

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202192110 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.15(22) Дата подачи заявки
2020.01.30

(51) Int. Cl. *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/06 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 2/84 (2006.01)

(54) УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ
МЕТАНА

(31) 62/798,896

(32) 2019.01.30

(33) US

(86) PCT/US2020/015863

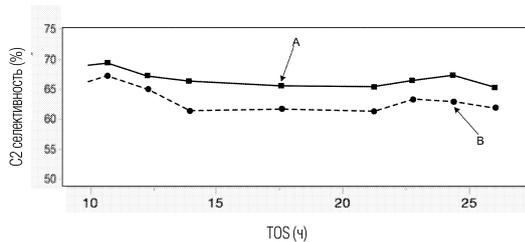
(87) WO 2020/160258 2020.08.06

(71) Заявитель:
ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭлЭлСи
(US)

(72) Изобретатель:
Цурхер Фабио Р., Розенберг Дэниел,
Джеймс Ричард П., Грауэр Дэвид,
Шаммел Уэйн П., Сизерон Джозл М.,
Гаморас Джозл, Дэмарс Джинджер,
Танер Эдриенн (US)

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

(57) Предлагаются катализаторы, каталитические материалы, содержащие катализаторы, находящиеся на носителях, и каталитические способы. Катализаторы, каталитический материал и способы являются пригодными в ряде каталитических реакций, например, окислительной конденсации метана.



A1

202192110

202192110

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-569671EA/23

УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По данной заявке испрашивается приоритет по 35 U.S.C. §119(e) предварительной патентной заявки № 62/798896, поданной 30 января 2019, которая включена в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к катализаторам, а более конкретно к паростабильным катализаторам, пригодным в качестве гетерогенных катализаторов в ряде каталитических реакций, таких как окислительная конденсация метана.

Описание предшествующего уровня техники

Олефины представляют собой важный продукт нефтехимической промышленности. Для производства олефинов можно применять различные способы. Некоторые из данных способов представляют собой крекинг нефти, этана или пропана, окислительную конденсацию метана. Способ окислительной конденсации метана (ОСМ) представляет собой способ получения олефинов, включая этилен и пропилен, из метана. В способе ОСМ применяют активный катализатор ОСМ, который содержится в реакторе ОСМ. Метан и кислород проходят через реактор с образованием смеси углеводородных продуктов.

Катализ представляет собой процесс, в котором скорость химической реакции либо увеличивается, либо уменьшается с помощью катализатора. Положительные катализаторы снижают ограничивающую скорость изменение свободной энергии до переходного состояния и, таким образом, увеличивают скорость химической реакции при заданной температуре. Отрицательные катализаторы имеют противоположный эффект. Вещества, повышающие активность катализатора, называют промоторами или активаторами, а вещества, дезактивирующие катализатор, называются каталитическими ядами или дезактиваторами. В отличие от других реагентов, катализатор не расходуется в химической реакции, а вместо этого участвует во множестве химических превращений. В случае положительных катализаторов каталитическая реакция обычно имеет более низкое ограничивающее скорость изменения свободной энергии в переходное состояние, чем соответствующая некаталитическая реакция, что приводит к увеличению скорости реакции при той же температуре. Таким образом, при данной температуре положительный катализатор имеет тенденцию увеличивать выход требуемого продукта при одновременном снижении выхода нежелательных побочных продуктов. Хотя катализаторы не расходуются в самой реакции, они могут ингибироваться, дезактивироваться или разрушаться вторичными процессами, что приводит к потере каталитической активности.

Хотя катализ применяют в любом количестве технологий, одной важной областью является нефтехимическая промышленность. В основе современной нефтехимической промышленности лежит энергоемкий эндотермический парокрекинг сырой нефти, нефти и сжиженного природного газа (NGL). Крекинг применяется для производства почти всех основных химических промежуточных продуктов, применяемых в настоящее время. В данной области остается значительная потребность в новой технологии, направленной на преобразование нереакционноспособного нефтехимического сырья (например, парафинов, метана, этана и т.д.) в химически активные промежуточные соединения (например, олефины), особенно в отношении высокоселективных гетерогенных катализаторов для прямого окисления углеводородов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

Вкратце, варианты осуществления настоящего изобретения относятся к катализаторам и каталитическим материалам и способам их получения и/или способам превращения природного газа в высшие углеводороды. Описанные катализаторы и каталитические материалы находят применение в различных каталитических реакциях. В одном конкретном варианте осуществления, катализаторы и каталитические материалы являются пригодными для нефтехимического катализа, такого как окислительная конденсация метана или окислительное дегидрирование алканов до олефинов (например, этана до этилена, пропана до пропена, бутана до бутена и тому подобное).

В одном аспекте предлагается катализатор. Катализатор включает лантаноиды, оксиды лантаноидов или перовскиты с C_2^+ селективностью, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре, по меньшей мере, приблизительно 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

В другом аспекте предлагается каталитический материал. Каталитический материал представляет собой катализатор на носителе, содержащий катализатор на носителе. Носитель увеличивает стабильность катализатора. Каталитический материал имеет C_2^+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре, по меньшей мере, приблизительно 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

В еще одном аспекте предлагается обеспечивают способ проведения окислительной конденсации метана. В некоторых вариантах осуществления, подаваемый газ, содержащий метан, кислород и пар применяют для контакта с катализатором или каталитическим материалом в реакции ОСМ. Пар увеличивает каталитические характеристики катализатора. В некоторых дополнительных вариантах осуществления, подаваемый газ также содержит этан для дополнительного улучшения каталитических характеристик катализатора.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ВИДОВ ЧЕРТЕЖЕЙ

На чертежах размеры и взаимное расположение элементов на чертежах не

обязательно даны в масштабе. Например, различные элементы и углы нарисованы не в масштабе, а некоторые из данных элементов произвольно увеличены и расположены для улучшения читаемости чертежа. Кроме того, конкретные формы элементов в том виде, в каком они нарисованы, не предназначены для передачи какой-либо информации, касающейся фактической формы конкретных элементов, и они выбраны исключительно для простоты распознавания на чертежах.

Фигура 1 схематически изображает окислительную конденсацию метана (ОСМ).

Фигура 2 показывает площадь поверхности каталитического материала, измеренную адсорбцией N₂ и порозиметрией Hg, как функция загрузки активного катализатора ОСМ

Фигура 3 показывает C⁺ селективности репрезентативных каталитических материалов при различных давлениях, температурах, и объемных скоростях.

Фигура 4 показывает сравнительные результаты по C₂⁺ селективности для каталитического материала (А), содержащего катализатор формулы (I) и алюминиевый носитель (А), и каталитического материала (В), содержащего катализатор формулы (I) и кремнеземный носитель (В), как продолжительность рабочего цикла (TOS).

Фигура 5 изображает C₂⁺ селективность и C₂ выход как функция TOS для каталитического материала (А) и каталитического материала (В), соответственно, при двух температурных циклах.

Фигура 6 обеспечивает данные об общем выходе для каталитического материала (С), содержащего катализатор формулы (I), и каталитического материала (D), содержащего катализатор формулы (I), допированного нанопроволокой из оксида лантаноида.

Фигура 7 показывает сравнительные результаты выхода для катализатора формулы (IIЕ), где подаваемый газ содержит пар относительно случая, где подаваемый газ не содержит пар.

Фигура 8 обеспечивает данные о C₂ выходе, C₂⁺ селективности и о конверсии метана для катализатора, содержащего оксид лантаноида.

Фигура 9 обеспечивает данные о C₂ выходе, C₂⁺ селективности и о конверсии метана для катализатора, содержащего смешанный оксид лантаноида.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

В нижеследующем описании определенные конкретные детали изложены для того, чтобы обеспечить полное понимание различных вариантов осуществления. Однако специалисту в данной области техники ясно, что настоящее изобретение может быть осуществлено без этих подробностей. В других случаях хорошо известные структуры не были показаны или подробно описаны, чтобы избежать излишнего затруднения понимания описания вариантов осуществления. Если контекст не требует иного, во всем описании и в формуле изобретения, которая следует за ним, слово “включают” и его варианты, такие как “включает” и “включая” следует толковать в открытом, всеобъемлющем смысле, то есть как «включая, но не ограничиваясь». Кроме того,

заголовки, предоставленные в настоящем изобретении, приведены только для удобства и не интерпретируют объем или значение заявленного изобретения.

Ссылка во всем данном изобретении на «один вариант осуществления» или «вариант осуществления» обозначает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с данным вариантом осуществления, включены, по меньшей мере, в один вариант осуществления. Таким образом, появление фраз «в одном варианте осуществления» или «в варианте осуществления» в различных местах в данном изобретении не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одном или более вариантах осуществления. Кроме того, как они используются в настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения, формы единственного числа включают в себя ссылки на множественное число, если содержание явно не указывает иное. Также следует отметить, что термин «или» обычно применяют в том смысле, в котором он включает «и/или», если в содержании явно не указано иное. Кроме того, как они используются в настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения, термин «приблизительно» имеет значение, разумно приписываемое ему специалистом в данной области техники, когда его применяют в сочетании с указанным числовым значением или диапазоном, т.е. обозначает несколько больше или несколько меньше, чем указанное значение или диапазон, в пределах диапазона $\pm 20\%$ указанного значения; $\pm 19\%$ указанного значения; $\pm 18\%$ указанного значения; $\pm 17\%$ указанного значения; $\pm 16\%$ указанного значения; $\pm 15\%$ указанного значения; $\pm 14\%$ указанного значения; $\pm 13\%$ указанного значения; $\pm 12\%$ указанного значения; $\pm 11\%$ указанного значения; $\pm 10\%$ указанного значения; $\pm 9\%$ указанного значения; $\pm 8\%$ указанного значения; $\pm 7\%$ указанного значения; $\pm 6\%$ указанного значения; $\pm 5\%$ указанного значения; $\pm 4\%$ указанного значения; $\pm 3\%$ указанного значения; $\pm 2\%$ указанного значения или $\pm 1\%$ указанного значения.

Определения

Как применяют в настоящем изобретении и если контекст не диктует иначе, следующие термины имеют значения, как указано ниже.

“Катализатор” обозначает вещество, изменяющее скорость химической реакции. Катализатор может либо увеличивать скорость химической реакции (т.е. «положительный катализатор»), либо уменьшать скорость реакции (т.е. «отрицательный катализатор»). Катализаторы участвуют в реакции циклически, так что катализатор циклически регенерируется. «Каталитический» обозначает обладающий свойствами катализатора

“Каталитический материал” относится к множеству каталитических частиц, которые можно необязательно комбинировать с носителем, разбавителем и/или связующим.

“Форма катализатора” или “каталитическая форма” относится к физической форме каталитического материала. Например, формы катализатора включают катализаторы и/или каталитические материалы, экструдированные или гранулированные в различные

формы или размещенные на различные структуры носителя, включая сотообразные структуры, решетки, монолиты и подобные, как более подробно обсуждается ниже

“Состав катализатора” или “каталитический состав” относится к химическому составу каталитического материала. Например, состав катализатора включает катализатор и один или более носителей, разбавителей и/или связующих материалов.

“экструдат” относится к материалу (*например*, каталитическому материалу), полученному путем продавливания полутвердого материала, содержащего катализатор, через головку или отверстие соответствующей формы. Экструдаты можно получить в виде различных форм и структур обычными способами, известными в данной области техники.

“Формованный агрегат” или “формованный каталитический материал” относится к агрегату частиц каталитического материала, или отдельно, или в сочетании с одним или более другими материалами, *например*, каталитическими материалами, легирующими добавками, разбавителями, материалами носителя, связующими и т.д., полученными в виде одной частицы. Формованные агрегаты включают без ограничения, экструдированные частицы, называемые “экструдатами”, прессованные или отливные частицы, *например*, гранулы, такие как таблетки, овалы, сферические частицы и т.д., частицы с покрытием, например, частицы, покрытые распылением, погружением или дражированием, агломерированные частицы, пропитанные частицы, например, монолиты, фольга, пена, соты и подобные. Формованные агрегаты могут иметь размер от частиц, имеющих индивидуальное поперечное сечение в микронном диапазоне до поперечных сечений в миллиметровом диапазоне, до даже более крупных частиц, таких как монолитные сформованные агрегаты, которые могут быть порядка сантиметров или даже метров в поперечном сечении.

«Гранула», «прессованная гранула», «таблетка» или «таблетированный» относится к материалу (*например*, каталитическому материалу), полученному путем приложения давления (т.е. сдавливания) к материалу, содержащему катализатор, до требуемой формы. Гранулы, имеющие различные размеры и формы, можно получить в соответствии с общепринятыми в данной области техники способами.

«Монолит» или «монолитный носитель», обычно представляет собой структуру, образованную из единого структурного элемента, предпочтительно имеющей проходы, расположенные в ней в виде нерегулярного или регулярного рисунка с пористыми или непористыми стенками, разделяющими соседние проходы. Примеры данных монолитных носителей включают, например, керамические или металлические пенообразные или пористые структуры. Единичную структурную единицу можно применять вместо или в дополнение к обычным катализаторам в виде частиц или гранул (*например*, гранулам или экструдатам). Примеры данных монолитных подложек с неправильным рисунком включают фильтры, применяемые для расплавленных металлов. Монолиты обычно имеют пористую фракцию в диапазоне от примерно 60% до 90% и гидравлическое сопротивление, существенно меньшее, чем гидравлическое сопротивление уплотненного

слоя аналогичного объема (например, приблизительно 10%-30% гидравлического сопротивления уплотненного слоя аналогичного объема). Примеры подложек с регулярным рисунком включают монолитные носители в виде сот, применяемые для очистки выхлопных газов автомобилей и применяемые в различных химических процессах, и структуры из керамической пены, имеющие нерегулярные проходы. Многие типы структур монолитных носителей, изготовленные из обычных огнеупорных или керамических материалов, таких как оксид алюминия, диоксид циркония, иттрий, карбид кремния и их смесей, являются хорошо известными и коммерчески доступными, среди прочих, от Corning, Inc.; Vesuvius Hi-Tech Ceramics, Inc.; и Porvair Advanced Materials, Inc. и SiCAT (Si catalyst.com). Монолиты включают, но не ограничиваются, пену, соты, фольгу, сетку, переплетение и подобные.

«Насыпной катализатор» или «сыпучий материал» относится к катализатору без наноразмеров. Например, насыпные катализаторы и материалы обычно имеют размеры 100 нанометров или более. Данные материалы можно получить, например, традиционными способами, например, помолом или измельчением крупных частиц катализатора для получения частиц катализатора меньшей/большей площади.

«Наноструктурированный катализатор» обозначает катализатор, имеющий, по меньшей мере, один размер порядка нанометров (например, приблизительно 1-100 нанометров). Неограничивающие примеры наноструктурированных катализаторов включают катализаторы на основе наночастиц и катализаторы на основе нанопроволоки.

«Наночастица» обозначает частицу, имеющую, по меньшей мере, один диаметр порядка нанометров (например, приблизительно 1-100 нанометров).

«Нанопроволока» обозначает нанопроволочную структуру, имеющую, по меньшей мере, один размер порядка нанометров (например, 1-100 нанометров) и соотношение сторон больше 10:1. «Соотношение сторон» нанопроволоки представляет собой отношение фактической длины (L) нанопроволоки к диаметру (D) нанопроволоки. Соотношение сторон выражается как L:D. Типичные нанопроволоки являются известными в данной области техники и более подробно описаны в одновременно рассматриваемых заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/689611 (публикация США № US-2013/0165728); и 13/689514 (публикация США № 2013/0158322), полное содержание которых включено в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте для всех целей

«Поликристаллическая нанопроволока» обозначает нанопроволоку, имеющую несколько кристаллических доменов. Поликристаллические нанопроволоки часто имеют различную морфологию (например, изогнутую или прямую), по сравнению с соответствующими «монокристаллическими» нанопроволоками.

«Эффективная длина» нанопроволоки обозначает кратчайшее расстояние между двумя дистальными концами нанопроволоки, измеренное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме светлого поля при 5 кэВ. «Средняя эффективная длина» относится к средней эффективной длине отдельных нанопроволок

внутри множества нанопроволок.

«Фактическая длина» нанопроволоки обозначает расстояние между двумя дистальными концами нанопроволоки, которое прослеживается через остов нанопроволоки и измеряется с помощью ПЭМ в режиме светлого поля при 5 кэВ. «Средняя фактическая длина» относится к средней фактической длине отдельных нанопроволок в пределах множества нанопроволок.

«Диаметр» нанопроволоки измеряется по оси, перпендикулярной оси фактической длины нанопроволоки (т.е. перпендикулярной остова нанопроволоки). Диаметр нанопроволоки будет варьироваться от узкого до широкого при измерении в разных точках вдоль остова нанопроволоки. Как применяют в настоящем изобретении, диаметр нанопроволоки представляет собой наиболее распространенный (т.е. модовый) диаметр.

«Отношение эффективной длины к фактической длине» определяют делением эффективной длины на фактическую длину. Нанопроволока, имеющая «изогнутую морфологию», будет иметь отношение эффективной длины к фактической длине менее единицы, как более подробно описано в настоящем изобретении. Прямая нанопроволока будет иметь отношение эффективной длины к фактической длине, равное единице, как более подробно описано в настоящем изобретении.

