового бензина включают линейные, разветвленные или циклические алканы, алкены и алкины, а также ароматические углеводороды. Например, в некоторых вариантах осуществления газовый бензин включает 1-пентен, 1-гексен, циклогексен, 1-октен, бензол, толуол, диметилбензол, ксилолы, нафталин или другие олигомеризованные продукты этилена или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления газовый бензин также может содержать C_3 и C_4 углеводороды, растворенные в текучем газовом бензине. Эта смесь имеет особую полезность во множестве промышленных применений, например, газовый бензин используют в качестве исходного сырья на нефтеперерабатывающих заводах, в качестве запасов топливных смесей у операторов топливных баз, в качестве разбавителей для тяжелой нефти в нефтетрубопроводах и других применениях. Другие применения газового бензина хорошо известны специалистам в данной области.

Следующие примеры предоставлены с целью иллюстрации, но не ограничения.

Примеры

Пример 1.

Получение катализатора, содержащего La, Nd и Sr.

Получали эквимоларные водные растворы нитрата стронция, нитрата неодимия и нитрата лантана. Аликвоты каждого раствора смешивали вместе с получением желаемого состава $La_xNd_ySr_z$, где x, y, z представляют молярные фракции общего содержания металла в молях. Репрезентативные примеры составов представляют собой: $La_{50}Nd_{30}Sr_{20}$, $La_{52}Nd_{45}Sr_{05}$, $La_{75}Nd_{22}Sr_{03}$ и т.п. Раствор лимонной кислоты добавляли в смесь солей металлов, чтобы отношение моль лимонной кислоты/металла составляло 3:1. Затем в раствор лимонной кислоты/соли металла добавляли этиленгликоль, чтобы отношение моль этиленгликоля/лимонной кислоты составляло 1:1.

Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Раствор помещали в печь при 130°C на 15 ч для удаления воды и способствования образованию смолы. После 15 ч наблюдали твердую темную смолу. Смолу помещали в печь и нагревали до 500°C в течение 8 ч. Остаточный материал нагревали до 650°C в течение 2 ч с получением желаемого продукта.

Другие катализаторы получают согласно аналогичной методике. Например, катализаторы, содержащие La и Sm, а также катализаторы, содержащие La и Ce, можно получать согласно приведенной выше общей методике. Кроме того, катализаторы, содержащие La/Ce/Nd/Sr, La/Bi/Sr, Nd/Sr, La/Sr, La/Bi/Ce/Nd/Sr, также могут быть получены аналогичным образом.

Катализатор, содержащий материалы носителей, также можно получать соосаждением согласно приведенному выше способу. Например, можно получать редкоземельные оксиды на носителях MgO, CaO или $AlPO_4$. Конкретные примеры включают Nd/Sr/CaO (т.е. катализатор содержит Nd и Sr на носителе CaO).

Пример 2.

Получение катализатора Nd_2O_3 , легированного Sr.

Для получения указанного катализатора с уровнем Sr 20 мол.%, (основываясь на общем числе молей Nd_2O_3), 3,0 г сыпучего Nd_2O_3 от Alfa Chemicals суспендировали в растворе, полученном растворением 0,378 г $Sr(NO_3)_2$ приблизительно в 20 мл деионизированной воды. Суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение приблизительно 30 мин для гарантии того, что $Sr(NO_3)_2$ растворен. Затем суспензию перемещали в выпарную чашку и помещали в печь при 100-140°C на 2-3 ч для обеспечения сухости. Затем твердое вещество кальцинировали в печи при подъеме вплоть до 350°C при скорости 5°C/мин, выдерживании в течение 2 ч и затем еще одного подъема с той же скоростью до 700°C и выдерживании в течение 4 ч. Затем его охлаждали до комнатной температуры, перемалывали и просеивали до размеров частиц в диапазоне от 180 до 250 мкм.

Пример 3.

Получение катализатора LiMgMnB.

Следующие мелкодисперсные порошки смешивали вместе: 1,072 г Mn_2O_3 (325 меш); 1,418 г MgO

(325 меш); 0,384 г порошка борной кислоты и 0,164 г безводного LiOH. Это соответствует приблизительно молярному отношению Li:B:Mn:Mg 1:1:2:5. Затем порошки добавляли приблизительно в 20 мл воды с получением черной суспензии. Полученную суспензию перемешивали в течение приблизительно часа для растворения всего LiOH и борной кислоты и затем сушили в течение нескольких часов приблизительно при 120°C. В тигле полученный порошок перемалывали как можно мельче и кальцинировали согласно следующей схеме. Подъем до 350°C со скоростью 5°C/мин и выдерживание в течение 120 мин. Подъем до 950°C со скоростью 5°C/мин и выдерживание в течение по меньшей мере 8 ч. Охлаждали до комнатной температуры и повторяли помол. В определенных вариантах осуществления катализатор просеивали до 150-300 мкм для минимизации падения давления, после чего катализатор был готов для тестирования катализатора.

Пример 4.

Получение легированных катализаторов LiMgMnB.

Четыре легированных образца катализатора LiMgMnB, полученного согласно примеру 3, получали следующим образом:

1) 1,00 г ($\pm 0,1$ г) некальцинированного LiMgMnB взвешивали в небольшой стакан. В этот стакан добавляли 0,060 г ($\pm 0,01$ г) NaCl и 0,240 г хлорида кобальта. Добавляли приблизительно 15 мл деионизированной воды и полученную суспензию перемешивали в течение 20 мин. Суспензию помещали в керамическую выпарную чашку (небольшую) и сушили в печи приблизительно при 110-140°C в течение ночи.

2) Образец 2 получали аналогично образцу 1, за исключением того, что использовали 0,060 г хлорида кобальта.

3) Образец 3 получали аналогично образцу 1, за исключением того, что использовали 0,015 г ($\pm 0,01$ г) NaCl.

4) Образец 4 получали аналогично образцу 1, за исключением того, что использовали 0,015 г ($\pm 0,01$ г) NaCl и 0,060 г хлорида кобальта.