“Неорганический” обозначает вещество, содержащее металл или полуметаллический элемент. В определенных вариантах осуществления неорганический относится к веществу, содержащему металлический элемент. Неорганическое соединение может содержать один или несколько металлов в их элементарном состоянии, или более обычно смесь, образованную ионом металла (M^{n+} , где n 1, 2, 3, 4, 5, 6 или 7) и анионом (X^{m-} , m равно 1, 2, 3 или 4), которые уравнивают и нейтрализуют положительные заряды иона металла за счет электростатических взаимодействий. Неограничивающие примеры неорганических соединений включают оксиды, гидроксиды, галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты, фосфаты, ацетаты, оксалаты и их комбинации, металлических элементов. Другие неограничивающие примеры неорганических соединений включают Li_2CO_3 , Li_2PO_4 , $LiOH$, Li_2O , $LiCl$, $LiBr$, LiI , $Li_2C_2O_4$, Li_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2PO_4 , $NaOH$, Na_2O , $NaCl$, $NaBr$, NaI , $Na_2C_2O_4$, Na_2SO_4 , K_2CO_3 , K_2PO_4 , KOH , K_2O , KCl , KBr , KI , $K_2C_2O_4$, K_2SO_4 , Cs_2CO_3 , $CsPO_4$, $CsOH$, Cs_2O , $CsCl$, $CsBr$, CsI , CsC_2O_4 , $CsSO_4$, $Be(OH)_2$, $BeCO_3$, $BePO_4$, BeO , $BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2 , BeC_2O_4 , $BeSO_4$, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $MgPO_4$, MgO , $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , MgC_2O_4 , $MgSO_4$, $Ca(OH)_2$, CaO , $CaCO_3$, $CaPO_4$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2 , $Ca(OH)_2$, CaC_2O_4 , $CaSO_4$, Y_2O_3 , $Y_2(CO_3)_3$, $Y_2(PO_4)_3$, $Y(OH)_3$, YCl_3 , YBr_3 , YI_3 , $Y_2(C_2O_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$, $Zr(OH)_4$, $Zr(CO_3)_2$, $Zr(PO_4)_2$, $ZrO(OH)_2$, ZrO_2 , $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 , $Zr(C_2O_4)_2$, $Zr(SO_4)_2$, $Ti(OH)_4$, $TiO(OH)_2$, $Ti(CO_3)_2$, $Ti(PO_4)_2$, TiO_2 , $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $Ti(C_2O_4)_2$, $Ti(SO_4)_2$, BaO , $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$, $BaPO_4$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2 , BaC_2O_4 , $BaSO_4$, $La(OH)_3$, $La_2(CO_3)_3$, $La_2(PO_4)_3$, La_2O_3 , $LaCl_3$, $LaBr_3$, LaI_3 , $La_2(C_2O_4)_3$, $La_2(SO_4)_3$, $Ce(OH)_4$, $Ce(CO_3)_2$, $Ce(PO_4)_2$, CeO_2 , Ce_2O_3 , $CeCl_4$, $CeBr_4$, CeI_4 , $Ce(C_2O_4)_2$, $Ce(SO_4)_2$, ThO_2 , $Th(CO_3)_2$, $Th(PO_4)_2$, $ThCl_4$, $ThBr_4$, ThI_4 , $Th(OH)_4$, $Th(C_2O_4)_2$, $Th(SO_4)_2$, $Sr(OH)_2$, $SrCO_3$, $SrPO_4$, SrO , $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrI_2 , SrC_2O_4 , $SrSO_4$, Sm_2O_3 , $Sm_2(CO_3)_3$, $Sm_2(PO_4)_3$, $SmCl_3$, $SmBr_3$, SmI_3 ,

Sm(OH)₃, Sm₂(CO₃)₃, Sm₂(C₂O₃)₃, Sm₂(SO₄)₃, LiCa₂Bi₃O₄Cl₆, Na₂WO₄, K/SrCoO₃, K/Na/SrCoO₃, Li/SrCoO₃, SrCoO₃, оксиды молибдена, гидроксиды молибдена, карбонаты молибдена, фосфаты молибдена, хлориды молибдена, бромиды молибдена, йодиды молибдена, оксалаты молибдена, сульфаты молибдена, оксиды марганца, хлориды марганца, бромиды марганца, йодиды марганца, гидроксиды марганца, оксалаты марганца, сульфаты марганца, вольфраматы марганца, оксиды ванадия, карбонаты ванадия, фосфаты ванадия, хлориды ванадия, бромиды ванадия, йодиды ванадия, гидроксиды ванадия, оксалаты ванадия, сульфаты ванадия, оксиды вольфрама, карбонаты вольфрама, фосфаты вольфрама, хлориды вольфрама, бромиды вольфрама, йодиды вольфрама, гидроксиды вольфрама, оксалаты вольфрама, сульфаты вольфрама, оксиды неодима, карбонаты неодима, фосфаты неодима, хлориды неодима, бромиды неодима, йодиды неодима, гидроксиды неодима, оксалаты неодима, сульфаты неодима, оксиды европия, карбонаты европия, фосфаты европия, хлориды европия, бромиды европия, йодиды европия, гидроксиды европия, оксалаты европия, сульфаты европия, оксиды рения, карбонаты рения, фосфаты рения, хлориды рения, бромиды рения, йодиды рения, гидроксиды рения, оксалаты рения, сульфаты рения, оксиды хрома, карбонаты хрома, фосфаты хрома, хлориды хрома, бромиды хрома, йодиды хрома, гидроксиды хрома, оксалаты хрома, сульфаты хрома, оксиды молибдена калия и подобные.

“Оксид” относится к соединению металла, содержащему кислород. Примеры оксидов включают, но не ограничиваются, оксиды металлов (M_xO_y), оксигалогениды металлов (M_xO_yX_z), оксинитраты металлов (M_xO_y(NO₃)_z), фосфаты металлов (M_x(PO₄)_y), оксикарбонаты металлов (M_xO_y(CO₃)_z), карбонаты металлов, оксигидроксиды металлов (M_xO_y(OH)_z), гидроксиды металлов (M_x(OH)_z) и подобные, где X независимо при каждом появлении представляет собой фтор, хлор, бром или йод, и x, y и z представляют собой числа от 1 до 100.

«Кристаллический домен» обозначает непрерывную область, на которой вещество является кристаллическим.

«Монокристаллические нанопроволоки» обозначает нанопроволоку, имеющую монокристаллический домен.

«Число оборотов» представляет собой меру количества молекул реагента, которые катализатор может превратить в молекулы продукта в единицу времени.

“Активный” или “каталитически активный” относится к катализатору, который имеет существенную активность в требуемой реакции. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор, который является активным (*m.e.*, обладает активностью в реакции ОСМ), имеет C2+ селективность 5% или более и/или конверсию метана 5% или более, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре 950°C или меньше, например, 900°C или меньше, 850°C или меньше, 800°C или меньше, 750°C или меньше или 700°C или меньше.

“Неактивный” или “каталитически неактивный” относится к катализатору, который

не обладает существенной активностью в требуемой реакции. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор, который является ОСМ неактивным, имеет C2+ селективность меньше чем 5% и/или конверсию метана меньше чем 5%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре 950°C или меньше, например, 900°C или меньше, 850°C или меньше, 800°C или меньше, 750°C или меньше или 700°C или меньше.

“Конверсия метана” представляет собой процент кислорода в подаваемом газе, который потребляется.

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

«Пусковая температура» представляет собой температуру, при которой катализатор или каталитический материал обладает достаточной каталитической активностью для инициирования требуемой реакции. В определенных вариантах осуществления, например, для экзотермических реакций, таких как ОСМ, пусковая температура находится на достаточном уровне, чтобы не только позволить инициировать каталитическую реакцию, но и делать это со скоростью, которая является термически самодостаточной, например, генерируя достаточное количество тепловой энергии для поддержания температуры реакции равной или выше температуры инициирования.

“ОСМ активность” относится к способности катализатора катализировать реакцию ОСМ.

Катализатор, обладающий “высокой активностью ОСМ” относится к катализатору, имеющему C2+ селективность 50% или более и конверсию метана 10% или более, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при конкретной температуре, например, 750°C или меньше.

Катализатор, обладающий “умеренной активностью ОСМ” относится к катализатору, имеющему C2+ селективность приблизительно 20-50% и конверсию метана приблизительно 5-10%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре 750°C или меньше.

Катализатор, имеющий “низкую активность ОСМ” относится к катализатору, имеющему C2+ селективность приблизительно 5-20% и конверсию метана приблизительно 1-5%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре 750°C или меньше.

“Основной материал” относится к основному каталитически активному компоненту катализатора. Например, редкоземельный оксид, который допированного присадкой, содержит основной материал, являющийся редкоземельным оксидом.

“Присадка,” “допирующий агент” или “допирующий элемент” представляет собой добавку, добавляемую к или вводимую в катализатор для оптимизации каталитических характеристик (*например*, повышения или снижения каталитической активности). По сравнению с недопированным катализатором, допированный катализатор может повышать или понижать селективность, конверсию и/или выход реакции, катализируемой

катализатором. Присадка может присутствовать в основном катализаторе в любом количестве, и может в некоторых вариантах осуществления присутствовать 50% или меньше по весу относительно основного катализатора или в других вариантах осуществления она присутствует более чем 50% по весу относительно основного катализатора.

«Атомный процент» (ат.% или ат/ат) или «атомное соотношение» при применении в контексте допирующих добавок для нанопроволоки относится к отношению общего количества атомов присадки к общему количеству атомов металла в нанопроволоке. Например, атомный процент присадки в нанопроволоке Mg_6MnO_8 , допированной литием, определяют вычислением общего количества атомов лития и делением на сумму общего количества атомов магния и марганца, и умножением на 100 (т.е., атомный процент присадка = $[\text{атомы Li}/(\text{атомы Mg} + \text{атомы Mn})] \times 100$).

«Весовой процент» (вес/вес) при применении в контексте допирующих добавок для нанопроволоки относится к отношению общего веса присадки к общему весу присадки и нанопроволоки. Например, весовой процент присадки в нанопроволоке Mg_6MnO_8 , допированной литием, определяют вычислением общей массы лития и делением на сумму общей совокупной массы лития и Mg_6MnO_8 и умножением на 100 (т.е., весовой процент присадки = $[\text{вес Li}/(\text{вес Li} + \text{вес } Mg_6MnO_8)] \times 100$).

Как применяют в настоящем изобретении, эффективный диаметр рассчитывают как $6 \cdot (\text{объем})/(\text{площадь поверхности})$.

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 хассий (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 дармштадий (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 “13 группы” включают бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl).

Элементы “15 группы” включают азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьму (Sb), висмут (Bi) и московий (Mc).

“Лантаноиды” включают лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (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 металлы” включают элементы 3 группы, лантаноиды и актиниды.

“Металлический элемент” или “металл” представляет собой любой элемент, за исключением водорода, выбранный из групп 1-12, лантаноидов, 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 виде соединений, содержащих металлический элемент. Например, металлические элементы могут быть в виде гидратов, солей, оксидов, а также различных их полиморфов и подобных.

“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 астатина (At).

“C2” относится к углеводороду (*m.e.*, соединению, состоящему из атомов углерода и водорода), содержащему только два атома углерода, например, этану и этилену.

“C3” относится к углеводороду, содержащему только 3 атома углерода, например, пропану и пропилену.

“C2+” или “C2+ соединение” относится к соединению, содержащему два или более атомов углерода, например, два атома углерода (C2), три атома углерода (C3) и т.д. C2+ соединения включают, без ограничения, алканы, алкены, алкины и ароматические соединения, содержащие два или более атомов углерода. В некоторых примерах, C2+ соединения включают альдегиды, кетоны, эфиры и карбоновые кислоты. Примеры C2+ соединений включают этан, этилен, ацетилен, пропан, пропен, бутан, бутен и т.д.

“Не-C2+ примеси” относится к материалам, которые не содержат C2+ соединения. Примеры не-C2+ примесей включают азот (N₂), кислород (O₂), воду (H₂O), аргон (Ar), водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂) и метан (CH₄).

“Конверсия” обозначает мольную долю (*т.е.*, процент) реагента, превратившуюся в продукт или продукты.

“Селективность” относится к проценту превращенного реагента, который перешел в конкретный продукт, *например*, C2 селективность представляет собой % превращенного метана, который превратился в этан и этилен, C3 селективность представляет собой % превращенного метана, который превратился в пропан и пропилен, C2+ селективность представляет собой % превращенного метана, который превратился в этан и этилен, пропан и пропилен, и другие высшие углеводороды, CO селективность представляет собой % превращенного метана, который превратился в CO.

“Выход” представляет собой долю (*например*, процент) полученного продукта относительно теоретического максимума получаемого продукта. Выход рассчитывают делением количества полученного продукта в молях на теоретический выход в молях. Процентный выход рассчитывают путем умножения этого значения на 100. Выход C2 определяют как сумму молярного потока этана и этилена на выходе из реактора, умноженную на два и деленную на молярный поток метана на входе. Выход C3 определяют как сумму молярного потока пропана и пропилена на выходе из реактора, умноженную на три и деленную на молярный поток метана на входе. Выход C2+ представляет собой сумму выхода C2 и выхода C3. Выход также рассчитывают умножением конверсии метана на соответствующую селективность, например, выход C2 равен конверсии метана, умноженной на C2 селективность. Выход C2+ равен конверсии метана, умноженной на C2+ селективность.

“Алкан” обозначает нормальный или разветвленный, нециклический или циклический, насыщенный алифатический углеводород. Алканы включают линейные, разветвленные и циклические структуры. Репрезентативные нормальные алканы включают метан, этан, н-пропан, н-бутан, н-пентан, н-гексан и подобные; тогда как разветвленные алканы включают втор-бутан, изобутан, трет-бутан, изопентан и подобные. Репрезентативные циклические алканы включают циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и подобные.

“Алкен” обозначает нормальный или разветвленный, нециклический или циклический, ненасыщенный алифатический углеводород, содержащий, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь. Алканы включают линейные, разветвленные и циклические структуры. Репрезентативные нормальные и разветвленные алкены включают этилен, пропилен, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, 1-пентен, 2-пентен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 2,3-диметил-2-бутен и подобные. Циклические алкены включают циклогексен и циклопентен и подобные.

“Алкин” обозначает нормальный или разветвленный, нециклический или циклический, ненасыщенный алифатический углеводород, содержащий, по меньшей мере, одну углерод-углеродную тройную связь. Алкины включают линейные, разветвленные и циклические структуры. Репрезентативные нормальные и разветвленные алкины включают ацетилен, пропин, 1-бутин, 2-бутин, 1-пентин, 2-пентин, 3-метил-1-бутин и

подобные. Репрезентативные циклические алкины включают циклогептин и подобные.

“Алкил”, “алкенил” и “алкинил” относится к алкановому, алкеновому или алкиновому радикалу, соответственно.

“Ароматический” обозначает карбоциклический фрагмент, содержащий циклическую систему сопряженных p орбиталей, образующих делокализованную сопряженную систему, и количество электронов равно $4n+2$ с $n=0, 1, 2, 3$ и т.д. Репрезентативные примеры ароматических групп включают бензол и нафталин и толуол. “Арил” относится к ароматическому радикалу. Примерные арильные группы включают, но не ограничиваются, фенил, нафтил и подобные.

“Соединения, содержащие углерод” представляют собой соединения, которые содержат углерод. Неограничивающие примеры соединений, содержащих углерод, включают углеводороды, CO и CO₂.

Как применяют в настоящем изобретении, композиция катализатора, представленная $E^1/E^2/E^3$ и т.д., где каждый E^1 , E^2 и E^3 независимо представляет собой элемент или соединение, содержащее один или более элементов, относится к композиции катализатора, состоящей из смеси E^1 , E^2 и E^3 . $E^1/E^2/E^3$ и т.д. необязательно присутствуют в равных количествах и не обязательно образуют связь друг с другом. Например, катализатор, содержащий Li/MgO, относится к катализатору, содержащему Li и MgO, например, Li/MgO может относиться к MgO катализатору, допированному Li. В некоторых примерах, катализаторы представлены M1/M2, где M1 и M2 независимо представляют собой металлические элементы. В данных примерах ясно, что катализаторы также содержат кислород (например, оксид M1 и/или M2), хотя специально не показано. Данные катализаторы могут также дополнительно содержать один или более дополнительных металлических элементов (M3, M4, M5 и т.д.). В качестве другого примера, катализатор, содержащий NaMnO₄/MgO, относится к катализатору, состоящему из смеси NaMnO₄ и MgO. Допирующие добавки можно добавлять в подходящей форме. Например, в катализаторе на основе оксида магния, допированного литием, (Li/MgO), Li присадку можно вводить в виде Li₂O, Li₂CO₃, LiOH или других подходящих форм. Li можно полностью вводить в кристаллическую решетку MgO (например, также (Li, Mg)O). Допирующие добавки для другого катализатора можно вводить аналогично.

“Смешанный оксид” или “смешанный оксид металлов” относится к катализатору, содержащему, по меньшей мере, два различных окисленных металла. В различных вариантах осуществления, смешанный оксиды представляет собой “физические смеси” различных окисленных металлов. Например, в некоторых вариантах осуществления, смешанный оксиды представляет собой физические смеси и представлен $M1_xO_{z1}/M2_yO_{z2}$, где M1 и M2 являются одинаковыми или отличными металлическим элементами, O представляет собой кислород и $x, y, z1$ и $z2$ представляют собой числа от 1 до 100, и “/” указывает, что два различных окисленных металла находятся в контакте (например, физически смешаны), но необязательно соединены ковалентной или ионной или другим типом связи. В других примерах, смешанный оксид представляет собой соединение,

содержащее два или более окисленных металлов и кислород (например, $M1_xM2_yO_z$, где M1 и M2 являются одинаковыми или отличными металлическими элементами, O представляет собой кислород, и x, y и z представляют собой числа от 1 до 100).

Смешанный оксид может содержать металлические элементы в различных степенях окисления и может содержать более одного типа металлических элементов. Например, смешанный оксид марганца и магний включает окисленные формы магния и марганца. Каждый индивидуальный атом марганца и магния может иметь или не иметь одинаковую степень окисления. Аналогичным образом могут быть представлены смешанные оксиды, содержащие 3, 4, 5, 6 или более металлических элементов. Смешанные оксиды включают, но не ограничиваются, оксиды металлов (M_xO_y), оксигалогениды металлов ($M_xO_yX_z$), оксинитраты металлов ($M_xO_y(NO_3)_z$), фосфаты металлов ($M_x(PO_4)_y$), оксикарбонаты металлов ($M_xO_y(CO_3)_z$), карбонаты металлов, оксигидроксиды металлов ($M_xO_y(OH)_z$) и подобные, и их комбинации, где X независимо при каждом появлении представляет собой фтор, хлор, бром или йод, и x, y и z представляют собой числа от 1 до 100. Смешанные оксиды могут быть представлены в настоящем изобретении как M1-M2, где каждый M1 и M2 независимо представляет собой металлический элемент, и M1 и M2 являются окисленными. Смешанные оксиды, содержащие 3, 4, 5, 6 или более металлических элементов, могут быть представлены аналогичным образом.

«Прочность на раздавливание» представляет собой силу, необходимую для разрушения или раздавливания материала, такого как формованный (например, экструдированный каталитический материал). Прочность на раздавливание можно выразить в виде силы на длину (Н/мм) или в виде силы на площадь (Н/мм²) материала. Например, прочность на раздавливание можно определить делением силы, необходимой для раздавливания материала, на наибольшую площадь выступа материала. Например, наибольшая проектируемая площадь цилиндра (диаметр=1 мм и длина=1 мм) будет иметь диаметр, умноженный на длину или 1 мм². При выражении на основе длины материала прочность на раздавливание определяют силой, необходимой для раздавливания материала, деленной на длину материала (в направлении приложенной силы). Данное определение применимо к формованным катализаторам различного размера и формы.