После высыхания 4 чашек их помещали в муфельную печь и программировали запуск при 350°C в течение 2 ч с последующими 650°C в течение 2 ч, затем 950°C в течение 8 ч перед охлаждением до почти комнатной температуры. После охлаждения чашек твердые вещества перемалывали пестиком в чашке и пропускали через встряхиватель сита Gilson. Сверху вниз, использовали сита 300, 212, 106 и 75 мкм. Фракцию 106 собирали и помещали в сосуд, и объединенные другие фракции помещали в другой сосуд.

Пример 5.

Получение катализаторов NaMnW.

0,2 г диоксида кремния Davisil 645 смешивали с 0,0365 г тетрагидрата нитрата марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) и 0,0179 г вольфрамата натрия (Na_2WO_4) в стакане с достаточным количеством воды, с получением суспензии, допускающей перемешивание. Смесь перемешивали на нагреваемой плите приблизительно при 60-80°C в течение 3 ч, добавляя воду по мере необходимости, чтобы избежать высыхания. Полученную суспензию помещали в печь на 100-140°C на ночь для сушки перед кальцинированием в керамической выпарной чашке по следующей схеме: подъем 5°C/мин до 400°C и выдерживание в течение 2 ч, подъем 5°C/мин до 850°C и выдерживание в течение 8 ч.

0,410 г порошка ZrO_2 смешивали с 0,0365 г тетрагидрат нитрата марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) и 0,0179 г вольфрамата натрия (Na_2WO_4) в стакане с достаточным количеством воды, с получением суспензии, допускающей перемешивание. Смесь перемешивали на нагреваемой плите приблизительно при 60-80°C в течение 3 ч, добавляя воду по мере необходимости, чтобы избежать высыхания. Полученную суспензию помещали в печь при 100-140°C на ночь для сушки перед кальцинированием в керамической выпарной чашке по следующей схеме: подъем 5°C/мин до 400°C и выдерживание в течение 2 ч, подъем 5°C/мин до 850°C и выдерживание в течение 8 ч.

Пример 6.

ОСМ, катализируемое смешанным оксидом LiMnMgB и смешанным оксидом LiMnMgB, легированным Na-Co.

50 мг полученных образцов примеров 3 и 4 помещали в трубку реактора (кварцевая трубка с ID диаметром 4 мм с капилляром 0,5 мм ID, расположенным ниже по реакционному потоку), которую затем тестировали в Altamira Benchcat 200. Потоки газа поддерживали постоянными на скорости 46 см³/мин метана и 54 см³/мин воздуха, что соответствует отношению CH_4/O_2 , равному 4, и объемному расходу подаваемого газа в час (GHSV) приблизительно 130000 час⁻¹. Температуру реактора варьировали от 700 до 750°C с приращиванием 50°C и от 750 до 875°C с приращиванием 25°C. Отходящие газы анализировали с использованием газовой хроматографии (ГХ) на каждом температурном уровне. На фиг. 7 представлено начало ОСМ для образца смешанного оксида LiMnMgB, легированного Na/Co, от 700 до 750°C, и начало ОСМ от 800 до 825°C для нелегированного катализатора из смешанного оксида LiMnMgB. Избирательность к C_2 , преобразование метана и выход C_2 при 750°C для легированного катализатора составили 57, 22 и 12% соответственно. Нелегированный катализатор из смешанного оксида LiMnMgB достигал выхода C_2 12% при 850°C.

Пример 7.

ОСМ с использованием катализатора NaMnWO_4 на носителе из диоксида кремния или оксида циркония.

50 мг каждого образца примера 5 помещали в трубку реактора (кварцевая трубка с ID диаметром 4 мм с капилляром 0,5 мм ID, расположенным ниже по реакционному потоку), которую затем тестировали в Altamira Benchcat 200. Потоки газа сохраняли постоянными на скорости 46 $\text{см}^3/\text{мин}$ метана и 54 $\text{см}^3/\text{мин}$ воздуха, что соответствует отношению CH_4/O_2 , равному 4, и объемному расходу подаваемого газа в час (GHSV) приблизительно 130000 час^{-1} . Температуру реактора варьировали от 650 до 900°C с приращиванием 50°C. Отходящие газы анализировали с использованием газовой хроматографии (ГХ) на каждом температурном уровне. На фиг. 8 представлено начало ОСМ для NaMnWO_4 на носителе из оксида циркония от 700 до 750°C и начало ОСМ для NaMnWO_4 на носителе из диоксида кремния в диапазоне от 750 до 800°C. Избирательность к C_2 , преобразование метана и выход C_2 при 750°C для катализатора на носителе из оксида циркония составили 45, 20 и 9%, соответственно.

Пример 8.

Высокопропускной скрининг ОСМ, катализируемого с помощью библиотек катализаторов.

Эффект легирования сыпучих редкоземельных оксидов или других смешанных оксидов оценивали посредством получения библиотек легированных катализаторов на кварцевой пластине, которую протравливали для образования области 16×16 лунок (4 мл на лунку), в которую добавляют приблизительно 1 мг основного катализатора (например, сыпучего редкоземельного оксида). Эти оксиды сначала суспендировали в суспензии с бутанолом, затем суспензии распределяли по лункам с использованием автоматизированного дозирования текучих веществ. Затем библиотеку на пластине сушили.

Получали водные растворы солей 49 различных металлов и добавляли в лунки по предварительно заданному паттерну с 4 повторами каждого легирования в 4 различных областях пластины. Оценивали следующий список солей металлов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CuCl , CsCl , BaCl_2 , CeCl_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , HfCl_2O , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 , LaCl_3 , RuCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , YCl_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ZrOCl_2 , TaCl_5 , RhAcAc , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, AuCl_4H , NaCl , NiCl_2 , CoCl_2 , SbCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, VCl_3 , PrCl_3 , AgNO_3 , TeCl_4 , ErCl_3 , $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, HfCl_2O , Na_4W , IrCl_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, LiOH , $\text{Rb}(\text{NO}_3)$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, ScCl_3 , NdCl_3 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Te}(\text{OH})_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, NbCl_5 .