«Доля пустот» или «пустой объем» представляет собой объем свободного пространства, т.е. пространство, не занятого самим катализатором, деленное на общий объем, занимаемый каталитической формой. Например, доля пустот кольцевого катализатора представляет собой объем, связанный с центральной пустотой (отверстием), деленный на общий объем, занимаемый кольцом. Доля пустот или пустой объем слоя катализатора (например, множество экструдатов или таблетированных каталитических материалов) представляет собой объем свободного пространства, связанного с каждой индивидуальной формой катализатора, плюс свободное пространство, связанное с пустотами между катализаторами, деленное на общий объем, занимаемый слоем катализатора. Расчет свободного пространства, как описано выше, не включает любое

свободное пространство, связанное с пористостью каталитического материала.

«Пористость» представляет собой объем пустот внутри самого катализатора, деленный на объем катализатора. Для целей данного расчета объем катализатора не включает долю пустот или пустой объем.

Катализатор, который “обладает активностью для” конкретной реакции (например, окислительной конденсации метана), относится к катализатору, который понижает переходное состояние, увеличивает скорость реакции, увеличивает конверсию реагентов, увеличивает селективность для определенного продукта или их комбинацию, в условиях реакции относительно реакции, проводимой в отсутствие катализатора.

1. Катализаторы

Катализаторы, описанные в настоящем изобретении (также называемые в настоящем изобретении “активный катализатор” или “основной материал”) имеют различные элементарные компоненты и активность в ряде реакций. В определенных вариантах осуществления катализатор представляет собой активный катализатор для окислительной конденсации метана (ОСМ) (также называемый в настоящем изобретении ОСМ активный катализатор), который может повысить скорость реакции ОСМ относительно некатализируемой реакции ОСМ. В других вариантах осуществления, катализатор представляет собой активный катализатор для окислительного дегидрирования (ОДН) (т.е., увеличивает скорость ОДН реакции относительно некатализируемой ОДН реакции). В способе ОСМ, исходный газ, содержащий метан (CH_4) и кислород (O_2), вводят в реактор, содержащий ОСМ активный катализатор. Метан и кислород контактируют с активными сайтами в ОСМ активном катализаторе, и метан превращается в $\text{C}2+$ углеводороды и не- $\text{C}2+$ примеси. $\text{C}2+$ углеводороды могут включать этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен и углеводороды с четырьмя или более атомами углерода ($\text{C}4+$ углеводороды). Не- $\text{C}2+$ примеси могут включать CO , CO_2 , воду и/или H_2 . Селективность реакции определяют как отношение $\text{C}2+$ углеводородов, полученных в ОСМ реакции, к не- $\text{C}2+$ примесям, полученным в реакции ОСМ. Конверсию реакции определяют как процент метана, превращенный в $\text{C}2+$ углеводороды и не- $\text{C}2+$ примеси.

Точные элементные компоненты и/или морфологическая форма катализаторов не ограничиваются, и различные варианты осуществления включают разные элементные композиции и/или морфологии. В данном отношении катализаторы, пригодные для практики различных вариантов осуществления настоящего изобретения, включают любой объемный и/или наноструктурированный катализатор (например, нанопроволоку) в любой комбинации. Например, в некоторых вариантах осуществления катализатор включает катализатор, как описано в заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/479767 (публикация США № 2013/0023709); 13/689611 (публикация США № 2013/0165728); 13/689514 (публикация США № 2013/0158322); 13/901319 (публикация США № 2014/0121433); 14/212435 (публикация США № 2014/0274671); 14/701963 (публикация США № 2015/0314267) и РСТ публикации № WO 2014/143880, полное описание которых включено в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей

своей полноте. В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой объемный катализатор или наноструктурированный катализатор, например, нанопроволоку, содержащую оксид металла, гидроксид металла, оксигидроксид металла, оксикарбонат металла, карбонат металла или их комбинации. Данный катализатор может необязательно содержать одну или более допирующих добавок.

В некоторых вариантах осуществления, катализатор содержит один или более металлических элементов из любой из групп 1-7, лантаноидов, актиноидов или их комбинаций и присадку, содержащую металлический элемент, полуметаллический элемент, неметаллический элемент или их комбинацию.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, вышеупомянутый катализатор представляет собой катализатор на основе нанопроволоки. В некоторых вариантах осуществления нанопроволока представляет собой поликристаллическую нанопроволоку. В некоторых других вариантах осуществления нанопроволока имеет отношение эффективной длины к фактической длине менее единицы и соотношение сторон более десяти, как измерено ТЕМ в режиме светлого поля при 5 кэВ. В некоторых других вариантах осуществления нанопроволока имеет отношение эффективной длины к фактической длине, равное единице, и соотношение сторон большее чем десять, как измерено ТЕМ в режиме светлого поля при 5 кэВ.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, катализатор содержит один или более элементов из лантаноидов. Например, в некоторых вариантах осуществления, катализатор содержит La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления, вышеупомянутый катализатор содержит, по меньшей мере, четыре различных допирующих элемента, где допирующие элементы выбраны из металлического элемента, полуметаллического элемента и неметаллического элемента. В других вариантах осуществления, вышеупомянутый катализатор содержит, по меньшей мере, два различных допирующих элемента, где допирующие элементы выбраны из металлического элемента, полуметаллического элемента и неметаллического элемента, и где, по меньшей мере, один из допирующих элементов представляет собой K, Sc, Ti, V, Nb, Ru, Os, Ir, Cd, In, Tl, S, Se, Po, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu или элемент, выбранный из любой из групп 6, 7, 10, 11, 14, 15 или 17.

В некоторых других вариантах осуществления, вышеупомянутый катализатор содержит, по меньшей мере, одну из следующих комбинаций присадок: 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, Sr/Hf/K, 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, Sr/Zr, Li/Sm/Cs, Ba/Sm/Yb/S, Ba/Tm/K/La, Ba/Tm/Zn/K, Sr/Zr/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, Sr/Ce, Na/Pt/Bi, Rb/Hf, Ca/Cs, Ca/Mg/Na, Hf/Bi,

Sr/Sn, Sr/W, Sr/Nb, Sr/Ce/K, 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, Sr/Tb, 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/Tb/K, Sr/Tm, La/Dy, Sm/Li/Sr, Mg/K, Sr/Pr, 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, Sr/Pr/K, 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, Sr/Hf/Rb, 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, Sr/B, Zn/Bi, Gd/Ho, Zr/Bi, Ho/Sr, Gd/Ho/Sr, Ca/Sr, Ca/Sr/W, Sr/Ho/Tm/Na, Na/Zr/Eu/Tm, Sr/Ho/Tm/Na, Sr/Pb, Sr/W/Li, Ca/Sr/W или Sr/Hf.

В других вариантах осуществления, катализатор, описанный в настоящем изобретении, и который является пригодным в различных вариантах осуществления настоящего изобретения содержит редкоземельный элемент (т.е., лантаноиды, актиниды и группу 3) в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида. В определенных вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb или Y. В некоторых вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой La. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Ce. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Pr. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Nd. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Sm. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Eu. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Gd. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Yb. В некоторых других вариантах осуществления, редкоземельный элемент представляет собой Y.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, катализатор содержит редкоземельный оксид, такой как оксид лантана (La_2O_3), оксид церия (Ce_2O_3), оксид празеодима (Pr_2O_3), оксид неодима (Nd_2O_3), оксид самария (Sm_2O_3), оксид европия (Eu_2O_3), оксид гадолиния (Gd_2O_3), оксид иттербия (Yb_2O_3) или оксид иттрия (Y_2O_3).

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, катализатор содержит редкоземельный гидроксид, такой как гидроксид лантана ($\text{La}(\text{OH})_3$), гидроксид церия ($\text{Ce}(\text{OH})_3$), гидроксид празеодим ($\text{Pr}(\text{OH})_3$), гидроксид неодима ($\text{Nd}(\text{OH})_3$), гидроксид самария ($\text{Sm}(\text{OH})_3$), гидроксид европия ($\text{Eu}(\text{OH})_3$), гидроксид гадолиния ($\text{Gd}(\text{OH})_3$), гидроксид иттербия ($\text{Yb}(\text{OH})_3$) или гидроксид иттрия ($\text{Y}(\text{OH})_3$).

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, катализатор содержит редкоземельный оксигидроксид, такой как оксигидроксид лантана (LaOOH),

оксигидроксид церия (CeOOH), оксигидроксид празеодим (PrOOH), оксигидроксид неодима (NdOOH), оксигидроксид самария (SmOOH), оксигидроксид европия (EuOOH), оксигидроксид гадолия (GdOOH), оксигидроксид иттербия (YbOOH) или оксигидроксид иттрия (YOOH).

В различных вариантах осуществления вышеупомянутого катализатора, содержащего редкоземельный элемент в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида, катализатор может дополнительно содержать одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов в группах 2, 6 и лантаноидов. В некоторых вариантах осуществления допирующие добавки независимо присутствуют от приблизительно 1% до приблизительно 10% по весу катализатора. Допирующие добавки могут присутствовать в виде различных морфологий, например, нанопроволок, наночастиц, сыпучего материала и т.д. В некоторых вариантах осуществления, допирующие добавки представляют собой нанопроволоки.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого катализатора, содержащего редкоземельный элемент в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида и одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов групп 2, 6 и лантаноидов, присадка из группы 2 представляет собой Be. В других вариантах осуществления, присадка из группы 2 представляет собой Ca. В других вариантах осуществления, присадка из группы 2 представляет собой Sr. В других вариантах осуществления, присадка из группы 2 представляет собой Ba.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого катализатора, содержащего редкоземельный элемент в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида и одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов групп 2, 6 и лантаноидов, присадка из группы 6 представляет собой Cr. В других вариантах осуществления, присадка из группы 6 представляет собой Mo. В других вариантах осуществления, присадка из группы 6 представляет собой W.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого катализатора, содержащего редкоземельный элемент в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида и одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов групп 2, 6 и лантаноидов, присадка из лантаноидов представляет собой La. В других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Ce. В других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Pr. В других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Nd.

В других вариантах осуществления вышеупомянутого катализатора, содержащего редкоземельный элемент в виде оксида, гидроксида или оксигидроксида и одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов групп 2, 6 и лантаноидов, присадка включает комбинацию присадок, выбранную из Sr/Sm, Sr/Gd, Sr/Dy, Sr/Er, Sr/Lu, Sr/W, Sr/Ba/B, Ba/B, Ba/Sr, Er/W, Sr/K, Ba/Ce, Ba/Hf, Ga/Mg, Mg/Er, Y/Ba, Sr/Ga/Mg, Sr/Y, Sr/B/Y, Ca/B, Sr/Al, Ba/W, B/W, Sr/Ba/W, Sr/W/B, Ba/W/B, Sr/Ce, Sr/Tb, Sr/B и Sr/Hf/K и Sr/Ba/W/B.

В других вариантах осуществления, катализатор, описанный в настоящем изобретении, и который является пригодным в различных вариантах осуществления настоящего изобретения, содержит смешанный оксид двух или более редкоземельных металлических элементов. В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой смешанный оксид, имеющий формулу: $\text{Ln}_1_{4-x}\text{Ln}_2_x\text{O}_6$, где каждый Ln_1 и Ln_2 независимо представляет собой редкоземельный металлический элемент, где Ln_1 и Ln_2 не являются одинаковыми, и x представляет собой число в диапазоне от больше чем 0 до меньше чем 4. В определенных вариантах осуществления, катализатор содержит смешанный оксид Y-La, Zr-La, Pr-La, Ce-La, Er-La, La-Nd, Y-Nd, Zr-Nd, Pr-Nd, Ce-Nd, Er-Nd, Y-Gd, Zr-Gd, Pr-Gd, Ce-Gd, Er-Gd, Y-Sm, Zr-Sm, Pr-Sm, Ce-Sm, Er-Sm, La-Sm, La-Gd, La-Eu, La-Ho, Nd-Gd, Nd-Sm, Nd-Eu, Nd-Ho, Sm-Gd, Sm-Ho, Sm-Eu, Gd-Ho, Gd-Eu, Eu-Ho, Y-Eu, Zr-Eu, Pr-Eu, Ce-Eu, Er-Eu, Y-Ho, Zr-Ho, Pr-Ho, Ce-Ho или Er-Ho или их комбинации.

В некоторых других вариантах осуществления, смешанный оксид содержит смешанный оксид La-Nd, такой как La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$ или $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$.

В еще других вариантах осуществления, катализатор представляет собой смешанный оксид, содержащий три или более редкоземельных металлических элементов. В некоторых вариантах осуществления, металлические элементы выбраны из Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Sm, Eu, Ho и Er. В некоторых других вариантах осуществления катализатор представляет собой каталитическую нанопроволоку, содержащую смешанный оксид, выбранный из Y-La-Zr, Y-La-Ce, Y-La-Pr, Y-La-Nd, Y-La-Er, Zr-La-Ce, Zr-La-Pr, Zr-La-Nd, Zr-La-Er, Pr-La-Ce, Pr-La-Nd, Pr-La-Er, Ce-La-Pr, Ce-La-Nd, Ce-La-Er, Er-La-Nd, Y-Nd-Zr, Y-Nd-Ce, Y-Nd-Pr, Y-Nd-Er, Zr-Nd-Ce, Zr-Nd-Pr, Zr-Nd-Er, Pr-Nd-Ce, Pr-Nd-Er, Gd-Y-Zr, Gd-Y-La, Gd-Y-Ce, Gd-Y-Pr, Gd-Zr-La, Gd-Zr-Ce, Gd-Zr-Pr, Gd-Zr-Nd, Gd-Zr-Sm, Gd-Zr-Eu, Gd-Zr-Ho, Gd-Zr-Er, Gd-La-Ce, Gd-La-Pr, Gd-La-Nd, Gd-La-Sm, Gd-La-Eu, Gd-La-Ho, Gd-La-Er, Gd-Ce-Pr, Gd-Ce-Nd, Gd-Ce-Sm, Gd-Ce-Eu, Gd-Ce-Ho, Gd-Ce-Er, Gd-Pr-Nd, Gd-Pr-Sm, Gd-Pr-Eu, Gd-Pr-Ho, Gd-Pr-Er, Gd-Nd-Sm, Gd-Nd-Eu, Gd-Nd-Ho, Gd-Nd-Er, Gd-Sm-Eu, Gd-Sm-Ho, Gd-Sm-Er, Gd-Eu-Ho, Gd-Eu-Er, Gd-Ho-Er, Sm-Y-Zr, Sm-Y-La, Sm-Y-Ce, Sm-Y-Pr, Sm-Zr-La, Sm-Zr-Ce, Sm-Zr-Pr, Sm-Zr-Nd, Sm-Zr-Eu, Sm-Zr-Ho, Sm-Zr-Er, Sm-La-Ce, Sm-La-Pr, Sm-La-Nd, Sm-La-Eu, Sm-La-Ho, Sm-La-Er, Sm-Ce-Pr, Sm-Ce-Nd, Sm-Ce-Eu, Sm-Ce-Ho, Sm-Ce-Er, Sm-Pr-Nd, Sm-Pr-Eu, Sm-Pr-Ho, Sm-Pr-Er, Sm-Nd-Eu, Sm-Nd-Ho, Sm-Nd-Er, Sm-Eu-Ho, Sm-Eu-Er, Sm-Ho-Er, Eu-Y-Zr, Eu-Y-La, Eu-Y-Ce, Eu-Y-Pr, Eu-Zr-La, Eu-Zr-Ce, Eu-Zr-Pr, Eu-Zr-Nd, Eu-Zr-Ho, Eu-Zr-Er, Eu-La-Ce, Eu-La-Pr, Eu-La-Nd, Eu-La-Ho, Eu-La-Er, Eu-Ce-Pr, Eu-Ce-Nd, Eu-Ce-Ho, Eu-Ce-Er, Eu-Pr-Nd, Eu-Pr-Ho, Eu-Pr-Er, Eu-Nd-Eu, Eu-Nd-Ho, Eu-Nd-Er, Eu-Ho-Er, Ho-Y-Zr, Ho-Y-La, Ho-Y-Ce, Ho-Y-Pr, Ho-Zr-La, Ho-Zr-Ce, Ho-Zr-Pr, Ho-Zr-Nd, Ho-Zr-Er, Ho-La-Ce, Ho-La-Pr, Ho-La-Nd, Ho-La-Er, Ho-Ce-Pr, Ho-Ce-Nd, Ho-Ce-Er, Ho-Pr-Nd, Ho-Pr-Er, Ho-Nd-Er, Ce-Nd-Er и их комбинаций.

В следующих вариантах осуществления, вышеупомянутые катализаторы на основе смешанных оксидов допированы, по меньшей мере, одной присадкой, выбранной из

металлического элемента, полуметаллического элемента и неметаллического элемента. В некоторых вариантах осуществления, вышеупомянутые катализаторы на основе смешанных оксидов могут дополнительно содержать комбинацию присадок, выбранную из Sr/Sm, Sr/Gd, Sr/Dy, Sr/Er, Sr/Lu, Sr/W, Sr/Ba/B, Ba/B, Ba/Sr, Er/W, Sr/K, Ba/Ce, Ba/Hf, Ga/Mg, Mg/Er, Y/Ba, Sr/Ga/Mg, Sr/Y, Sr/B/Y, Ca/B, Sr/Al, Ba/W, B/W, Sr/Ba/W, Sr/W/B, Ba/W/B, Sr/Ce, Sr/Tb, Sr/B и Sr/Hf/K и Sr/Ba/W/B.

В некоторых вариантах осуществления допирующие добавки независимо присутствуют от приблизительно 1% до приблизительно 10% по весу катализатора. Допирующие добавки могут присутствовать в виде различных морфологий, например, нанопроволок, наночастиц, сыпучих материалов и т.д. В некоторых вариантах осуществления, допирующие добавки представляют собой нанопроволоки.

В других вариантах осуществления, катализатор, описанный в настоящем изобретении, и который является пригодным в различных вариантах осуществления настоящего изобретения, включает катализатор, имеющий следующую формулу (I):



(I)

где:

A представляет собой натрий;

B представляет собой марганец (Mn), церий (Ce) или их комбинацию

C представляет собой вольфрам;

O представляет собой кислород; и

x, y и z независимо представляют собой числа, большие чем 0, и x, y и z выбраны так, чтобы $A_xB_yC_zO_4$ имел суммарный заряд, равный 0.

В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой $NaMnWO_4$. В других вариантах осуществления, Mn в $NaMnWO_4$ полностью замещен Ce. Соответственно, катализатор содержит $NaCeWO_4$. В еще других вариантах осуществления, Mn в $NaMnWO_4$ полностью замещен Ce. Соответственно, катализатор содержит $NaMn_qCe_{(1-q)}WO_4$, причем q равно числу в диапазоне от больше чем 0 до меньше чем 1.