Пластину снова кальцинировали после легирования при 700°C в течение 4 ч. Тестирование активности легированных катализаторов проводили в сканирующем масс-спектрометре, который дает возможность нагревать до заданной температуры отдельные лунки на пластине, пока смесь реагентов течет поверх нагретой лунки. Продукты реакции всасывали через стеклянный капилляр и анализировали с использованием масс-спектрометра. Газовая смесь в контакте с каталитическим материалом состояла из метана, кислорода, аргона с молярным отношением 4/1/1.

На масс-спектрометре анализировали следующие продукты: H_2O , CO_2 , CO , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 и O_2 . Температуры тестов обычно варьировали от 600 до 800°C с приращиванием 50°C и выдерживанием в 1 мин при каждой температуре.

В следующих примерах относительные концентрации этана и CO_2 нанесены на график для выходящего газа, собранного при различных температурах для различных каталитических составов. Эти графики предоставляют возможность быстро сравнивать активность и избирательность множества катализаторов в библиотеке катализаторов. Чем выше концентрация этана при данной концентрации CO_2 , тем более избирательным является катализатор. Чем ниже концентрация CO_2 при данной концентрации этана, тем более избирательным является катализатор. Результаты нелегированных образцов показаны серым для сравнения на фиг. 10-14.

Пример 8-а.

Библиотека легированных $\text{Co}/\text{Na}/\text{LiMnMgB}$.

Пластину SMS с основным оксидом примера 4-1 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 9. Обнаружили, что легирующие добавки Be, Ba, Al, Hf дополнительно способствуют активности катализатора $\text{Co}/\text{Na}/\text{LiMnMgB}$, не оказывая влияния на избирательность в отношении более высоких углеводородов.

Пример 8-б.

Библиотека легирования MnW на диоксиде кремния.

Пластину SMS с оксидами на носителе из диоксида кремния примера 5 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 10. Обнаружили, что легирующие добавки Mo, Be, Ba, Te способствуют ОСМ активности катализатора MnW на диоксиде кремния.

Пример 8-с.

Библиотека легирования Nd_2O_3 .

Пластину SMS с сыпучим Nd_2O_3 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 11. Обнаружили, что легирующие добавки Ca, Li, Na, Rb, Sm, Sr способствуют ОСМ активности катализатора Nd_2O_3 и улучшенной избирательности к более высоким углеводородам по сравнению с нелегированным катализатором Nd_2O_3 , который тестировали в тех же условиях.

Пример 8-d.

Библиотека легирования Yb_2O_3 .

Пластины SMS с сыпучим Yb_2O_3 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 12. Обнаружили, что легирующие добавки Ba, Ca, Sr способствуют ОСМ активности катализатора Yb_2O_3 и улучшенной избирательности к более высоким углеводородам по сравнению с нелегированным катализатором Yb_2O_3 , который тестировали в тех же условиях.

Пример 8-e.

Библиотека легирования Eu_2O_3 .

Пластины SMS с сыпучим Eu_2O_3 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 13. Обнаружили, что легирующие добавки Na, Ba, Gd, Sm способствуют ОСМ активности катализатора Eu_2O_3 по сравнению с нелегированным катализатором Eu_2O_3 , который тестировали в тех же условиях.

Пример 8-f.

Библиотека легирования La_2O_3 .

Пластины SMS с сыпучим La_2O_3 получали и тестировали, как описано выше. Результаты теста представлены на фиг. 14. Обнаружили, что легирующие добавки Ca, Sr, Nd, Hf способствуют ОСМ активности катализатора La_2O_3 по сравнению с нелегированным катализатором La_2O_3 , тестируемым в тех же условиях. В дополнение к списку активаторов ОСМ обнаружили, что легирование Rh, Fe, Pr, Mn, Ir способствует неизбирательному окислению метана, и при этом обнаружили, что легирование Ba, Te, V, Li подавляет активацию метана.

Пример 9.

ОСМ активность различных катализаторов.

Примеры катализаторов, содержащих La_2O_3 , Nd_2O_3 или La_3NdO_6 с одной, двумя, тремя или четырьмя различными легирующими добавками, выбранными из Eu, Na, Sr, Ho, Tm, Zr, Ca, Mg, Sm, W, La, K, Ba, Zn и Li, получали и тестировали на их ОСМ активность согласно общим методикам, описанным в приведенных выше примерах. Каждый из примеров катализаторов давал выход C_2 выше 10%, избирательность к C_2 выше 50% и преобразование CH_4 выше 20%, когда их тестировали в качестве катализаторов ОСМ при 650°C или ниже при давлениях в диапазоне от 1 до 10 атм.

Различные варианты осуществления, описанные выше, можно комбинировать для предоставления дополнительных вариантов осуществления. Все патенты США, публикации патентных заявок США, патентные заявки США, иностранные патенты, иностранные патентные заявки и непатентные публикации, приведенные в данном описании и/или перечисленные на листе данных о заявке, включены в настоящее описание посредством ссылки во всей их полноте. Аспекты вариантов осуществления можно модифицировать в случае необходимости, чтобы использовать идеи различных патентов, заявок и публикаций, чтобы предоставить другие дополнительные варианты осуществления. Эти и другие изменения можно выполнять в вариантах осуществления в свете приведенного выше подробного описания. В основном в следующих пунктах формулы изобретения используемые термины не следует толковать в качестве ограничения пунктов формулы изобретения конкретными вариантами осуществления, раскрытыми в описании и пунктах формулы изобретения, а следует толковать как включающие все возможные варианты осуществления наряду с полным объемом эквивалентов, на которые распространяются такие пункты формулы изобретения. Соответственно формула изобретения не ограничена описанием.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для окислительного сочетания метана, содержащий оксид редкоземельного элемента, имеющего формулу $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_6$, где Ln1 и Ln2, каждый независимо, представляет собой различный лантанидный элемент и x представляет собой число в диапазоне от более чем 0 до менее чем 4;
по меньшей мере один легирующий элемент из группы 2,
где катализатор имеет избирательность к C_2 более чем 50% и преобразование метана более чем 20% при применении его в качестве гетерогенного катализатора в окислительном сочетании метана при температуре 650°C или ниже.
2. Катализатор по п.1, где по меньшей мере один легирующий элемент представляет собой Mg, Ca, Sr и Ba.
3. Катализатор по любому из пп.1, 2, где катализатор содержит комбинацию по меньшей мере двух различных легирующих элементов.
4. Катализатор по п.3, где два различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.
5. Катализатор по п.3, где комбинация по меньшей мере двух различных легирующих элементов представляет собой La/Sr, Ca/Na, Eu/Sr, Mg/Sr, Ce/Mg, Sr/W, Sr/Ta, Sr/Sn, Mg/N, Ca/S, Sr/Nd, Mg/Nd, Sr/Na, Nd/Mg, La/Mg, Mg/Na, Ca/Cs, Sr/Nb, Bi/Ca, Sb/Sr, Yb/Sr, Au/Sr, Ca/W, Ca/Ce, Li/Sr, In/Sr, Sr/Cs, Sr/Tm, Mg/K, Ba/Ta, Mg/W, Sn/Mg, Ho/Sr, Ca/Sr, Sr/Pb или Sr/Hf.
6. Катализатор по п.1, где катализатор содержит комбинацию по меньшей мере трех различных ле-

гирующих элементов.

7. Катализатор по п.6, где три различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.

8. Катализатор по п.1, где катализатор содержит комбинацию по меньшей мере четырех различных легирующих элементов.

9. Катализатор по п.8, где четыре различных легирующих элемента выбирают из Mg, Ca, Sr и Ba.

10. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой лантан.

11. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой неодим.

12. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой иттербий.

13. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой европий.

14. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой самарий.

15. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой церий.

16. Катализатор по любому из пп.1-9, где Ln1 или Ln2 представляет собой празеодим.

17. Катализатор по любому из пп.1-16, где окислительное сочетание метана осуществляют при полном давлении реакции в диапазоне от 1 до 10 атм.

18. Катализатор по любому из пп.1-17, где избирательность к C₂ более чем 60%.

19. Катализатор по любому из пп.1-18, где выход C₂ более чем 10%.

20. Катализатор по любому из пп.1-19 в комбинации с материалом носителя.

21. Катализатор по п.20, где материал носителя содержит AlPO₄, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, CaO, TiO₂, ZrO₂, MgO, SiO₂, ZrO₂, HfO₂, In₂O₃, SiC или их комбинации.

22. Способ получения этана, этилена или их комбинации, включающий контактирование катализатора по любому из пп.1-21 с газом, содержащим метан и кислород.

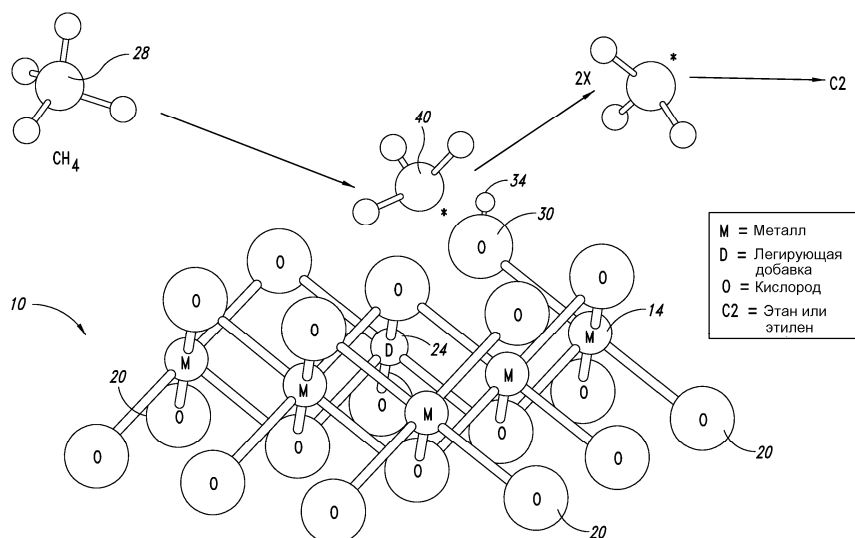
23. Способ по п.22, в котором контактирование с газом осуществляют при температуре 700°C или ниже.

24. Способ по п.22, в котором преобразование метана в этилен составляет более чем 10%.

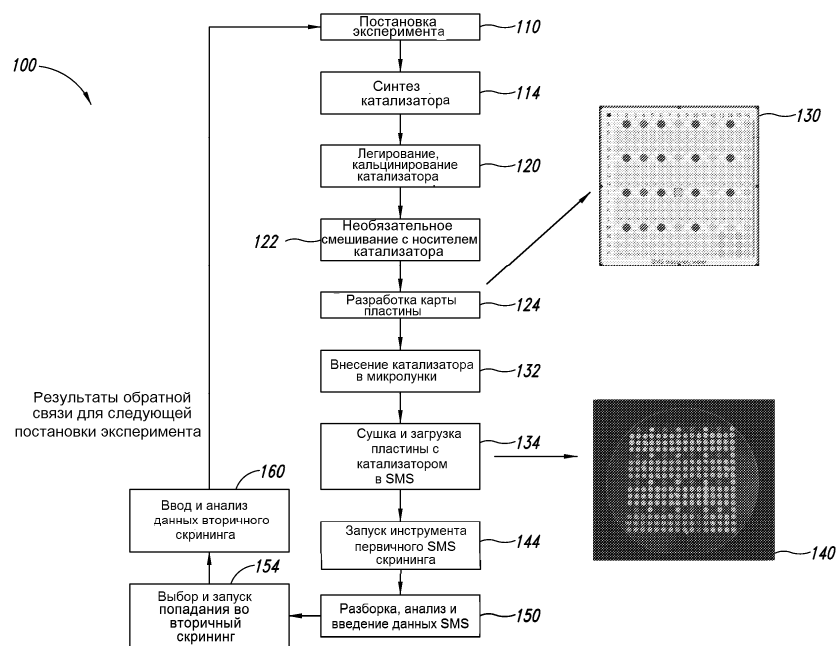
25. Способ по п.22, в котором выход этилена составляет более чем 10%.

26. Способ по п.22, в котором преобразование метана составляет более чем 10%.