В следующих вариантах осуществления катализатора формулы (I), катализатор может дополнительно содержать одну или более допирующих добавок, которые повышают каталитическую активность катализатора. Например, в некоторых вариантах осуществления присадка повышает каталитическую активность катализатора в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления допирующие добавки независимо присутствуют от приблизительно 1% до приблизительно 10% по весу катализатора. Допирующие добавки могут присутствовать в виде различных морфологий, например, нанопроволок, наночастиц, сыпучих материалов и т.д. В некоторых вариантах осуществления, допирующие добавки представляют собой нанопроволоки.

В некоторых вариантах осуществления, катализатор формулы (I) дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов из лантаноидов.

В некоторых вариантах осуществления присадка из лантаноидов представляет собой La. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Ce. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Pr. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Nd. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Pm. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Sm. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Eu. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Gd. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Tb. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Dy. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Ho. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Er. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Tm. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Yb. В некоторых других вариантах осуществления, присадка из лантаноидов представляет собой Lu.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор формулы (I) дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из оксида лантаноидов. В некоторых вариантах осуществления катализатор дополнительно содержит La_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления катализатор дополнительно содержит Nd_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления катализатор дополнительно содержит Er_2O_3 . В некоторых вариантах осуществления катализатор дополнительно содержит Pr_2O_3 .

В некоторых других вариантах осуществления катализатор формулы (I) дополнительно содержит смешанный оксид лантаноидов. В некоторых вариантах осуществления, смешанный оксид имеет следующую формулу:



где:

Ln_1 и Ln_2 представляют собой различные лантаноидные элементы;

O представляет собой кислород; и

m представляет собой число в диапазоне от больше чем 0 до меньше чем 4.

В некоторых вариантах осуществления, Ln_1 представляет собой La, и Ln_2 представляет собой Nd. Например, в некоторых вариантах осуществления, катализатор формулы (I) дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, включая La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$ или $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$.

В некоторых вариантах осуществления, Ln_1 представляет собой La, и Ln_2 представляет собой Pr. Например, в некоторых вариантах осуществления, катализатор формулы (I) дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, включая La_3PrO_6 , LaPr_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Pr}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_6$ или $\text{La}_{3,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_6$.

В других вариантах осуществления, катализатор, описанный в настоящем изобретении, и который является пригодным в различных вариантах осуществления настоящего изобретения, содержит перовскит. Перовскит представляет собой любой материал с одинаковым типом кристаллической структуры в виде оксида титана кальция (CaTiO_3). В некоторых вариантах осуществления, перовскит в контексте настоящего изобретения имеет следующую формулу (II):



(II)

где:

каждый A^1 , A^2 и A^3 независимо представляет собой элемент из группы 2;

каждый B^1 , B^2 , B^3 и B^4 независимо представляет собой элемент из группы 4, группы 13 или лантаноидов;

O представляет собой кислород;

Каждый α , β , χ независимо представляет собой числа в диапазоне 0-1, и α , β и χ выбраны так, чтобы сумма α , β , χ составляла приблизительно 1; и

Каждый w , x , y и z независимо представляет собой числа в диапазоне 0-1, и w , x , y и z выбраны так, чтобы сумма w , x , y и z составляла приблизительно 1.

В некоторых вариантах осуществления перовскита формулы (II), каждый A^1 , A^2 и A^3 независимо представляет собой Ca, Sr или Ba.

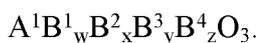
В еще других вариантах осуществления перовскита формулы (II), B^1 представляет собой Ce, Ti, Zr или Hf.

В еще других вариантах осуществления перовскита формулы (II), B^2 представляет собой In.

В еще других вариантах осуществления перовскита формулы (II), каждый B^3 и B^4 независимо представляет собой La, Nd, Eu, Gd или Yb.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда каждый α , β , χ независимо представляет собой числа, большие чем 0 и меньше чем 1, и сумма α , β , χ составляет приблизительно 1, и каждый w , x , y и z независимо представляет собой числа большие чем 0 и меньше чем 1, и сумма w , x , y и z составляет приблизительно 1, перовскит формулы (II) включает $\text{Ca}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Sr}_\chi\text{Ti}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$ или $\text{Ca}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Sr}_\chi\text{Ti}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда α равно 1, и сумма w , x , y и z составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:

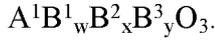


(IIA)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIA) включает $\text{CaZr}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{CaZr}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$ или $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{BaZr}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$,

$BaZr_wIn_xNd_yEu_zO_3$, $BaCe_wIn_xLa_yNd_zO_3$ или $BaCe_wIn_xNd_yEu_zO_3$, $BaTi_wIn_xLa_yNd_zO_3$, $BaTi_wIn_xNd_yEu_zO_3$, $BaHf_wIn_xLa_yNd_zO_3$ или $BaHf_wIn_xNd_yEu_zO_3$.

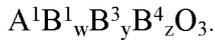
В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда α равно 1, и сумма w , x и y составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIB)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIB) включает $CaZr_wIn_xLa_yO_3$, $CaZr_wIn_xNd_yO_3$, $CaZr_wIn_xGd_yO_3$, $CaZr_wIn_xYb_yO_3$, $CaCe_wIn_xLa_yO_3$, $CaCe_wIn_xNd_yO_3$, $CaCe_wIn_xGd_yO_3$, $CaCe_wIn_xYb_yO_3$, $CaTi_wIn_xLa_yO_3$, $CaTi_wIn_xNd_yO_3$, $CaTi_wIn_xGd_yO_3$, $CaTi_wIn_xYb_yO_3$, $SrZr_wIn_xLa_yO_3$, $SrZr_wIn_xNd_yO_3$, $SrZr_wIn_xGd_yO_3$, $SrZr_wIn_xYb_yO_3$, $SrCe_wIn_xLa_yO_3$, $SrCe_wIn_xNd_yO_3$, $SrCe_wIn_xGd_yO_3$, $SrCe_wIn_xYb_yO_3$, $SrTi_wIn_xLa_yO_3$, $SrTi_wIn_xNd_yO_3$, $SrTi_wIn_xGd_yO_3$, $SrTi_wIn_xYb_yO_3$, $BaZr_wIn_xLa_yO_3$, $BaZr_wIn_xNd_yO_3$, $BaZr_wIn_xGd_yO_3$, $BaZr_wIn_xYb_yO_3$, $BaCe_wIn_xLa_yO_3$, $BaCe_wIn_xNd_yO_3$, $BaCe_wIn_xGd_yO_3$, $BaCe_wIn_xYb_yO_3$, $BaTi_wIn_xLa_yO_3$, $BaTi_wIn_xNd_yO_3$, $BaTi_wIn_xGd_yO_3$, $BaTi_wIn_xYb_yO_3$, $BaHf_wIn_xLa_yO_3$, $BaHf_wIn_xNd_yO_3$, $BaHf_wIn_xGd_yO_3$ или $BaHf_wIn_xYb_yO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда α равно 1, и сумма w , y и z составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIC)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIC) включает $CaZr_wLa_yNd_zO_3$, $CaZr_wNd_yEu_zO_3$, $CaCe_wLa_yNd_zO_3$, $CaCe_wNd_yEu_zO_3$, $CaTi_wLa_yNd_zO_3$, $CaTi_wNd_yEu_zO_3$, $SrZr_wLa_yNd_zO_3$, $SrZr_wNd_yEu_zO_3$, $SrCe_wLa_yNd_zO_3$, $SrCe_wNd_yEu_zO_3$, $SrTi_wLa_yNd_zO_3$, $SrTi_wNd_yEu_zO_3$, $BaZr_wLa_yNd_zO_3$, $BaZr_wNd_yEu_zO_3$, $BaCe_wLa_yNd_zO_3$, $BaCe_wNd_yEu_zO_3$, $BaTi_wLa_yNd_zO_3$, $BaTi_wNd_yEu_zO_3$, $BaHf_wLa_yNd_zO_3$ или $BaHf_wNd_yEu_zO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда α равно 1, и сумма w и y составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IID)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IID) включает $BaHf_wLa_yO_3$, $BaHf_wNd_yO_3$, $BaHf_wGd_yO_3$ или $BaHf_wYb_yO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда α равно 1, и w равно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIE)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIE) включает $CaZrO_3$, $CaCeO_3$, $CaTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrCeO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaCeO_3$, $BaTiO_3$ или $BaHfO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы

(II), когда сумма α и β составляет приблизительно 1, и сумма w , x и y составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIF)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIF) включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xGd_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xYb_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xGd_yO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xYb_yO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда сумма α и β составляет приблизительно 1, и сумма w , y и z составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIG)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIG) включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wLa_yNd_zO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wNd_yEu_zO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wNd_yEu_zO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда сумма α и β составляет приблизительно 1, и сумма w , x , y и z составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIH)

В некоторых других вариантах осуществления, перовскит формулы (IIH) включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yNd_zO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yEu_zO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yEu_zO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда сумма α , β и χ составляет приблизительно 1, и сумма w , x и y составляет приблизительно 1, перовскит, таким образом, включает следующую формулу:



(IIIK)

В некоторых других вариантах осуществления, перовскит формулы (IIIK) включает $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wIn_xGd_yO_3$ или $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wIn_xYb_yO_3$.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого перовскита формулы (II), когда сумма α , β и χ составляет приблизительно 1, и сумма w , y и z составляет приблизительно 1, перовскит имеет следующую формулу:



(IIIL)

В некоторых вариантах осуществления, перовскит формулы (IIIL) включает $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\gamma}Ti_wNd_yEu_zO_3$.

В следующих вариантах осуществления катализатора, содержащего перовскит формулы (II), катализатор дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, которые увеличивают каталитическую активность катализатора. Например, в некоторых

вариантах осуществления присадка увеличивает каталитическую активность катализатора в реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления допирующие добавки независимо присутствуют от приблизительно 1% до приблизительно 10% по весу катализатора. Допирующие добавки могут присутствовать в виде различных морфологий, например, нанопроволок, наночастиц, сыпучих материалов и т.д. В некоторых вариантах осуществления, допирующие добавки представляют собой нанопроволоки.

В некоторых вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов группы 2. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из Sr, Mg, Ca или их комбинаций.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов группы 3. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из Sc, Y или их комбинации.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов группы 13. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из B, Al, Ga и их комбинаций.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из элементов группы 15. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из P, As, Sb, Bi и их комбинаций.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранные из элементов из лантаноидов. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu или их комбинаций.

В некоторых других вариантах осуществления, катализатор, содержащий перовскит формулы (II), дополнительно содержит одну или более допирующих добавок, выбранных из оксидов лантаноидов. Например, в некоторых вариантах осуществления присадка выбрана из La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 или их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления катализатор дополнительно содержит смешанный оксид лантаноидов. В некоторых вариантах осуществления, смешанный оксид представляет собой двойной оксид лантаноидов. Например, в некоторых вариантах осуществления присадка выбрана из смешанного оксида La-Nd, La-Ce, Nd-Ce, La-Sm, Nd-Sm, Nd-Er, La-Er или их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления, примеры смешанных оксидов La-Nd включают La_3NdO_6 , LaNd_3O_6 , $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{2,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{O}_6$, $\text{La}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_6$ и $\text{La}_{3,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_6$. В некоторых вариантах осуществления, смешанный оксид представляет собой тройной оксид лантаноидов. Например, в некоторых вариантах осуществления, присадка выбрана из смешанного оксида Ce-La-Nd, Ce-La-Pr, Gd-La-Ce,

Ga-La-Nd или их комбинаций.

Катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, могут быть в сыпучей или неструктурированной форме. В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой наноструктурированный катализатор, такой как нанопроволока. В других вариантах осуществления, катализатор представляет собой объемный катализатор.

При применении в каталитических реакциях, таких как окислительная конденсация метана, катализаторы обычно будут комбинировать с разбавителем или носителем, получая каталитический материал. Данные каталитические материалы можно обеспечивать в любом количестве форм, например, в виде формованного каталитического материала (например, экструдата или таблетированных форм).

Вышеупомянутые катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана, катализатор способен превращать метан в C₂+ углеводороды с C₂+ селективностью, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при температуре, по меньшей мере, 100°C, по меньшей мере, 200°C, по меньшей мере, 300°C, по меньшей мере, 400°C, по меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C, по меньшей мере, 900°C или, по меньшей мере, 950°C.

Вышеупомянутые катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана, катализатор способен превращать метан в C₂+ углеводороды с конверсией метана, по меньшей мере, 5%, по меньшей мере, 8%, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 12%, по меньшей мере, 14%, по меньшей мере, 15%, по меньшей мере, 18%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 22% или, по меньшей мере, 25% при температуре, по меньшей мере, 100°C, по меньшей мере, 200°C, по меньшей мере, 300°C, по меньшей мере, 400°C, по меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C, по меньшей мере, 900°C или, по меньшей мере, 950°C.

Вышеупомянутые катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана, катализатор способен достигать C₂+ селективности, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере,

80% или, по меньшей мере, 90% при температуре на входе, по меньшей мере, 100°C, по меньшей мере, 200°C, по меньшей мере, 300°C, по меньшей мере, 400°C, по меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C или, по меньшей мере, 900°C.

Вышеупомянутые катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана, катализатор способен достигать C2+ селективности, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при температуре на входе меньше чем 100°C, меньше чем 200°C, меньше чем 300°C, меньше чем 400°C, меньше чем 450°C, меньше чем 480°C, меньше чем 490°C, меньше чем 500°C, меньше чем 510°C, меньше чем 520°C, меньше чем 550°C, меньше чем 600°C, меньше чем 650°C, меньше чем 700°C, меньше чем 750°C, или меньше чем 800°C, по меньшей мере, 850°C или, по меньшей мере, 900°C.

Вышеупомянутые катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана, катализатор способен достигать C2+ селективности, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при давлении, по меньшей мере, выше 1 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 3 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 4 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 5 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 6 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб или выше, по меньшей мере, приблизительно 10 бар изб.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, катализатор имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре, по меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

В других более конкретных вариантах осуществления, катализатор имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по меньшей мере, 600°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб.

Катализаторы, описанные в различных вариантах осуществления, являются стабильными после указанной продолжительности оперирования при температуре реакции ОСМ. В некоторых вариантах осуществления, катализатор может поддерживать, по меньшей мере, 90% C2+ селективности при применении в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение, по меньшей мере,

приблизительно 1000 часов, по меньшей мере, приблизительно 2000 часов, по меньшей мере, приблизительно 5000 часов, по меньшей мере, приблизительно 10000 часов или, по меньшей мере, приблизительно 20000 часов. В некоторых других вариантах осуществления, катализатор может поддерживать, по меньшей мере, 90% C2+ селективности полсе того, как катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение, по меньшей мере, приблизительно 1000 часов, по меньшей мере, приблизительно 2000 часов, по меньшей мере, приблизительно 5000 часов, по меньшей мере, приблизительно 10000 часов или, по меньшей мере, приблизительно 20000 часов при объемная скорости подачи газа (GHSV).

2. Каталитические составы

Для осуществления различных способов, описанных в настоящем изобретении, катализаторы можно применять отдельно, или катализаторы можно необязательно комбинировать с одним или более связующим, носителем, разбавителем и/или материалом носителем, получая каталитические материалы. Каталитические составы, пригодные в различных вариантах осуществления, описаны в настоящем изобретении ниже, и в некоторых вариантах осуществления каталитические составы описаны в заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/479767 (публикация США № 2013/0023709); 13/689611 (публикация США № 2013/0165728); 13/689514 (публикация США № 2013/0158322); 13/901319 (публикация США № 2014/0121433); 14/212435 (публикация США № 2014/0274671); 14/701963 (публикация США № 2015/0314267) и РСТ публикация № WO 2014/143880.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал содержит ОСМ активный катализатор и носитель. ОСМ активный катализатор может представлять собой любой из катализаторов, описанных в настоящем изобретении. В некоторых вариантах осуществления, ОСМ активный катализатор включает нанопроволочный катализатор, объемный катализатор, или оба. Нанопроволоки обладают хорошими адгезивными свойствами и, таким образом, являются пригодными для мембранного реактора. Носитель является пористым и имеет большую площадь поверхности. ОСМ активный катализатор химически или физически соединен с носителем. Таким образом, носитель функционирует и как инертный и как пористый носитель для ОСМ активного катализатора. В катализаторе на носителе, ОСМ активный катализатор в первую очередь расположен на доступной для газа поверхности носителя, а не в объеме носителя, который недоступен для газов, что позволяет активному катализатору ОСМ быть доступным для газов и напрямую участвовать в реакции ОСМ.

Чтобы его можно было применять в качестве носителя для активного катализатора ОСМ, носитель должен быть проницаемым для газов и термически устойчивым, чтобы при рабочей температуре (до 1000 ° C) не происходили фазовые переходы и/или реакции с компонентами входных потоков реактора). Носитель также должен иметь такой же коэффициент теплового расширения, что и другие слои.

Несколько структурных параметров носителя, которые влияют на характеристики

активного катализатора ОСМ, включают распределение пор по размеру, средний или модальный диаметр пор, площадь поверхности и размер частиц. Одним из способов, которым структура носителя влияет на реакцию ОСМ, является изменение характеристик диффузии, тепло- и массопереноса реагентов и продуктов из и в каталитические центры, соответственно. Поскольку реакция ОСМ включает несколько параллельных и последовательных кинетических путей, селективность для C₂+углеводородов частично регулируется временем, в течение которого реагент или продукт находится рядом с каталитическим сайтом. На способность реагентов получать доступ к данным каталитическим центрам и для продуктов диффундировать из данных каталитических центров влияет структура катализатора, которую можно контролировать структурой носителя.

Средний или модальный размер пор и распределение пор по размерам носителя напрямую влияют на средний или модальный размер пор и распределение размеров пор активного катализатора ОСМ после того, как активный катализатор ОСМ введен в носитель. В некоторых вариантах осуществления носитель имеет одномодальное распределение пор по размеру, бимодальное распределение пор по размеру или трехмодальное распределение пор по размеру. Соответственно, ОСМ активный катализатор, присутствующий на носителе, также имеет одномодальное распределение пор по размеру, бимодальное распределение пор по размеру или трехмодальное распределение пор по размеру.