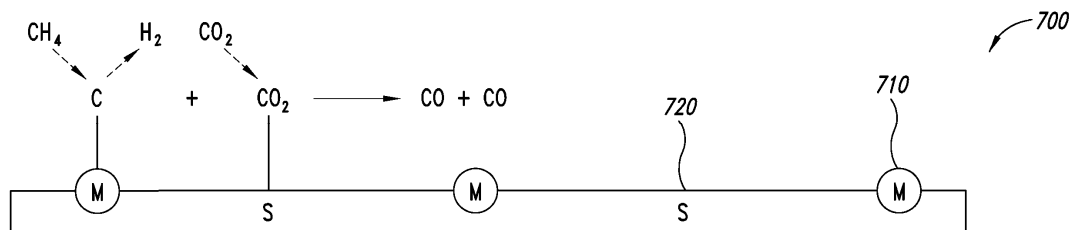
27. Способ по п.22, в котором выход C₂ составляет более чем 10%.



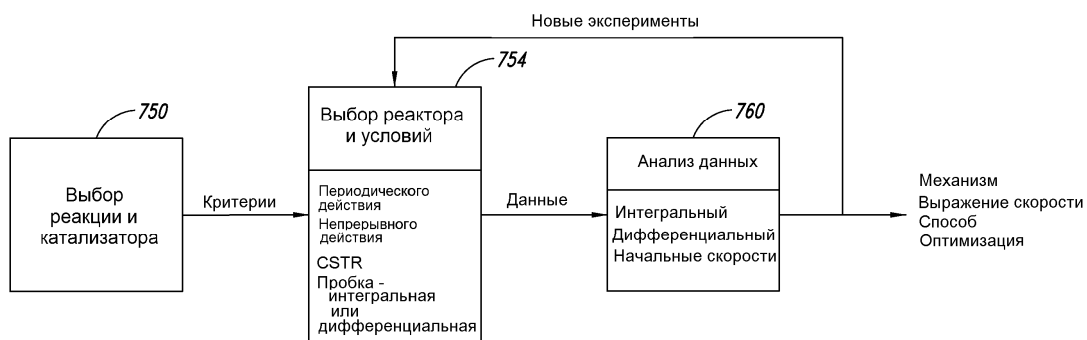
Фиг. 1



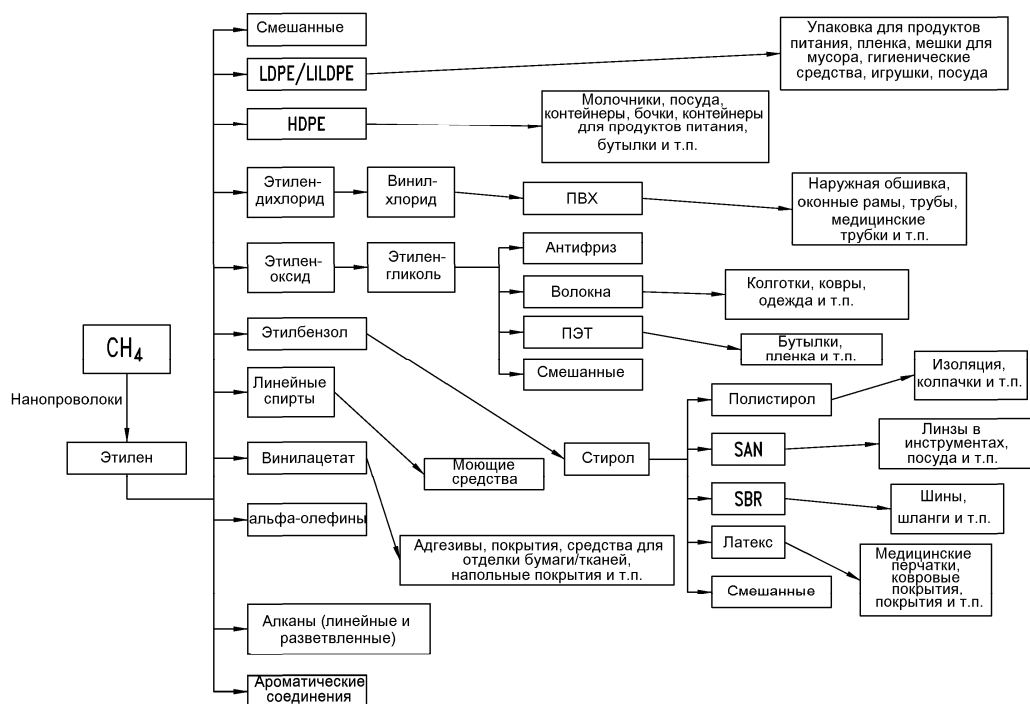
Фиг. 2



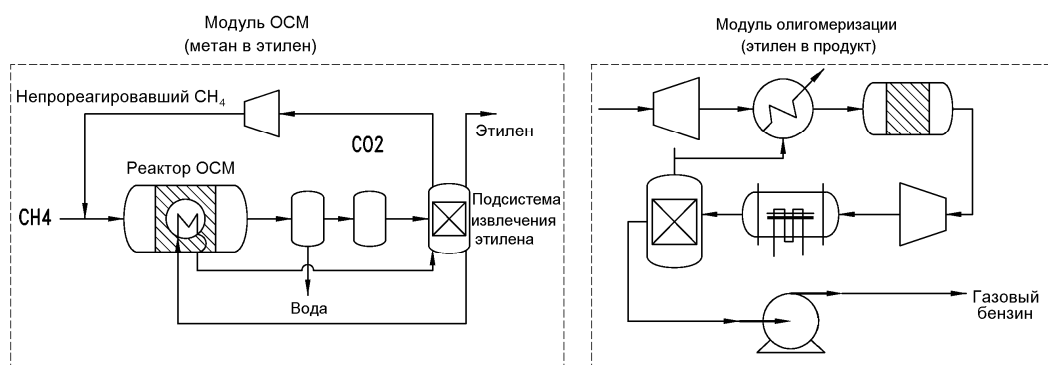
Фиг. 3



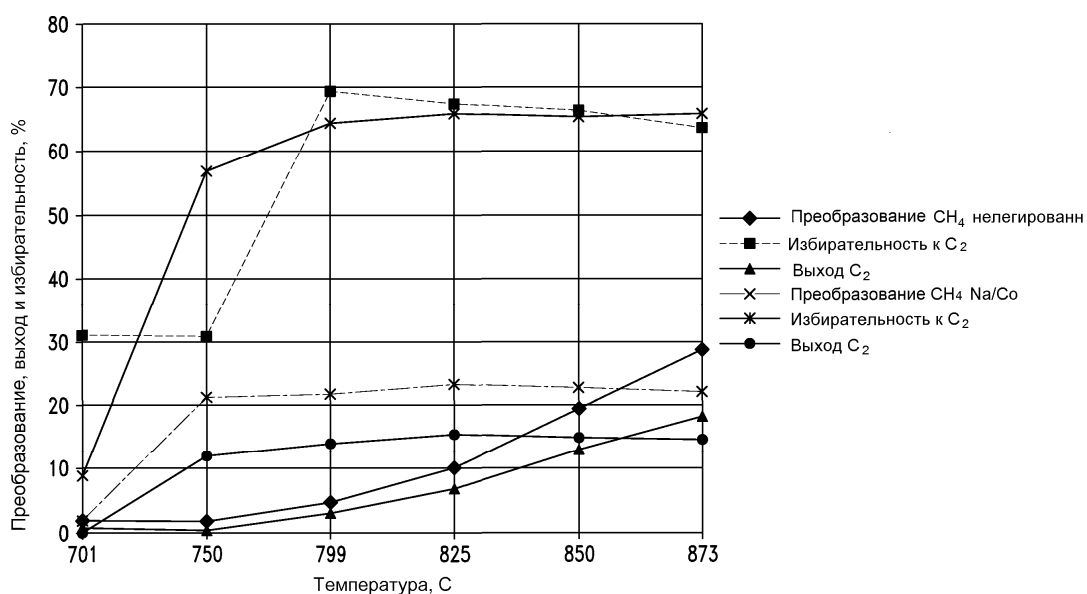
Фиг. 4