В некоторых вариантах осуществления, распределение пор по размерам анализируют, применяя график зависимости объема пор от диаметра пор. Бимодальное распределение пор по размерам характеризуется двумя локальными максимумами в распределении пор по размерам. Трехмодальное распределение пор по размерам характеризуется тремя локальными максимумами в распределении пор по размерам. В некоторых вариантах осуществления носитель имеет локальный максимальный диаметр пор, который составляет более чем приблизительно 1 микрометр (мкм), более чем приблизительно 2 мкм, более чем приблизительно 3 мкм, более чем приблизительно 4 мкм, более чем приблизительно 5 мкм, более чем приблизительно 10 мкм, более чем приблизительно 15 мкм, более чем приблизительно 20 мкм, более чем приблизительно 25 мкм или более чем приблизительно 30 мкм.

В некоторых вариантах осуществления, носитель имеет площадь поверхности, по меньшей мере, 0,1 квадратный метр на грамм (м²/г), по меньшей мере, 0,2 м²/г, по меньшей мере, 0,3 м²/г, по меньшей мере, 0,4 м²/г, по меньшей мере, 0,5 м²/г, по меньшей мере, 0,6 м²/г, по меньшей мере, 0,7 м²/г, по меньшей мере, 0,8 м²/г, по меньшей мере, 0,9 м²/г, по меньшей мере, 1 м²/г, по меньшей мере, 5 м²/г или, по меньшей мере, 10 м²/г.

В некоторых вариантах осуществления, носитель имеет объем пор более чем приблизительно 0,1 кубических сантиметров на грамм (см³/г), более чем приблизительно 0,2 см³/г, более чем приблизительно 0,3 см³/г, более чем приблизительно 0,4 см³/г, более чем приблизительно 0,5 см³/г, более чем приблизительно 0,6 см³/г, более чем

приблизительно $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, более чем приблизительно $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$, более чем приблизительно $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ или более чем приблизительно $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$.

Носитель должен быть стабильным, и не должен подвергаться уплотнению при разложении и/или фазовым переходам при температуре реакции ОСМ. Кроме того, носитель должен оставаться стабильным после заданного времени работы при температуре реакции ОСМ. Температура реакции ОСМ может характеризоваться температурой на входе слоя катализатора, максимальной температурой, которую катализатор испытывает в слое, или средней температурой слоя. Стабильность носителя можно определить измерением C_2^+ селективности или конверсии метана как функция времени в работе или анализом ОСМ активного катализатора *ex-situ* с помощью таких инструментов, как дифракция рентгеновских лучей, порозиметрия, адсорбция N_2 , микроскопические или спектроскопические способы.

В некоторых вариантах осуществления, носитель обеспечивают так, чтобы он имел чистоту более чем приблизительно 10%, более чем приблизительно 20%, более чем приблизительно 30%, более чем приблизительно 40%, более чем приблизительно 50%, более чем приблизительно 60%, более чем приблизительно 75%, более чем приблизительно 85%, более чем приблизительно 90%, более чем приблизительно 95% или более чем приблизительно 98%. Применение материала носителя высокой чистоты помогает увеличить стабильность носителя. Чистота носителя может быть охарактеризована уточнением дифрактограммы порошка или другими аналитическими методами.

В некоторых вариантах осуществления, стабильность носителя характеризуется изменением C_2^+ селективности каталитического материала со временем эксплуатации. C_2^+ селективность каталитического материала после 1000 часов эксплуатации, 5000 часов эксплуатации или 10000 часов эксплуатации составляет, по меньшей мере, 99% его первоначальной селективности, по меньшей мере, 95% его первоначальной селективности, по меньшей мере, 90% его первоначальной селективности, по меньшей мере, 80% его первоначальной селективности, по меньшей мере, 70% его первоначальной селективности, по меньшей мере, 60% его первоначальной селективности, или, по меньшей мере, 50% его первоначальной селективности.

В некоторых других вариантах осуществления, стабильность носителя характеризуется изменением выхода каталитического материала со временем эксплуатации. Выход каталитического материала после 1000 часов эксплуатации, 5000 часов эксплуатации или 10000 часов эксплуатации составляет, по меньшей мере, 99% его первоначального выхода, по меньшей мере, 95% его первоначального выхода, по меньшей мере, 90% его первоначального выхода, по меньшей мере, 80% его первоначального выхода, по меньшей мере, 70% его первоначального выхода, по меньшей мере, 60% его первоначального выхода, или, по меньшей мере, 50% его первоначального выхода.

В некоторых вариантах осуществления, носитель содержит оксид алюминия, диоксид циркония или другую керамику. В некоторых дополнительных вариантах

осуществления носитель содержит оксид алюминия, такой как оксид алюминия в альфа-фазе, оксид алюминия в гамма-фазе или их комбинации. В некоторых дополнительных вариантах осуществления носитель содержит диоксид циркония. В некоторых вариантах осуществления диоксид циркония стабилизирован Y, Ce и/или Al.

В некоторых вариантах осуществления, носитель содержит, по меньшей мере, один из следующих:

- a. по меньшей мере, 80% оксид алюминия;
- b. объем пор более чем приблизительно $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$; и/или
- c. бимодальное распределение размеров пор.

В некоторых дополнительных вариантах осуществления, оксид алюминия включает, по меньшей мере, 75% оксида алюминия в альфа фазе.

ОСМ активный катализатор располагают на, пропитывают носитель или их комбинируют. В некоторых вариантах осуществления, полученный в результате каталитический материал имеет площадь поверхности в диапазоне от $0,1$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, или приблизительно $1-50 \text{ м}^2/\text{г}$. В других вариантах осуществления, полученный в результате каталитический материал имеет намного меньшую площадь поверхности, например, от приблизительно $0,0001 \text{ м}^2/\text{г}$ до $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, или большую площадь поверхности, например, от приблизительно $200 \text{ м}^2/\text{г}$ до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет объемную долю пор (т.е. долю от общего объема, находящуюся в порах) в диапазоне от 5% до 90% или приблизительно от 20 до 90%.

Оптимальное количество ОСМ активного катализатора, присутствующего на носителе, зависит, *среди прочего*, от каталитической активности катализатора. В некоторых вариантах осуществления, количество катализатора, присутствующего на носителе, находится в диапазоне 1-100 частей по весу катализатора на 100 частей по весу носителя или 10-50 частей по весу катализатора на 100 частей по весу носителя. В других вариантах осуществления, количество катализатора, присутствующего на носителе, находится в диапазоне 100-200 частей по весу катализатора на 100 частей по весу носителя, 200-500 частей по весу катализатора на 100 частей по весу носителя, или 500-1000 частей по весу катализатора на 100 частей по весу носителя.

Носитель помогает увеличить стабильность ОСМ активного катализатора. В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал способен поддерживать, по меньшей мере, 90% C2+ селективности после того, как каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение, по меньшей мере, приблизительно 1000 часов, по меньшей мере, приблизительно 2000 часов, по меньшей мере, приблизительно 5000 часов, по меньшей мере, приблизительно 10000 часов или, по меньшей мере, приблизительно 20000 часов. В некоторых других вариантах осуществления, каталитический материал способен поддерживать, по меньшей мере, 90% C2+ селективности после того, как каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение, по меньшей мере, приблизительно 1000 часов, по меньшей мере,

приблизительно 2000 часов, по меньшей мере, приблизительно 5000 часов, по меньшей мере, приблизительно 10000 часов или, по меньшей мере, приблизительно 20000 часов при GHSV.

ОСМ активные катализаторы могут быть подвержены возникновению горячих точек из-за очень экзотермической природы реакции ОСМ. Разбавление данных катализаторов помогает управлять горячими точками. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления каталитический материал дополнительно содержит разбавитель, причем разбавитель содержит оксид металла, карбонат металла, сульфат металла, фосфат металла, галогенид металла или их комбинации. Разбавитель выбирается таким образом, чтобы разбавитель не оказывал отрицательного влияния на характеристики ОСМ активных катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления, разбавитель включает соединения щелочноземельных металлов, например, оксиды, карбонаты, сульфаты или фосфаты щелочных металлов. Примеры разбавителя, пригодного в различных вариантах осуществления, включают, но не ограничиваются, MgO , $MgCO_3$, $MgSO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $MgAl_2O_4$, CaO , $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaAl_2O_4$, SrO , $SrCO_3$, $SrSO_4$, $Sr_3(PO_4)_2$, $SrAl_2O_4$, BaO , $BaCO_3$, $BaSO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaAl_2O_4$ и подобные. В некоторых других вариантах осуществления разбавитель представляет собой MgO , CaO , SrO , $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ или их комбинацию.

В других вариантах осуществления, разбавитель включает Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , $LiAlO_2$, $MgAl_2O_4$, MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 , La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 , $AlPO_4$, SiO_2/Al_2O_3 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , B_4SrO_7 , активированный уголь, силикагель, цеолиты, активированные глины, активированный Al_2O_3 , SiC , диатомовую землю, алюмосиликаты, нанопроволочный носитель или их комбинации. Например, разбавитель может включать SiO_2 , ZrO_2 или La_2O_3 .

В некоторых вариантах осуществления, разбавитель не обладает или обладает умеренной каталитической активностью при температуре, при которой функционирует ОСМ активный катализатор. В некоторых других вариантах осуществления, разбавитель обладает от умеренной до большой каталитической активностью при температуре, большей чем температура, при которой функционирует ОСМ активный катализатор. В еще некоторых других вариантах осуществления, разбавитель не обладает или обладает умеренной каталитической активностью при температуре, при которой функционирует ОСМ активный катализатор и обладает от умеренной до большой каталитической активностью при температуре, большей чем температура, при которой функционирует ОСМ активный катализатор. Обычные температуры для проведения ОСМ реакции согласно настоящему изобретению составляют $1000^\circ C$ или меньше, $950^\circ C$ или меньше, $930^\circ C$ или меньше, $920^\circ C$ или меньше, $900^\circ C$ или меньше, $800^\circ C$ или меньше, $750^\circ C$ или меньше, $700^\circ C$ или меньше, $650^\circ C$ или меньше, $600^\circ C$ или меньше, $550^\circ C$ или меньше, $500^\circ C$ или меньше, $450^\circ C$ или меньше и $400^\circ C$ или меньше.

В различных вариантах осуществления приведенного выше, разбавитель имеет

морфологию, выбранную из сыпучей формы (например, технический), наноструктуры (нанопроволоки, наностержни, наночастицы и т.д.) или их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления, разбавитель является наноструктурированным, например, нанопроволоки применяют в качестве разбавителей в различных вариантах осуществления. В некоторых из данных вариантов осуществления, нанопроволоки включает один или более из вышеупомянутых материалов разбавителя, которые поддаются образованию нанопроволок. Например, в некоторых вариантах осуществления разбавитель нанопроволок включает оксид металла.

В некоторых вариантах осуществления, доля разбавителя в смеси катализатор/разбавитель составляет приблизительно 0,01%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% или 99,99% (проценты по весу) или любую другую величину между 0,01% и 99,9%. В некоторых вариантах осуществления, разбавление проводят с готовым для применения ОСМ активным катализатором, *например*, после прокаливания. В некоторых других вариантах осуществления, разбавление проводят перед конечным прокаливанием катализатора, *т.е.*, катализатор и разбавитель прокаливают вместе. В еще некоторых других вариантах осуществления, разбавление можно также проводить во время синтеза так, чтобы, например, получался смешанный оксид. В еще других вариантах осуществления, состав катализатора и разбавителя гомогенизируют в максимально диспергированном состоянии.

В определенных вариантах осуществления, отношение ОСМ активного катализатора к разбавителю находится в диапазоне от 5:95 до 95:5 (по массе) для удовлетворения требуемым критериям эффективности управления локальной температурой, активности катализатора и механических свойств каталитического материала. Эти критерии могут варьироваться в слое с катализатором как функция места расположения катализатора в слое. Например, для реактора с неподвижным слоем с большим повышением температуры через слой реактора от входа к выходу на входе в реактор можно применять большее или меньшее соотношение активного катализатора и инертного разбавителя, чем соотношение, применяемое на выходе из реактора.

В некоторых вариантах осуществления, отношение ОСМ активного катализатора к разбавителю находится в диапазоне от приблизительно 1:99 до 99:1 (по массе), например от приблизительно 5:95 до 95:5, от приблизительно 10:90 до приблизительно 90:10, от приблизительно 25:75 до приблизительно 75:25 или составляет приблизительно 50:50. Отношение активного катализатора к разбавителю будет варьироваться в зависимости от конкретной каталитической реакции, условий реакции, требований к механической прочности, требований терморегулирования, активности катализатора и других факторов, как описано в другом месте в настоящем изобретении. Специалисту в данной области техники ясно, как определить подходящее соотношение. Например, в некоторых вариантах осуществления соответствующее соотношение можно определить эмпирически определением того, какие соотношения обеспечивают оптимальные каталитические характеристики и/или предотвращают нежелательные побочные реакции (например,

реформирование метана в процессе ОСМ). Дальнейшее разбавление загрузки ОСМ активного катализатора можно легко достичь смешиванием форм без катализатора с формами, содержащими активный катализатор. Формы, не содержащие активный катализатор, могут быть соединены при гораздо более высокой температуре, чем формы с активным катализатором, и их обычно можно получить механически более прочными, чем активные композитные формы. Формы без активного катализатора обычно более устойчивы к усадке по сравнению с формами с активным катализатором, и, таким образом, смешивание данных двух типов катализаторов может привести к уменьшению усадки слоя катализатора.

В некоторых вариантах осуществления, смесь катализатор/разбавитель содержит более одного катализатора и/или более одного разбавителя. В некоторых других вариантах осуществления, смесь катализатор/разбавитель гранулируют и сортируют, или делают в форме экструдатов или наносят на монолит или пену, или применяют как есть. Данные каталитические формы более подробно описаны ниже. Способы вариантов осуществления настоящего изобретения включают применение преимущества очень экзотермической природы ОСМ разбавлением катализатора другим катализатором, который полностью или практически неактивен или менее активен в реакции ОСМ при рабочей температуре первого катализатора, но активен при более высокой температуре. В данных способах тепло, выделяемое горячими точками первого катализатора, обеспечивает необходимое тепло для того, чтобы второй катализатор стал активным.

В определенных вариантах осуществления, каталитический материал содержит первый катализатор, смешанный со вторым, где первый и второй катализатор имеют отличные каталитические активности в одной реакции в одних и тех же условиях. Например, в некоторых вариантах осуществления первый катализатор представляет собой нанопроволочный катализатор, и в других вариантах осуществления второй катализатор представляет собой объемный катализатор. В других вариантах осуществления, каждый из первого и второго катализатора представляют собой нанопроволочные катализаторы. В еще других вариантах осуществления и первый и второй катализаторы представляют собой объемные катализаторы.

Вышеупомянутый вариант осуществления смешанного каталитического материала, как полагают, обеспечивает определенные преимущества, поскольку большие градиенты температуры по форме или по всему слою катализатора обычно достигают в рабочих условиях ОСМ, и второй катализатор может способствовать превращению метана в этан и этилен при более высоких температурах. Например, в некоторых вариантах осуществления ОСМ активный катализатор (*например*, объемный катализатор) с высокой C2+ селективностью (*например*, >50% или >60% при >20% конверсии метана) при повышенной температуре (*например*, выше 700°C, 750°C или 800°C) смешивают с ОСМ активным катализатором (*например*, каталитическими нанопроволоками) с высокой C2+ селективностью (*например*, >50% или >60% при >20% конверсии метана) при низкой температуре (*например*, ниже 700°C, 650°C, 600°C, 550°C), повышая селективность в

сторону ОСМ, когда локальная температура слоя становится достаточно высокой, чтобы второй катализатор имел значительную активность ОСМ по сравнению с первым катализатором. В данном случае может быть желательна неравномерная загрузка реактора или неравномерное распределение второго (например, объемного) катализатора по всему реактору, чтобы позволить высокотемпературному катализатору конкурировать с очень активным ОСМ активным катализатором в некоторых более горячих областях реактора. Например, в некоторых вариантах осуществления, применение различных композиций по длине реактора с повышением доли второго катализатора в направлении задней части адиабатического реактора приводит в результате к более эффективному способу ОСМ. Кроме того, смешение катализатора с меньшей площадью поверхности (например, объемного катализатора), чем нанопроволочный катализатор, может быть полезным для обеспечения повышенной активности ОСМ в композитном каталитическом материале.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при температуре, по меньшей мере, 100°C, по меньшей мере, 200°C, по меньшей мере, 300°C, по меньшей мере, 400°C, по меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C, по меньшей мере, 900°C или, по меньшей мере, 950°C, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет конверсию метана, по меньшей мере, 5%, по меньшей мере, 8%, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 12%, по меньшей мере, 14%, по меньшей мере, 15%, по меньшей мере, 18%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 22% или, по меньшей мере, 25% при температуре, по меньшей мере, 100°C, по меньшей мере, 200°C, по меньшей мере, 300°C, по меньшей мере, 400°C, по меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C, по меньшей мере, 900°C или, по меньшей мере, 950°C, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при температуре на входе, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, приблизительно 200°C, по меньшей мере, приблизительно 300°C, по меньшей мере, приблизительно 400°C, по

меньшей мере, 450°C, по меньшей мере, 480°C, по меньшей мере, 490°C, по меньшей мере, 500°C, по меньшей мере, 510°C, по меньшей мере, 520°C, по меньшей мере, 550°C, по меньшей мере, 600°C, по меньшей мере, 650°C, по меньшей мере, 700°C, по меньшей мере, 750°C, по меньшей мере, 800°C, по меньшей мере, 850°C или, по меньшей мере, 900°C, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при температуре на входе меньше чем 100°C, меньше чем 200°C, меньше чем 300°C, меньше чем 400°C, меньше чем 450°C, меньше чем 480°C, меньше чем 490°C, меньше чем 500°C, меньше чем 510°C, меньше чем 520°C, меньше чем 550°C, меньше чем 600°C, меньше чем 650°C, меньше чем 700°C, меньше чем 750°C, или меньше чем 800°C, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана.

В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 20%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 40%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% при давлении выше, по меньшей мере, приблизительно 1 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 3 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 4 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 5 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 6 бар изб, выше, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб или выше, по меньшей мере, приблизительно 10 бар изб, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана.

В некоторых более конкретных вариантах осуществления, каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана при температуре, по меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

В других более конкретных вариантах осуществления, каталитический материал содержит катализатор с C2+ селективностью, по меньшей мере, 20%, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по меньшей мере, 600°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб.

В различных других вариантах осуществления каталитический материал представляет собой формованный каталитический материал, как описано в настоящем изобретении ниже.

3. Каталитические формы

Каталитические материалы можно также применять в виде любого количества

форм. В этой связи, физическая форма каталитических материалов может способствовать их эффективности в различных каталитических реакциях. В частности, на эффективность ряда рабочих параметров каталитического реактора влияет форма, в которой катализатор расположен внутри реактора. Как отмечено в другом месте в настоящем изобретении, катализатор можно предоставлять в форме дискретных частиц, например, гранул, экструдатов или других сформированных агрегатных частиц, или его можно предоставлять в виде одной или более монолитных форм, например, блоков, сот, фольги, решеток и т.д. Данные рабочие параметры включают, например, теплопередачу, скорость потока и перепад давления в слое реактора, доступность катализатора, срок службы катализатора, прочность агрегатов, производительность и управляемость.

В определенном варианте осуществления, форма катализатора может напрямую влиять на скорость потока и перепад давления в слое катализатора. В частности, перепад давления в слое катализатора, которое можно оценить, применяя уравнение Эргуна, представляет собой функцию объема пустот слоя, где повышенное пустое пространство, например, между частицами катализатора, обеспечивают более легкий поток через слой катализатора и, таким образом, меньший перепад давления в слое катализатора. Перепад давления в слое также является функцией размера образующихся частиц катализатора, определяемого эффективным диаметром частиц: $\Delta P_{er} = 6V_p/S_p$, где V_p представляет собой объем формованного катализатора, и S_p представляет собой площадь поверхности катализатора. По мере увеличения эффективного диаметра частиц перепад давления снижается. Что касается ранее описанных ОСМ реакций, проблема падения давления не имела большого значения, поскольку данные реакции проводили при относительно высоких давлениях и небольших масштабах. Однако в соответствии с предпочтительными ОСМ реакциями при низком давлении, описанными в настоящем изобретении, желательно поддерживать всю реакторную систему при давлениях и других рабочих условиях, которые обычно встречаются в газовых и других системах химической обработки. По существу, желательно обеспечить реакторные системы, которые работают при входном давлении от приблизительно 15 фунтов на квадратный дюйм до примерно 150 фунтов на квадратный дюйм с относительно контролируемыми перепадами давления в слое реактора. Таким образом, в соответствии с некоторыми вариантами осуществления, формы катализатора выбираются для обеспечения реакторов, которые имеют входное давление приблизительно 15-300 фунтов на квадратный дюйм, с перепадами давления, которые в среднем находятся между приблизительно 0,1 фунт на квадратный дюйм/линейный футы глубины слоя реактора до приблизительно 10 фунтов на квадратный дюйм/линейный фут глубины слоя реактора.

Обычно каталитическую форму выбирают так, чтобы перепад давления в слое, содержащем каталитические формы, был в диапазоне от приблизительно 0,05 бар/м до приблизительно 0,4 бар/м при GHSV в диапазоне от приблизительно 15000 ч⁻¹ при STP до приблизительно 50000 ч⁻¹ при STP. При постоянной GHSV перепад давления будет обычно увеличиваться по мере увеличения соотношения длина/диаметра слоя

катализатора и/или снижения диаметра слоя катализатора. Стандартное соотношение сторон для слоя катализатора (длина к диаметру) находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 3, от 0,1 до приблизительно 2, от приблизительно 0,3 до приблизительно 1, например, от приблизительно 0,5 до приблизительно 0,75. Стандартные диаметры слоя катализатора находятся в диапазоне от приблизительно 3 футов до приблизительно 20 футов, например, от приблизительно 5 футов до приблизительно 15 футов.

Ряд форм катализатора можно применять для получения данных параметров, как описано в настоящем изобретении. В частности, формы катализатора, которые обеспечивают доли пустот в реакторе от приблизительно 35% до приблизительно 70%, и предпочтительно от приблизительно 45% до приблизительно 65%, будут обычно обеспечивать доли пустот в предпочтительном диапазоне. В некоторых вариантах осуществления, доля пустот находится в диапазоне от 60% до 70%, например, от 64% до 67%. Несмотря на приведенное выше, диапазон эффективных долей пустот можно выбрать выбором соответствующего размера частиц для удовлетворения требуемого перепада давления при сохранении необходимой каталитической активности. В общем, частицы катализатора обычно будут находиться в диапазоне от приблизительно 0,25 мм до приблизительно 50 мм, по меньшей мере, одного размера поперечного сечения, причем некоторые варианты осуществления имеют размеры частиц для формованных агрегатов в диапазоне от приблизительно 0,25 мм до приблизительно 50 мм или до приблизительно 40 мм, от приблизительно 4 мм до приблизительно 28 мм или от приблизительно 6 мм до приблизительно 25 мм, или от приблизительно 2 мм до приблизительно 25 мм, по меньшей мере, одного размера поперечного сечения. Например, в некоторых вариантах осуществления частицы катализатора обычно будут иметь от приблизительно 4 мм до приблизительно 28 мм, по меньшей мере, одного размера поперечного сечения, причем предпочтительные размеры частиц для формованных будут от приблизительно 10 мм до приблизительно 25 мм, по меньшей мере, одного размера поперечного сечения. В других вариантах осуществления, по меньшей мере, одним размер поперечного сечения находится в диапазоне от приблизительно 10 мм до приблизительно 16 мм, от 14 мм до приблизительно 20 мм или от приблизительно 18 мм до приблизительно 25 мм.

Согласно некоторым вариантам осуществления, вышеупомянутые параметры регулируются в контексте поддержания других параметров в требуемых диапазонах. В частности, регулировку доли пустот и перепад давления обычно проводят таким образом, чтобы не оказывать значительного отрицательного воздействия на каталитическую активность или срок службы катализатора. В частности, предпочтительные формы катализатора будут обеспечивать требуемые перепады давления, а также обеспечивать требуемые рабочие характеристики и соответствие техническим характеристикам механических свойств. В общем, являются предпочтительными формы катализатора, которые обеспечивают более высокое соотношение поверхности к объему при сохранении требуемых долей пустот. Отношения поверхности к объему увеличивается с уменьшением

эффективного диаметра частиц. Следовательно, желательно иметь как можно меньший эффективный диаметр, при этом соблюдая требования к перепаду давления. Можно применять формы с меньшим эффективным диаметром, но доля пустот должна увеличиваться, чтобы удовлетворять требованиям к перепаду давления. В определенных вариантах осуществления, формы катализатора, которые обеспечивают это, включают, *например*, кольца, пятиугольники, овалы, трубы, трилобусы, трехлепестковые кольца, колеса телеги, монолиты, четырехугольники, четырехугольные кольца, формы с рифлеными краями и подобными. В общем, отношение площади поверхности к объему для частиц катализатора в виде формованного агрегата настоящего изобретения будет в диапазоне от приблизительно $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 10 мм^{-1} , и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно $0,5 \text{ мм}^{-1}$ до приблизительно 5 мм^{-1} и в других вариантах осуществления от приблизительно $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до приблизительно 1 мм^{-1} .

В следующем аспекте также желательно, чтобы применяемые формы катализатора имели прочность на раздавливание, соответствующую рабочим параметрам реакторных систем. В частности, прочность на раздавливание катализатора обычно должна выдерживать как давления, приложенного к данной частице из рабочих условий, например, давления газа на входе, а также вес слоя катализатора.

В общем, желательно, чтобы формованный каталитический материал имел прочность на раздавливание, которая является большей чем приблизительно $0,2 \text{ Н/мм}^2$, и в некоторых вариантах осуществления большей чем приблизительно 2 Н/мм^2 , например, большей чем приблизительно $0,5 \text{ Н/мм}^2$, и предпочтительно большей чем приблизительно 2 Н/мм^2 . В некоторых вариантах осуществления, прочность на раздавливание является большей чем приблизительно $0,25 \text{ Н/мм}^2$, или большей чем приблизительно 1 Н/мм^2 , такой как приблизительно 10 Н/мм^2 . Как будет ясно, прочность на раздавливание можно обычно повысить применением форм катализатора, которые являются более компактными, *например*, имеющими меньшие соотношения поверхности к объему, или которые имеют большую плотность катализатора. Однако принятие данных форм может отрицательно сказаться на производительности. Соответственно, выбирают формы, которые обеспечивают описанные выше прочности на раздавливание в пределах требуемых диапазонов активности, перепадов давления и т.д. На прочность на раздавливание также влияет применение связующего и способы получения (например, экструзия или гранулирование).

Кроме того, в особенно предпочтительных вариантах осуществления, применение каталитических материалов в виде нанопроволок может увеличивать прочность на раздавливание, поскольку они могут сами функционировать как связующие, и, таким образом, придавать большую структурную целостность и прочность на раздавливание частице катализатора.

Другие характеристики формы катализатора, которые могут влиять на характеристики реактора, представляет собой доступность каталитического материала в частице катализатора. Она обычно является функцией отношения поверхности к объему

каталитической части указанной каталитической частицы. Для гомогенно распределенного катализатора, она относится к отношению поверхность/объем всей частицы, в то время как для покрытых катализатором частиц или форм, она будет относиться к отношению поверхность/объем пористости покрытия частицы катализатора. Тогда как данное отношение представляет собой функцию формы частицы катализатора, *например*, сферические частицы будут иметь меньшие отношения поверхность/объем, чем другие формы, на нее также может существенно повлиять пористость частицы катализатора. В частности, высокопористые частицы катализатора имеют большую эффективную диффузионную способность, что позволяет более эффективно применять формованный катализатор в реакторе. Снова, хотя высокопористые частицы катализатора могут обеспечивать большую доступность, они обычно должны делать это при сохранении требуемой прочности при раздавливании и т.д., на что может отрицательно повлиять увеличение пористости. В особенно предпочтительных аспектах частицы катализатора или другие формы будут иметь пористость от примерно 10% до примерно 80% при сохранении требуемой прочности на раздавливание выше приблизительно 0,2 Н/мм². В более предпочтительных аспектах пористость будет составлять от приблизительно 40% до приблизительно 60%.

Например, в некоторых вариантах осуществления каталитические материалы имеет форму экструдата или гранулы. Экструдаты можно получить пропусканием полутвердой композиции, содержащей каталитические материалы, через соответствующее отверстие или формованием или другими подходящими способами. Другие каталитические формы включают катализаторы, нанесенные на или импрегнированные на материал или структуру носителя. В общем, любой материал или структуру носителя можно применять для нанесения активного катализатора. Материал или структура носителя может быть инертной или обладать каталитической активностью в интересующей реакции (*например*, ОСМ). Например, катализаторы можно наносить или пропитывать на монолитный носитель. В некоторых конкретных вариантах осуществления, активный катализатор в действительности наносят на стенки самого реактора, что может служить для минимизации концентрации кислорода на внутренней стенке или для стимулирования теплообмена реакции за счет генерации тепла реакции исключительно на стенке реактора (*например*, кольцевой реактор в данном случае и более высокая объемная скорость). Примерные каталитические формы, пригодные на практике настоящего изобретения, описаны более подробно ниже.

Отношение площади поверхности к объему каталитической формы представляет собой важный параметр в определении максимального потока молекул реагентов и продуктов, входящих или выходящих из каталитической формы. Данный параметр также влияет на температурный градиент по всей форме, поскольку увеличение относительной площади поверхности способствует отводу тепла и минимизирует толщину формы, тем самым ограничивая пиковые температуры в ядре частицы. В некоторых случаях отвод тепла от частицы катализатора нежелателен, так что существует большая разница

температур между частицей катализатора и окружающим газом. В данном случае желательнее меньшее отношение площади поверхности оболочки каталитической формы к объему оболочки каталитической формы, в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до приблизительно 4 мм^{-1} или от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до приблизительно $0,5 \text{ мм}^{-1}$. В конкретном случае ОСМ активных каталитических форм, отношение площади поверхности оболочки каталитической формы к объему оболочки каталитической формы находится в диапазоне от приблизительно $0,5$ до приблизительно 4 мм^{-1} или от приблизительно $0,25 \text{ мм}^{-1}$ до приблизительно 4 мм^{-1} , когда объемные скорости находятся в диапазоне от приблизительно 10000 до приблизительно 200000 ч^{-1} , например, от $20,000 \text{ ч}^{-1}$ до 32000 ч^{-1} . При отношениях, превышающих 4 мм^{-1} , те же каталитические формы могут стать механически хрупкими, и в данном случае может быть предпочтительна подложка с покрытием. При отношениях ниже $0,5$ для реагента доступна только часть катализатора, так как форма становится слишком толстой, и транспортные ограничения могут стать ограничивающим фактором.

В некоторых случаях, особенно желательнее обеспечивать каталитические материалы, в которых материал активного катализатора является по существу гомогенно диспергированным. Как применяют в настоящем изобретении, гомогенно диспергированный обозначает, что по всей данной частице катализатора концентрация активного катализатора не изменяется более чем на 25% , предпочтительно не более чем на 10% . Для особенно предпочтительных материалов это преимущественно достигается за счет применения каталитических нанопроволочных материалов, которые обеспечивают более однородный профиль дисперсии в составах катализатора, например, содержащих разбавители, связующие и т.д.

Для катализаторов, которые являются гетерогенно диспергированными в каталитической форме (*например*, катализаторы, размещенные на поверхности носителя), приведенное выше соотношение может стать совсем небольшим (*например*, от приблизительно $0,1$ до приблизительно $0,5$), поскольку применяемый эффективный катализатор может обеспечиваться предпочтительным концентрированием активного компонента катализатора на поверхности формы (*например*, прикреплен к поверхности носителя).

Плотность формованного каталитического материала может влиять на различные факторы, такие как пористость, эффективная площадь поверхности, перепад давления, прочность на раздавливание и т.д. В различных вариантах осуществления, плотность формованного каталитического материала находится в диапазоне от приблизительно $0,5 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $5,0 \text{ г/см}^3$ или до приблизительно $3,0 \text{ г/см}^3$. *Например*, в некоторых более конкретных вариантах осуществления, плотность находится в диапазоне от приблизительно $1,50 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $3,5 \text{ г/см}^3$, до приблизительно $3,0 \text{ г/см}^3$ или от приблизительно $2,0 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $2,75 \text{ г/см}^3$, *например*, приблизительно $2,5 \text{ г/см}^3$. Вышеупомянутые плотности относятся к плотности каталитического материала, исключая объем, связанный с пористостью и пустым объемом каталитического материала.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, каталитические

материалы будут удовлетворять одному, двум или более их вышеупомянутых параметров. Например, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц и/или форм, что дает объемную долю пустот в слое от 35% до 70%, прочность на раздавливание более чем 1 Н/мм^2 , пористость в диапазоне от 10% до 80% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 10 мм^{-1} . В других вариантах осуществления, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц и/или форм, что дает объемную долю пустот в слое от 45% до 65%, прочность на раздавливание более чем 1 Н/мм^2 , пористость в диапазоне от 40% до 60% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 5 мм^{-1} .

В еще других вариантах осуществления, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц что дает долю свободного объема в слое 40%-60%, прочность на раздавливание более чем $0,2 \text{ Н/мм}^2$, пористость в диапазоне от 10% до 80% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 10 мм^{-1} . В некоторых вариантах осуществления, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц, что дает долю свободного объема в слое 35%-70%, прочность на раздавливание более чем $0,2 \text{ Н/мм}^2$, пористость в диапазоне от 10% до 80% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 10 мм^{-1} . В других вариантах осуществления, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц, что дает долю свободного объема в слое 35%-70%, прочность на раздавливание более чем 1 Н/мм^2 , пористость в диапазоне от 40% до 60% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 10 мм^{-1} . В еще других вариантах осуществления, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) могут иметь один или более размеров частиц, что дает долю свободного объема в слое 35%-70%, прочность на раздавливание более чем $0,2 \text{ Н/мм}^2$, пористость в диапазоне от 10% до 80% и отношение площади поверхности к объему в диапазоне от $0,1 \text{ мм}^{-1}$ до 5 мм^{-1} .

В некоторых из вышеупомянутых вариантов осуществления, где каталитические материалы удовлетворяют одному, двум или более из вышеупомянутых параметров, частицы катализатора (или каталитические материалы, полученные из них, *например*, формованный агрегат) дополнительно имеют, по меньшей мере, один размер в поперечном сечении в диапазоне от 0,25 мм до 50 мм. В других вариантах осуществления, по меньшей мере, один размер в поперечном сечении находится в диапазоне от 4 мм до 28 мм. Любой из вышеупомянутых каталитических материалов может также иметь BET площадь поверхности в диапазоне от приблизительно $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ до приблизительно $50 \text{ м}^2/\text{г}$. BET (Брунауэр/Эммет/Теллер) относится к способу определения площади поверхности, в

котором применяют инертный газ, например, азот, для измерения количества газа, адсорбированного на материале, и его можно применять для определения доступной площади поверхности материалов.

Суммарная площадь поверхности (включая поры) по весу каталитической формы в основном определяется составом (*т.е.*, катализатором, связующим, разбавителем и т.д.) формы. Когда применяют разбавитель с низкой площадью поверхности, большая часть площади поверхности твердого вещества приходится на активный катализатор ОСМ. В определенных вариантах осуществления, площадь поверхности каталитических материалов находится в диапазоне от приблизительно 0,1 м²/г до приблизительно 50 м²/г, в зависимости от разбавления катализатора при применении материала разбавителя с маленькой площадью поверхности.

Одним из преимуществ каталитических материалов, применяющих катализаторы, структурированные как нанопроволоки, заключается в том, что они могут образовывать агрегаты с большим объемом пор, представляющие взаимосвязанные большие поры. Обычно доля объема пор в каталитических материалах, содержащих нанопроволочный катализатор, находится в диапазоне от 20 до 90% (об/об) и в некоторых вариантах осуществления ее можно изменять, регулируя отношение разбавителя (обычно меньшая пористость и меньшая площадь поверхности) к нанопроволочным агрегатам, и в других вариантах осуществления ее можно изменять выбором нанопроволок с подходящим соотношением сторон. Когда в структуре пор в основном преобладают агрегаты нанопроволок, поры размером более 20 нм являются основным источником объема пор в составной форме. Некоторые варианты осуществления включают каталитические формы, которые имеют сильно взаимосвязанные и большие отверстия относительно молекул реагента и продукта, тем самым способствуя диффузии через форму. Данное свойство также можно применять, когда поток реагента проталкивают через композит, как, например, в монолитах с пристеночным течением для удаления сажи из дизельного топлива.