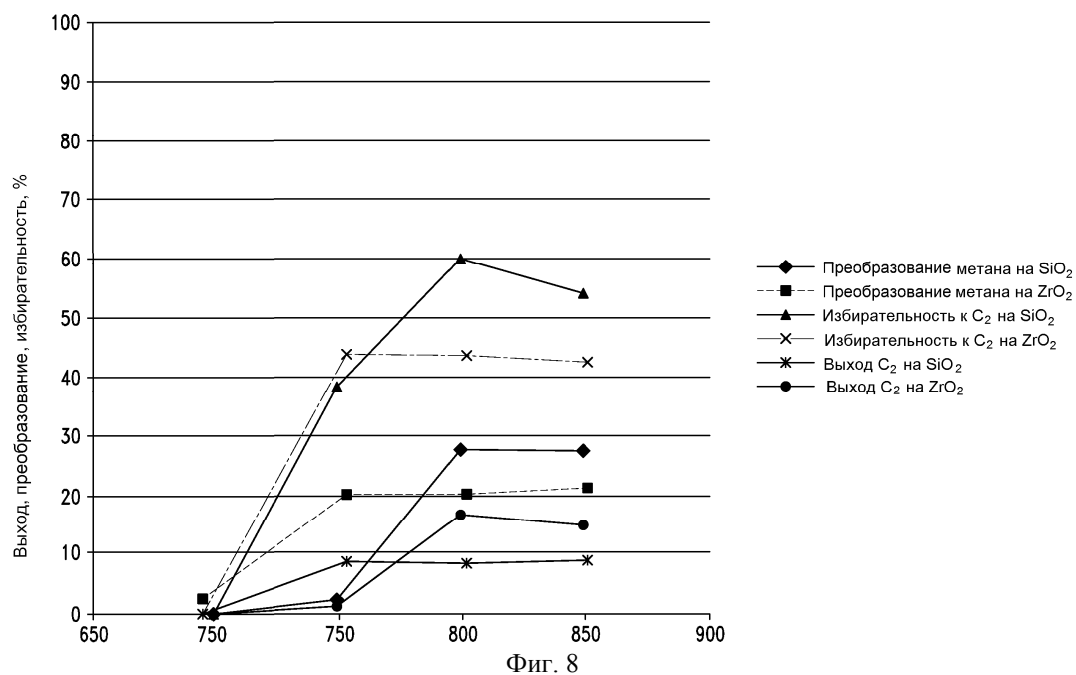
Фиг. 5



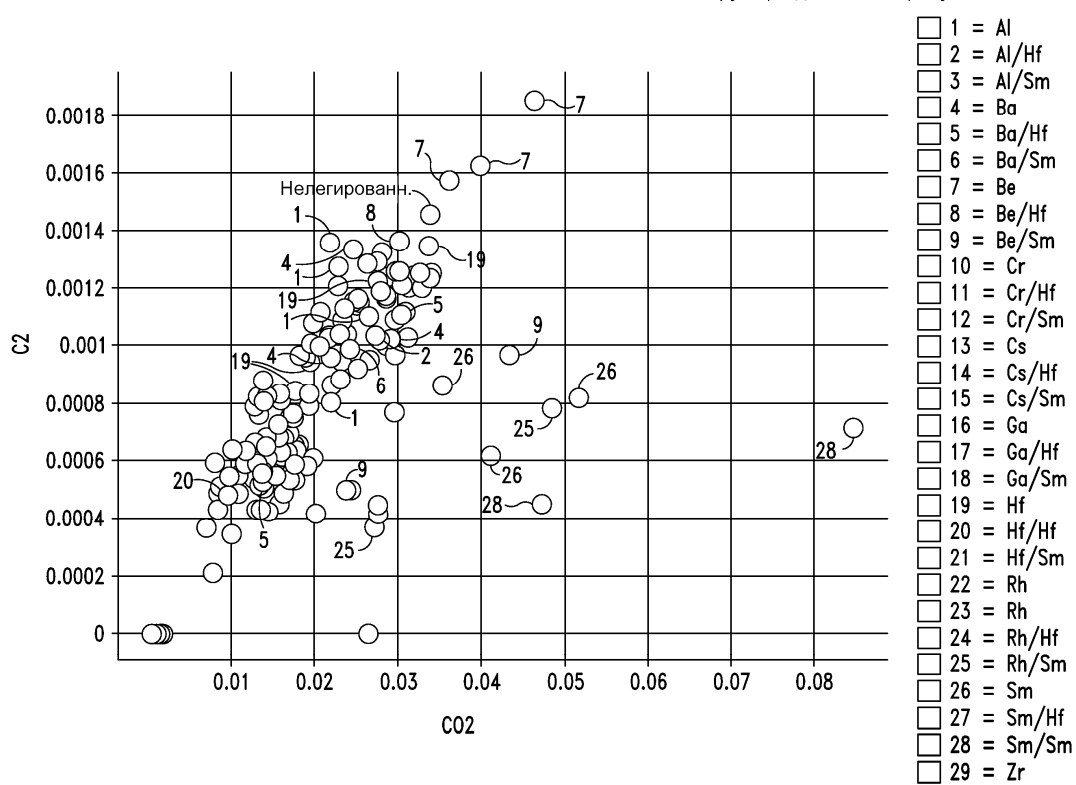
Фиг. 6

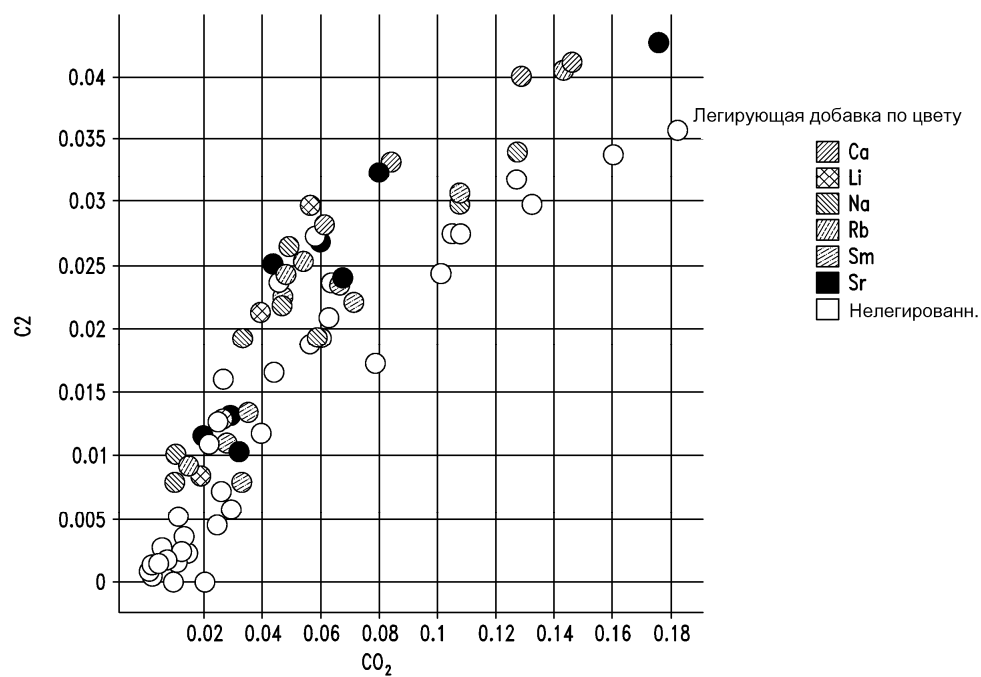
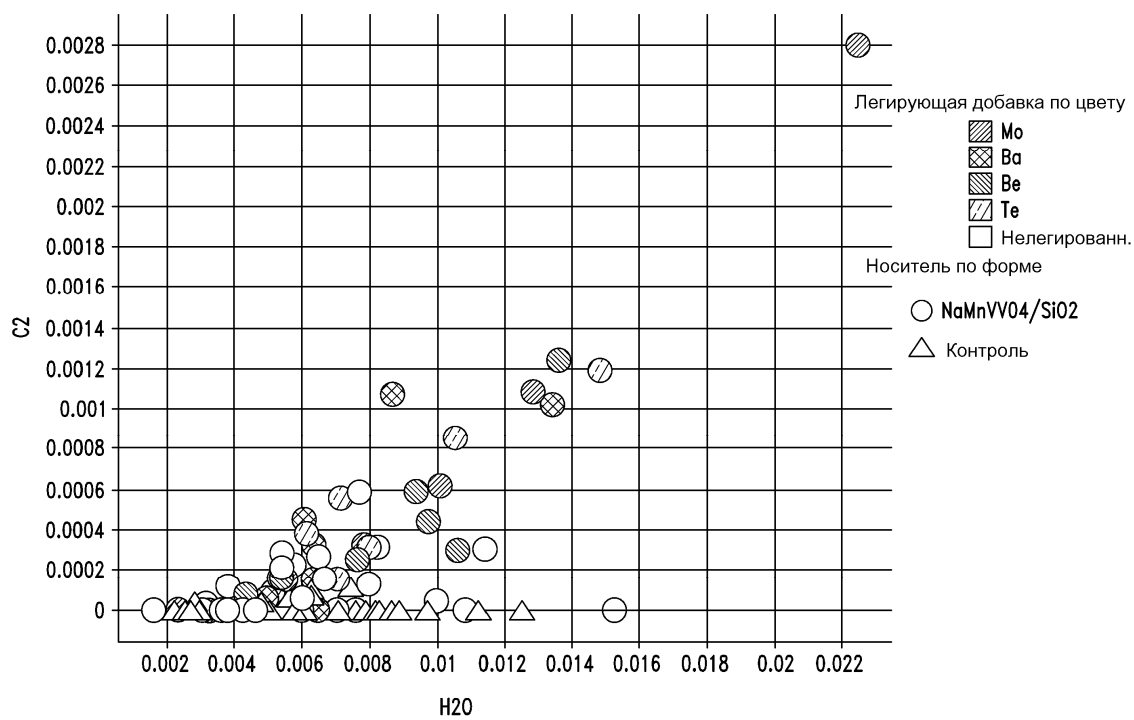