В некоторых примерах, каталитические формы выбирают для нивелирования потенциальных горячих точек, возникающих в результате сильно экзотермических реакций. Например, в некоторых вариантах осуществления теплопроводность формы увеличивается за счет включения в форму материала с высокой теплопроводностью. Примеры материалов, применяемых для повышения теплопроводности, включают, но не ограничиваются, SiC. В других вариантах осуществления скорость тепловыделения на единицу объема формы можно уменьшить, например, разбавлением формы неактивным материалом, таким образом, регулируя площади поверхности катализатора на объем формы и пористость формы. В то же время выбор разбавителя, способствующего теплопередаче через форму, может способствовать снижению градиента температуры через форму. В этой связи любой из разбавителей, описанных в настоящем изобретении, можно применять в каталитической форме с целью стимулирования теплопередачи и уменьшения температурного градиента через форму.

В другом варианте осуществления, теплопередающие свойства каталитической формы контролируют гетерогенной загрузкой активного катализатора по форме. Например, в некоторых вариантах осуществления ОСМ активный катализатор можно наносить на каталитически инертный носитель, получая в результате общую низкую загрузку катализатора для формы и ограниченному градиенту температуры через форму (поскольку в ядре частицы не происходит тепловыделения). Снова, толщина данных слоев покрытия будет зависеть от требуемого отношения катализатора к инертному носителю и/или загрузке катализатора. В других вариантах осуществления может быть желательно увеличить температурный градиент через формы в некоторых местах реактора с упакованным слоем. В данном случае активный катализатор можно предпочтительно загружать в ядро формы с внешней оболочкой, содержащей низкие количества активного катализатора. Данные стратегии более подробно обсуждаются ниже.

В некоторых вариантах осуществления носитель (*например*, оксид алюминия или диоксид циркония) можно применять в виде гранул или экструдата или монолита (*например*, сотовой структуры), и катализаторы можно импрегнировать или наносить на него. В других вариантах осуществления, обеспечивают структуру ядро/оболочка и материал носителя может быть частью ядра или оболочки. Например, ядро оксида алюминия или диоксида циркония можно покрывать оболочкой катализатора. Толщина слоя катализатора, образованного на носителе, зависит от требуемой скорости ОСМ реакции. В некоторых вариантах осуществления, толщина слоя катализатора составляет 1 мкм-1000 мкм, предпочтительно 5 мкм-100 мкм и даже более предпочтительно 5 мкм-50 мкм.

В определенных вариантах осуществления, каталитические материалы обеспечивают в виде формованного агрегата, который содержит образующий подложку каталитический материал, и во многих случаях, один или более дополнительных материалов, включая допирующие добавки, разбавители, связующие, носители или другие отличные каталитические материалы, как описано в другом месте в настоящем изобретении. Данные формованные агрегаты можно получить большим количеством различных способов формообразования, включая, например, способы экструзии, способы литья, способы штамповки, например, способы таблетирования, способы агрегации свободной формы (например, агрегация распылением), погружение, распыление, нанесение в поддоне или другие способы нанесения покрытия или импрегнирования и/или способы агломерации/грануляции. Данные сформированные агрегаты могут иметь размер от мелких частиц, например, меньше чем 1 мм в поперечном сечении, до частиц среднего размера в диапазоне от 1 мм до 2 см в поперечном сечении, например, для типичных гранул или частиц экструдата, до гораздо более крупных форм, в диапазоне от 2 см до 1 или более метров в поперечном сечении, например, для более крупных формованных агрегатов и монолитных форм.

В некоторых вариантах осуществления, разбавители или связующие, применяемые для цели формования формованных агрегатов, содержащих гетерогенный катализатор

(например, ОСМ активный катализатор), выбраны из карбида кремния, оксида магния, оксида кальция, оксида алюминия, алюмосиликатов, карбонатов, сульфатов, оксидов, устойчивых к низкой кислотности, таких как кордиэрит ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) и оксидалюминатов щелочноземельного металла (например, $CaAl_2O_4$, $Ca_3Al_2O_6$). В других вариантах осуществления, разбавители выбраны из одного или более разбавителей, описанных в вышеупомянутом параграфе, озаглавленном “каталитические составы”. Разбавители предпочтительно имеют низкую площадь поверхности и низкую пористость, чтобы свести к минимуму возможное отрицательное взаимодействие между поверхностью разбавителя и промежуточными продуктами реакции.

Дополнительные связующие также можно применять для улучшения механической прочности (в частности, прочности на раздавливание) формованных агрегатов. В некоторых вариантах осуществления данные связующие представляют собой неорганические предшественники или неорганические кластеры, способные образовывать мостики между частицами в агрегате, например, можно применять коллоидные оксидные связующие, такие как коллоидный оксид кремния, оксид алюминия или диоксид циркония. Однако в конкретном случае ОСМ активного катализатора обычно желательна инертность связующего по отношению к промежуточным продуктам реакции. Поскольку было обнаружено, что стандартный коллоидный диоксид кремния и коллоидный оксид алюминия мешают реакции ОСМ, некоторые варианты осуществления включают каталитические материалы, которые не содержат данных типов связующих, и в определенных вариантах осуществления каталитические материалы включают каталитическую нанопроволоку и по существу не содержат связующее (т.е., нанопроволока действует как связующий материал). В некоторых вариантах осуществления, связующее может содержать низкую концентрацию SeO_2 , при условии, что окислительно-восстановительная активность связующего намного меньше, чем общая активность катализатора для ОСМ композитной формы.

Помимо вышеупомянутых компонентов, к смеси, которую будут формовать (например, экструдировать), обычно добавляют дополнительные компоненты и вспомогательные вещества. Можно применять воду и, при необходимости, кислоты или основания. Кроме того, в качестве вспомогательных веществ можно дополнительно применять органические и неорганические вещества, которые способствуют улучшению обработки во время образования каталитической формы и/или дополнительному увеличению механической прочности и/или требуемой пористости экструдированного каталитического материала. Данные вспомогательные вещества могут включать графит, стеариновую кислоту, метилстеарат, силикагель, силоксаны, соединения целлюлозы, крахмал, полиолефины, углеводы (сахара), воски, альгинаты и полиэтиленгликоли (ПЭГ).

Соотношения активного катализатора и связующего, которые будут применять в формованном агрегате, варьируются в зависимости от требуемой конечной формы катализатора, требуемой каталитической активности и/или механической прочности каталитической формы и особенностей катализатора. Что касается экструдатов, реологию

экструдированной пасты можно варьировать для получения требуемого каталитического материала.

В определенных вариантах осуществления, описанные формованные каталитические материалы для ОСМ реакции спроектированы иначе, чем каталитические материалы, применяемые в обычных каталитических реакциях, включающих элементарные стадии адсорбции, поверхностной реакции и десорбции. Не желая ограничиваться теорией, считают, что в определенных вариантах осуществления реакция ОСМ следует механизму Эля-Ридела, где метан активируется на поверхности катализатора путем столкновения с образованием метильных радикалов, которые затем вступают в реакцию в газовой фазе, окружающей поверхность катализатора. При таком механизме объем пор внутри каталитического материала может заполняться высокой концентрацией метильного радикала, что приводит к высокоселективному сочетанию метильного радикала и образованию этана.

Данный механизм приводит к катализатору, который может давать очень высокие скорости оборота и позволяет работать при более высоких часовых объемных скоростях газа по сравнению с другими каталитическими реакциями. Поскольку реакционные сосуды с высоким отношением сторон (отношение длины к диаметру для цилиндрического реактора) являются желательными в промышленном масштабе, высокая линейная скорость газа или приведенная скорость является предпочтительной в некоторых вариантах осуществления ОСМ в промышленном масштабе. Как применяют в настоящем изобретении, и “высокая линейная скорость” и “ОСМ линейная скорость” относятся к линейным скоростям, которые находятся в диапазоне от приблизительно 1 м/с до приблизительно 10 м/с, или в определенных вариантах осуществления от приблизительно 2 м/с до приблизительно 8 м/с и в других вариантах осуществления от приблизительно 2 м/с до приблизительно 4 м/с. Типичные коммерческие реакторные системы, применяемые для других каталитических реакций с аналогичными размерами, работают с более низкой объемной скоростью и гораздо более низкими линейными скоростями, такими как меньше чем примерно 2 м/с или меньше чем примерно 1 м/с. Данные высокие линейные скорости потока приводят к увеличению сопротивления потоку для слоев катализатора с малым размером частиц и низкой долей пустот.

Соответственно, одна из проблем, связанных с ОСМ каталитическим материалом, состоит в том, чтобы минимизировать ограничения на массопередачу внутри реактора (и катализатора), чтобы воспользоваться преимуществами очень быстрой кинетики при соблюдении требований к перепаду давления для практического коммерческого применения. Чтобы минимизировать сопротивление массопередаче, необходимо минимизировать как внешнюю, так и внутреннюю массопередачу. В некоторых вариантах осуществления сопротивление внутренней массопередаче сводится к минимуму за счет поддержания минимального диаметра каталитического материала и размера пор более чем приблизительно 10 нм. В других вариантах осуществления, чтобы минимизировать сопротивление внешней массопередаче, гидродинамику контролируют таким образом,

чтобы осуществлять способ при скорости газа, при которой число Рейнольдса является большим, и поток является турбулентным. Число Рейнольдса увеличивается с увеличением эффективного диаметра частицы или скорости газа. В некоторых вариантах осуществления в настоящем изобретении ОСМ реакцию проводят в таких условиях, что число Рейнольдса (на основе частицы) превышает 100, например, более чем 1000 или более чем 2000.

Чтобы соответствовать как малому эффективному диаметру, чтобы минимизировать сопротивление внутренней массопередаче, так и высокому числу Рейнольдса, некоторые варианты осуществления каталитического материала выбираются так, чтобы иметь форму, которая минимизирует эффективный диаметр, но имеет высокую долю пустот для снижения перепада давления, создаваемого высокой скоростью газа. Таким образом, определенные варианты осуществления описанных каталитических материалов представлены в форме с большим количеством пустот, такой как кольца, пятиугольники, овалы и подобные, причем каждый из которых имеет необязательные рифленые края и сквозные отверстия.

Соответственно, в некоторых вариантах осуществления, каталитические материалы, пригодные в вариантах осуществления настоящего изобретения, получают в виде различных форм и размеров. В этой связи, экструдаты или таблетки являются особенно пригодными в определенных вариантах осуществления. Примеры каталитических материалов включают экструдированные или таблетированные цилиндрические, стержневые, звездообразные или ребристые частицы, трехлепестковые, полые формы, тороидальные или кольцевые частицы, гранулы, трубчатые, сферические, рифленые, сотообразные и неправильные формы, включая любую из вышеупомянутых форм с одним или более отверстиями в них. В различных вариантах осуществления, размер и форму катализатора выбирают так, чтобы удовлетворять требованиям к селективности, активности и перепаду давления для размера конкретного реактора и условий функционирования реактора (например, температуре, давлению, линейной скорости и т.д.). Размер и форма каталитического материала может быть различной, в зависимости от конкретного типа реактора. Размер катализатора обычно выбирают для обеспечения наибольшей возможной площади поверхности (например, наибольший контакт с реагирующими газами) при поддержании приемлемого низкого перепада давления. Следовательно, в небольших реакторах обычно применяют частицы небольшого размера, в то время как в больших реакторах обычно применяют частицы большего размера. В некоторых вариантах осуществления, небольшие экструдаты или таблетки имеют внешний диаметр в диапазоне размеров от 0,5 до 10 мм, предпочтительно от 1 до 50 мм, особенно предпочтительно от 6 до 25 мм. В других вариантах осуществления, среднее отношение длины к внешнему диаметру для небольших каталитических материалов составляет 0,2:1-20:1, предпочтительно 0,7:1-10:1, особенно предпочтительно 1:1-5:1. Примерные варианты осуществления больших каталитических материалов включают экструдаты или таблетки в диапазоне размеров (эффективный

диаметр) 10-50 мм, предпочтительно 10-30 мм, особенно предпочтительно 14-25 мм. В некоторых других вариантах осуществления, среднее отношение длины к внешнему диаметру для больших каталитических материалов составляет 0,1:1-20:1, предпочтительно 0,7:1-10:1, особенно предпочтительно 0,5:1-2:1.

Форму каталитических материалов можно выбрать для увеличения или уменьшения объемной нагрузки активного катализатора, поскольку форма может оказывать значительное влияние на долю пустот между формованными частицами. Например, один вариант осуществления относится к тороидальным частицам, которые имеют большую долю пустот в упаковке слоя из-за добавленной пустоты, вносимой тороидальным отверстием в данной форме по сравнению с плоской цилиндрической формой того же диаметра. В определенных вариантах осуществления форма, обеспечивающая приемлемый перепад давления и площадь поверхности в промышленных масштабах, имеет долю пустот в слое приблизительно 0,6-0,7 и эффективный диаметр 3-12 мм.

Другие каталитические формы, пригодные для реализации различных вариантов осуществления настоящего изобретения, включают полые каталитические формы (которые обычно получают экструзией или литьем, но также могут быть формованы прессованием). Данные варианты осуществления позволяют разделить различные газовые домены пористым и каталитически активным материалом. Одно из воплощений такой конструкции являются полые трубки со стенками из нанопроволочного катализатора с материалом разбавителя. Трубки можно применять для введения реагентов в отдельных потоках. Другое воплощение данной сложной формы может представлять собой монолиты с пристенным потоком, где подаваемые газы и газообразные продукты находятся на отдельных сторонах каталитических стенок.

В некоторых других аспектах, применяют трубчатые или кольцеобразные частицы катализатора. Не желая ограничиваться теорией, считают, что толщина стенки или кольца может оказывать отрицательное влияние на производительность. В частности, считается, что большая толщина стенки или кольца способствует более низким температурам запуска для ОСМ реакций. Иными словами, формы катализатора или частиц в форме кольца или трубки, имеющие более высокое отношение внешнего диаметра к внутреннему диаметру, показывают более низкие температуры запуска для реакций ОСМ.

В особенно предпочтительных аспектах, толщину стенок или колец частиц ОСМ активного катализатора, *например*, частиц, содержащих ОСМ активный катализатор в виде нанопроволоки, как описано в другом месте в настоящем изобретении, выбирают так, чтобы отношение внутреннего диаметра к внешнему диаметру составляло приблизительно 0,3-0,7. Например, в некоторых случаях, толщина стенки частицы катализатора может составлять приблизительно 1-10 мм, причем особенно предпочтительные частицы катализатора имеют толщину приблизительно 6-2 мм, и более предпочтительно приблизительно 4-1,4 мм, причем даже более предпочтительная толщина стенок составляет приблизительно 1,5-1,9 мм для колец или трубок катализатора,

которые имеют внешний диаметр приблизительно 1-50 мм, предпочтительно приблизительно 4-10 мм.

Другие варианты осуществления кольцевых каталитических материалов включают кольца, имеющие внешний диаметр от приблизительно 3 мм до приблизительно 50 мм. Внутренние диаметры в определенных вариантах осуществления находятся в диапазонах от приблизительно 1 мм до приблизительно 25 мм. Внешний диаметр можно выбрать так, чтобы он был больше внутреннего диаметра. Соответственно, различные варианты осуществления каталитического материала для осуществления различных вариантов осуществления настоящего изобретения включают множество ОСМ активных катализаторов, где каталитический материал имеет форму кольца, имеющего внешний диаметр в диапазоне от приблизительно 3 мм до приблизительно 50 мм и внутренний диаметр в диапазоне от приблизительно 1 мм до приблизительно 25 мм, где внешний диаметр является большим, чем внутренний диаметр. В родственных вариантах осуществления, отношение внутреннего к внешнему диаметру колец находится в диапазоне от приблизительно 0,3 до приблизительно 0,9, например, от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,8 или от приблизительно 0,65 до приблизительно 0,75. Отношение сторон колец (длина, деленная на внешний диаметр) варьируется в различных вариантах осуществления. В определенных вариантах осуществления отношение сторон находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 2, 0,5 до приблизительно 2 или от приблизительно 0,6 до приблизительно 1,2.

Для реакций разного масштаба обычно эффективны кольца разного размера. Например, для реакций меньшего масштаба (например, пилотные, небольшие коммерческие и т.д.), кольца обычно будут иметь внешний диаметр в диапазоне от приблизительно 3 мм до приблизительно 15 мм, от приблизительно 4 мм до приблизительно 10 мм или от приблизительно 5 мм до приблизительно 10 мм. В различных вариантах осуществления, внутренний диаметр данных колец будет варьироваться от приблизительно 1 мм до приблизительно 10 мм, например, от приблизительно 2 до приблизительно 7 мм или от приблизительно 2 до приблизительно 5 мм. Например, в некоторых вариантах осуществления кольца имеют внешний диаметр приблизительно 6 мм и внутренний диаметр приблизительно 3 мм.

В более конкретных вариантах осуществления, каталитические материалы в форме колец имеют внешний диаметр в диапазоне от приблизительно 5 мм до приблизительно 10 мм и внутренний диаметр в диапазоне от приблизительно 1 мм до приблизительно 4 мм. В других вариантах осуществления внешний диаметр находится в диапазоне от приблизительно 5 мм до приблизительно 7 мм и внутренний диаметр находится в диапазоне от приблизительно 2 мм до приблизительно 4 мм. В некоторых родственных вариантах осуществления внешний диаметр составляет приблизительно 6 мм, и внутренний диаметр составляет приблизительно 3 мм.

Для крупномасштабных реакций (например, демонстрационный масштаб, коммерческий масштаб и т.д.) могут быть полезны кольца большего размера.

Например, в некоторых вариантах осуществления, кольца имеют внешний диаметр приблизительно 14 мм и внутренний диаметр приблизительно 10 мм.

Другие примерные формы для каталитических материалов, описанных в настоящем изобретении, включают “минилиты.” Минилиты представляют собой небольшие монолитные материалы, содержащие пустой объем. Минилиты можно предоставлять в любом количестве различных форм и размеров. Например, в определенных вариантах осуществления формы минилита варьируются от кубических до цилиндрических и включают их нестандартные формы. Объем пустот в минилитах также может различаться по размеру и форме. Количество пустот в типичном минилите также будет варьироваться от приблизительно 1 до приблизительно 10 на минилит, например, от приблизительно 3 до приблизительно 7 на минилит. В некоторых вариантах осуществления объем пустот является цилиндрическим.

Что касается размера описанных минилитов, различные варианты осуществления относятся к минилитам, имеющим наибольший внешний размер в диапазоне от приблизительно 10 мм до приблизительно 50 мм, например, от приблизительно 15 до 40 мм или от 18 мм до 25 мм. Что касается «наибольшего внешнего размера» для минилита, это значение определяют на основе трубы наименьшего диаметра, в которую поместится минилит. Например, наибольшим внешним размером цилиндрического минилита будет его диаметр, тогда как для кубического минилита данный размер будет диагональю одной из кубических граней.