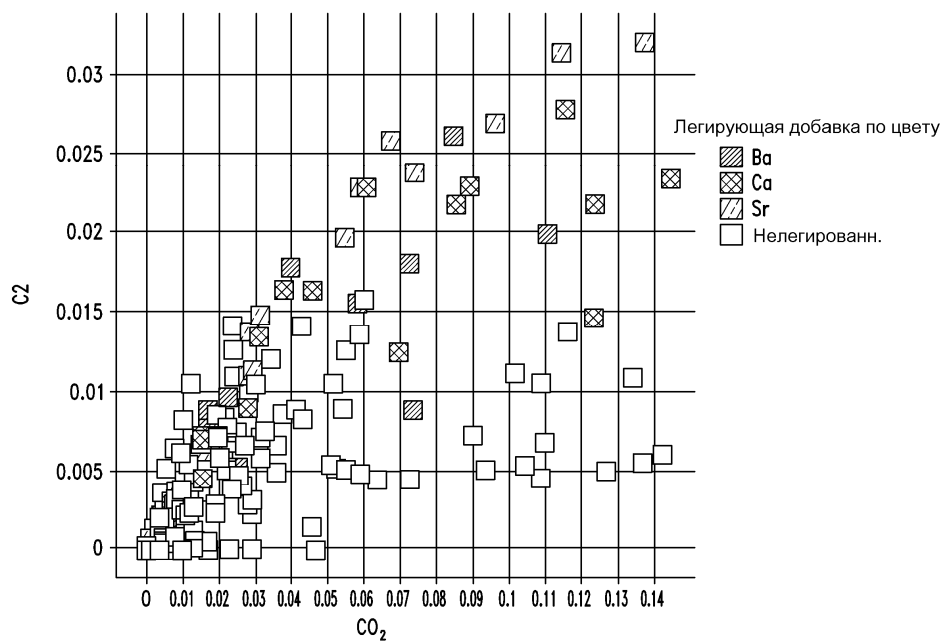
Фиг. 7



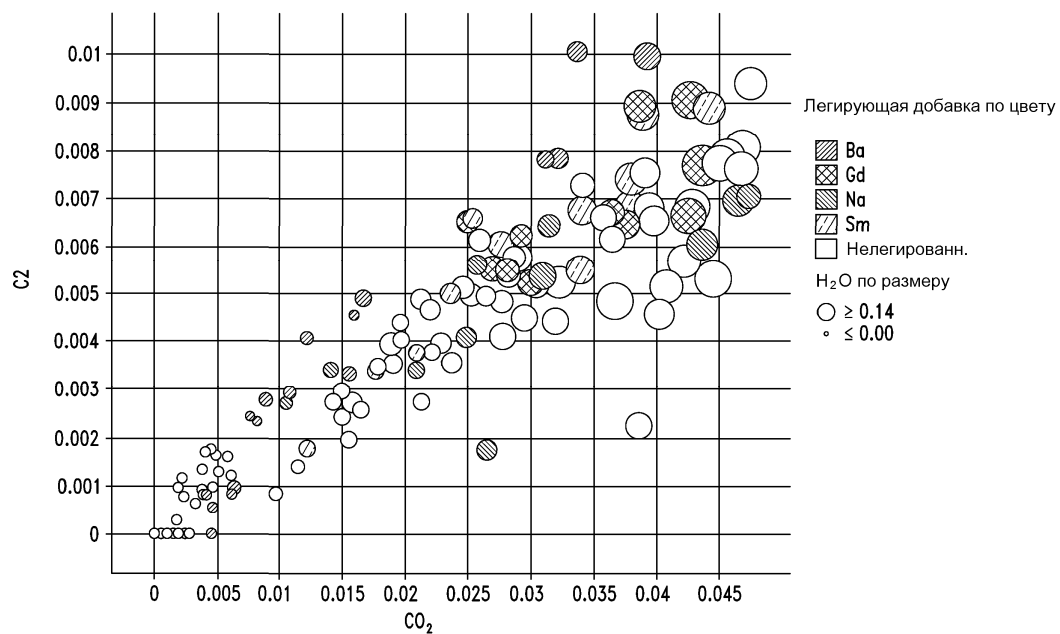
Легирующая добавка по цвету



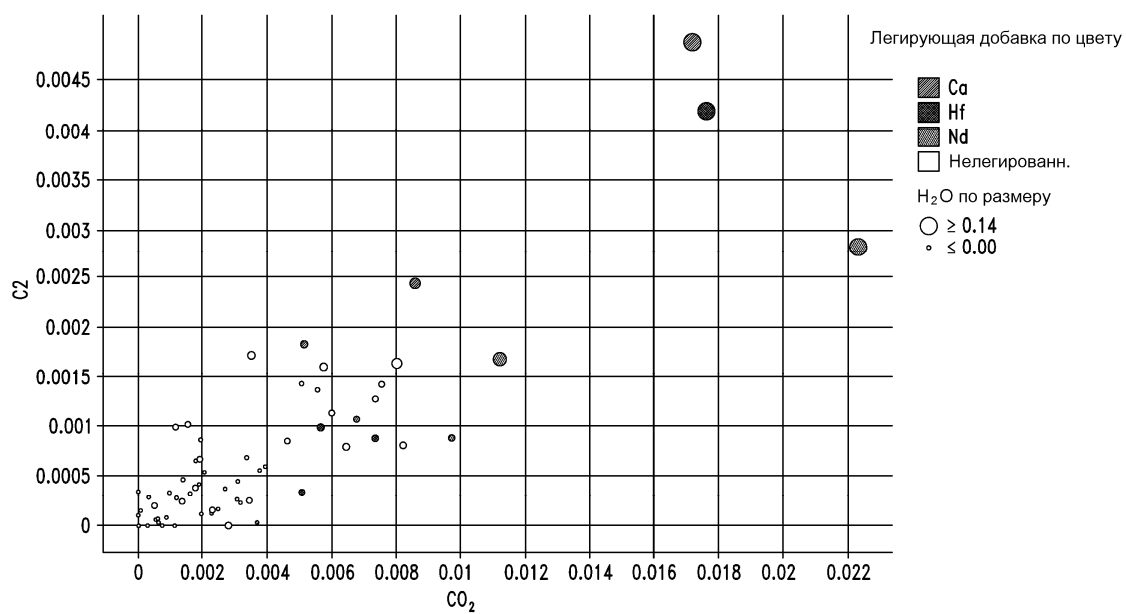




Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2