В определенных вариантах осуществления, минилиты имеют немозаичную форму. Не мозаичные формы являются предпочтительными в определенных вариантах осуществления, поскольку формованные каталитические материалы не могут плотно упаковываться вместе, и между отдельными формованными частями остаются пустоты. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления в способах применяют формованный каталитический материал, содержащий катализатор и связующее или разбавитель, причем каталитический материал имеет:

- a) немозаичную форму;
- c) эффективный диаметр в диапазоне от 1 мм до 20 мм; и
- d) долю пустот более чем 0,3.

В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой ОСМ активный катализатор. В некоторых вариантах осуществления, эффективный диаметр находится в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 50 мм, от приблизительно 15 мм до приблизительно 30 мм или от приблизительно 20 до приблизительно 28 мм.

Долю пустот оптимизируют для обеспечения оптимального перепада давления и контакта активного катализатора с газами, являющимися реагентами. В некоторых вариантах осуществления доля пустот находится в диапазоне от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,8, например, от приблизительно 0,5 до приблизительно 0,7 или от приблизительно 0,6 до приблизительно 0,7. В более конкретных вариантах осуществления, доля пустот находится в диапазоне от приблизительно 0,64 до

приблизительно 0,67 или от 0,54 до приблизительно 0,58.

Плотность также оптимизируют по таким параметрам, как прочность на раздавливание и пористость. Например, в определенных вариантах осуществления формованные каталитические материалы имеют общую плотность в диапазоне от приблизительно $0,5 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $2,0 \text{ г/см}^3$, например, от приблизительно $0,8 \text{ г/см}^3$ до приблизительно $1,5 \text{ г/см}^3$ или от приблизительно $0,9 \text{ г/см}^3$ до $1,2 \text{ г/см}^3$. Как применяют в настоящем изобретении, термин “суммарная плотность” относится к плотности всех формованных каталитических материалов (т.е., включая суммарный объем, занимаемый любым пустым объемом и пористостью). Что касается слоя катализатора (т.е. множества формованных или экструдированных каталитических материалов), «общая плотность» также включает объем пустот между катализаторами (объем пустот между отдельными экструдатами или таблетками и т.д.).

В некоторых вариантах осуществления, каталитические материалы имеют закругленные или скошенные края. Кроме того, поскольку перепад давления через каталитический слой представляет собой важный фактор, который необходимо учитывать, некоторые из формованных каталитических материалов содержат выпуклые поверхности вместо традиционных плоских поверхностей. Выпуклые поверхности позволяют увеличить объем пустот в слое уплотненного катализатора (т.е. формованные каталитические материалы уплотняются не так плотно).

В некоторых из вышеупомянутых вариантов осуществления, немозаичная форма представляет собой пятиугольник. Пятиугольник может быть неправильным или правильным пятиугольником. Размер каталитических материалов в форме пятиугольника обычно выбирают в зависимости от масштаба реакции. В более крупномасштабных реакциях обычно применяют более крупные формованные каталитические материалы. В некоторых вариантах осуществления пятиугольник имеет эффективный диаметр в диапазоне от приблизительно 5 мм до приблизительно 50 мм, например, от приблизительно 10 мм до 30 мм или от 20 до 30 мм. В некоторых более предпочтительных вариантах осуществления эффективный диаметр находится в диапазоне от приблизительно 22 до 26 мм.

В других вариантах осуществления, немозаичная форма представляет собой эллипс. Снова, размер эллипса будут обычно выбирать, исходя из масштаба требуемой реакции. В некоторых вариантах осуществления, эллипс имеет большой диаметр в диапазоне от приблизительно 10 мм до 30 мм и малый диаметр в диапазоне от приблизительно 5 мм до приблизительно 20 мм. В других вариантах осуществления, большой диаметр находится в диапазоне от приблизительно 20 мм до приблизительно 30 мм, и малый диаметр находится в диапазоне от приблизительно 6 мм до приблизительно 18 мм. Например, в некоторых более конкретных вариантах осуществления большой диаметр находится в диапазоне от приблизительно 22 мм до приблизительно 26 мм, и малый диаметр находится в диапазоне от приблизительно 10 мм до приблизительно 14 мм.

В других вариантах осуществления, немозаичная форма представляет собой круг. В некоторых вариантах осуществления, круг имеет диаметр в диапазоне от приблизительно 5 мм до 30 мм или от приблизительно 5 мм до приблизительно 20 мм. В других вариантах осуществления, диаметр находится в диапазоне от приблизительно 20 мм до приблизительно 30 мм или от приблизительно 6 мм до приблизительно 18 мм. Например, в некоторых более конкретных вариантах осуществления диаметр находится в диапазоне от приблизительно 22 мм до приблизительно 26 мм или от приблизительно 10 мм до приблизительно 14 мм.

В различных вариантах осуществления пустое пространство слоя катализатора контролируют включением желобков и/или канавок на краях формованных каталитических материалов. Канавки обычно имеют выпуклую форму (круглую), вырезанную во внешнем крае формованных каталитических материалов. В некоторых вариантах осуществления каталитические материалы содержат один или более рифленых краев. В некоторых других вариантах осуществления одна или более канавка имеет диаметр в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 10 мм, например, приблизительно 6 мм.

В любом из вышеупомянутых вариантов осуществления, ОСМ активный катализатор содержит редкоземельный оксид. В некоторых вариантах осуществления, катализатор представляет собой нанопроволочный катализатор, и в других вариантах осуществления катализатор представляет собой объемный катализатор.

Объем пустот в минилите находится в диапазоне (например, кольцевой или немозаичной форме) от приблизительно 10% до приблизительно 50% или от приблизительно 25% до приблизительно 35% общего объема минилита. Отношение сторон описанных минилитов (длина, деленная на внешний размер) находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 2 или от приблизительно 0,6 до приблизительно 1,2.

В определенных вариантах осуществления, минилиты (например, кольца, пятиугольники, эллипсы) содержат 3 полости пор. В других вариантах осуществления минилиты содержат 4 полости пор. В следующих вариантах осуществления, минилиты содержат 5 полостей пор. В некоторых других вариантах осуществления, минилиты содержат 6 полостей пор. В еще других вариантах осуществления, минилиты содержат 7 полостей пор. В определенных вариантах осуществления, полости пор являются цилиндрическими.

Размер полости пор будет варьироваться и определяться, исходя из наибольшего поперечного размера полости пор. Полости пор в пределах одного минилит могут быть одинаковыми или независимо различными. Размер полости пор будет обычно в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 10 мм, например, от приблизительно 3 до приблизительно 8 мм или от приблизительно 3 до приблизительно 5 мм или приблизительно 5 мм.

В различных других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в

диапазоне от приблизительно 15 мм до приблизительно 17 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 6 мм. В других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 17 мм до приблизительно 19 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 6 мм. В следующих вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 15 мм до приблизительно 17 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 5 мм. В других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 21 мм до приблизительно 23 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 6 мм. В еще других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 17 мм до приблизительно 19 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 5 мм. В еще следующих вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 19 мм до приблизительно 21 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 5 мм. В других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 21 мм до приблизительно 23 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 6 мм. В следующих вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 17 мм до приблизительно 19 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 4 мм. В еще других вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 19 мм до приблизительно 21 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 5 мм. В следующих вариантах осуществления, минилиты имеют внешний размер в диапазоне от приблизительно 21 мм до приблизительно 23 мм и размеры полости пор в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 5 мм.

В различных вариантах осуществления приведенного выше, минилиты содержат 3-9 полостей пор, например, 3 7 полостей пор. Например, в некоторых вариантах осуществления минилиты содержат 3 полости пор. В других вариантах осуществления минилиты содержат 4 полости пор. В следующих вариантах осуществления, минилиты содержат 5 полостей пор. В некоторых других вариантах осуществления, минилиты содержат 6 полостей пор. В еще других вариантах осуществления, минилиты содержат 7 полостей пор. В еще других вариантах осуществления, минилиты содержат 8 полостей пор. В еще других вариантах осуществления, минилиты содержат 9 полостей пор. В некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет форму длинной прямой (т.е., стержня или цилиндра), которая может быть сформирована аналогично другим экструдатам или отлитым формам, формованным или прессованным частицам. В некоторых вариантах осуществления данные каталитические материалы собирают в виде набора параллельных цилиндров для создания площади каналов, аналогичной площади каналов в монолите, с большим отношением сплошной части к пустотам. Уменьшение коэффициента пустотности может быть полезным для увеличения линейной скорости газа

через данные каналы и потенциально обеспечивает лучшее применение объема реактора.

Другие формы, которые имеют гораздо большую длину, чем их другие размеры, также можно применять для получения самособирающихся структур, подобных монолитам. В некоторых вариантах осуществления каталитические материалы в форме прямых невложенных геликоидальных лент, применяют для получения структуры типа монолита с гибридными свойствами между монолитом и пеной (взаимосвязанная пустота и радиальное смещение, но более низкий перепад давления и предпочтительное направление теплового потока).

В вариант некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения, применяют формованные каталитические материалы, имеющие определенную пористость в диапазоне от больших мезопор до небольших макропор. Данные каталитические материалы имеют пористость >10%, >30%, >40%, >50% или даже >60% для диаметров пор более чем 5 нм.

Загрузка активного катализатора в каталитические формы выше находится в диапазоне от 1 до 500 мг на см³ компонента, являющегося носителем, например, 5-100 мг на см³ каталитического материала.

Формованный каталитический материал для осуществления различных вариантов осуществления настоящего изобретения может иметь любую из форм, размеров и других свойств, описанных выше. Конкретные варианты осуществления также представлены ниже. Например, в некоторых вариантах осуществления, каталитический материал имеет эффективный диаметр в диапазоне от 1 мм до 30 мм, например, от приблизительно 15 мм до приблизительно 30 мм.

В других вариантах осуществления, доля пустот каталитического материала находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 0,7 или от приблизительно 0,6 до приблизительно 0,7.

В других вариантах осуществления, каталитический материал имеет плотность в диапазоне от приблизительно 0,8 г/см³ до приблизительно 3,0 г/см³.

Что касается физической формы вышеупомянутого каталитического материала, в некоторых вариантах осуществления каталитические материалы имеет, по меньшей мере, один закругленный или скошенный край, например, все закругленные или скошенные края.

В других вариантах осуществления, немозаичная форма представляет собой пятиугольник, например, правильный пятиугольник. В некоторых вариантах осуществления, пятиугольник имеет эффективный диаметр в диапазоне от приблизительно 10 мм до приблизительно 30 мм, например, от приблизительно 20 до 30 мм или от приблизительно 22 до 26 мм.

В других вариантах осуществления, немозаичная форма представляет собой эллипс. В некоторых из данных вариантов осуществления, эллипс имеет большой диаметр в диапазоне от приблизительно 10 мм до 30 мм и малый диаметр в диапазоне от приблизительно 5 мм до приблизительно 20 мм. В других вариантах осуществления,

большой диаметр находится в диапазоне от приблизительно 20 мм до приблизительно 30 мм, и малый диаметр находится в диапазоне от приблизительно 6 мм до приблизительно 18 мм. В еще других вариантах осуществления, большой диаметр находится в диапазоне от приблизительно 22 мм до приблизительно 26 мм, и малый диаметр находится в диапазоне от приблизительно 10 мм до приблизительно 14 мм.

В некоторых конкретных варианты осуществления, каталитические материалы дополнительно содержит один или более рифленых краев. Например, в некоторых вариантах осуществления один или более канавок имеют диаметр в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 10 мм, например, приблизительно 6 мм. В некоторых из данных вариантов осуществления, каталитический материал представляет собой минилит (например, пятиугольник, кольцо, эллипс и подобные) с одной или более канавками.

В других вариантах осуществления, каталитический материал дополнительно содержит полости пор. Например, в некоторых вариантах осуществления полости пор являются круглыми и имеют диаметр в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 10 мм. В других вариантах осуществления вышеупомянутого каталитического материала, катализатор содержит редкоземельный оксид. В некоторых отличных вариантах осуществления, катализатор представляет собой наноструктурированный катализатор, например, нанопроволочный катализатор.

В других вариантах осуществления применяют формованный каталитический материал, содержащий множество неструктурированных катализаторов (например, нанопроволок), таблетированных или экструдированных до определенной формы, причем каталитический материал имеет плотность в диапазоне от приблизительно 2,0 г/мл до приблизительно 5,0 г/мл, пористость в диапазоне от приблизительно 0,7 до приблизительно 0,2 и площадь поверхности в диапазоне от приблизительно 30 м²/г до приблизительно 0,2 м²/г. В некоторых вариантах осуществления, формованный каталитический материал дополнительно имеет прочность на раздавливание в диапазоне от приблизительно 3Н/мм до приблизительно 30 Н/мм. В других вариантах осуществления, формованный каталитический материал представляет собой экструдат. В еще отличных вариантах осуществления, формованный каталитический материал представляет собой таблетированный каталитический материал.

В еще других вариантах осуществления применяют формованный каталитический материал, содержащий ОСМ активный катализатор, где каталитический материал имеет немозаичную форму, включающую множество сквозных отверстий. В некоторых из данных вариантов осуществления, ОСМ активный катализатор представляет собой наноструктурированный катализатор, такой как нанопроволока.

В других вариантах осуществления, экзотерму реакции ОСМ можно, по меньшей мере, частично контролировать смешением активного каталитического материала с каталитически инертным материалом и формованием (например, прессованием или экструзией) смеси до требуемой формы, например, формованных гранул или экструдатов,

как обсуждалось выше. В некоторых вариантах осуществления данные смешанные частицы можно затем загружать в реактор с уплотненным слоем. Образованные агрегаты содержат от приблизительно 30% до 70% объем пор и от приблизительно 1% (или ниже) до 99% активного катализатора (по весу). В некоторых вариантах осуществления, формованные агрегаты содержат приблизительно 5-95% активного катализатора, приблизительно 5-90% активного катализатора, приблизительно 5-75% активного катализатора или приблизительно 5-50% активного катализатора. Подходящие инертные материалы в данных вариантах осуществления включают, но не ограничиваются, материалы, описанные в настоящем изобретении выше. В некоторых конкретных вариантах осуществления инертные материалы выбраны из SiC и кордиэрита.

Помимо снижения вероятности возникновения горячих точек внутри каталитического реактора, еще одним преимуществом применения структурированной керамики с большим объемом пор в качестве каталитического носителя является пониженное гидравлическое сопротивление при той же часовой объемной скорости газа по сравнению с упакованным слоем, содержащим такое же количество катализатора.

Катализаторы в виде нанопроволоки особенно хорошо подходят для включения в формованные агрегаты, такие как гранулы или экструдаты, или нанесения на структурированные носители, например, структурированные носители при толщине в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 100 микрон. Агрегаты в виде нанопроволоки, образующие структуру сетчатого типа, могут иметь хорошую адгезию к шероховатым поверхностям. Соответственно, различные варианты осуществления вышеупомянутых формованных каталитических материалов включают нанопроволочный катализатор, как описано в настоящем изобретении и включено с помощью ссылки.

Сетчатая структура также может обеспечить улучшенную когезию в композитной керамике, улучшая механические свойства гранул или экструдатов, содержащих частицы катализатора в форме нанопроволоки.

Альтернативно, подходы с данной нанопроволокой на носителе или в грануле можно применять для других реакций, помимо ОСМ, таких как реакции ОDH, сухого риформинга метана, Фишера-Тропша и все другие каталитические реакции.

В еще других вариантах осуществления, каталитический материал содержит один или более различных катализаторов. Катализаторы могут представлять собой нанопроволочный катализатор, как описано в настоящем изобретении, и отличный катализатор, например, объемный катализатор. Также предполагаются смеси двух или более нанопроволочных катализаторов. Каталитический материал может содержать катализатор, например, нанопроволочный катализатор, обладающий хорошей ОСМ активностью и катализатор, обладающий хорошей активностью в реакции ОDH. Любой один или оба из данных катализаторов могут представлять собой нанопроволоку, как описано в настоящем изобретении.

Также обеспечивают слои катализатора, содержащие множество любых из вышеупомянутых формованных каталитических материалов. В некоторых вариантах

осуществления, данные слои катализатора имеют отношение сторон в диапазоне от приблизительно 0,3 до приблизительно 1,0 и перепад давления в диапазоне от приблизительно 0,05 бар/м до приблизительно 0,50 бар/м для объемной скорости подачи газа 15000-30000 ч⁻¹ при STP. В некоторых вариантах осуществления, слой катализатора имеет отношение сторон в диапазоне от приблизительно 0,3 до приблизительно 0,75 и перепад давления в диапазоне от приблизительно 0,05 бар/м до приблизительно 0,50 бар/м для объемной скорости подачи газа 15000-45000 ч⁻¹ при STP.

Прочность на раздавливание представляет собой важное физическое свойство катализаторов для коммерческих применений. В общем, прочность на раздавливание описанных в настоящем изобретении катализаторов и полученных из них каталитических материалов будет изменяться от приблизительно 1 Н/мм до приблизительно 30 Н/мм или более, как определено ASTM D4179 для 6 мм цилиндров, полученных при давлении 1 тонна, применяя ручной гидравлический пресс-гранулятор. В других вариантах осуществления, прочность на раздавливание описанных в настоящем изобретении катализаторов и полученных из них каталитических материалов будет изменяться от приблизительно 1 Н/мм до приблизительно 50 Н/мм, как определено ASTM D4179 для 13 мм таблеток, полученных при давлении в диапазоне от приблизительно 2 тонн до приблизительно 10 тонн, применяя ручной гидравлический пресс-гранулятор. В других вариантах осуществления, прочность на раздавливание описанных в настоящем изобретении катализаторов и полученных из них каталитических материалов превышает 30 Н/мм для 2 мм экструдатов.

4. Получение

Катализаторы и каталитические материалы можно получить согласно любому количеству способов. Примерные способы получения катализаторов на основе нанопроволоки представлены в заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/479767 (публикация США № 2013/0023709); 13/689611 (публикация США № 2013/0165728); 13/689514 (публикация США № 2013/0158322); 13/901319 (публикация США № 2014/0121433); 14/212435 (публикация США № 2014/0274671); 14/701963 (публикация США № 2015/0314267) и РСТ патент № WO 2014/143880, которые включены в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте. Вкратце, некоторые варианты осуществления нанопроволочных катализаторов можно получить, применяя бактериофаговую матрицу. Сначала получают раствор фага, к которому добавляют предшественник соли металла, содержащий ионы металлов. После этого добавляется предшественник аниона. В соответствующих условиях (например, рН, молярное соотношение фага и соли металла, молярное соотношение ионов металла и анионов, скорость добавления и т.д.) ионы металлов и анионы связываются с фагом, образуют ядра и превращаются в нанопроволоку. После прокаливания нанопроволоки необязательно прокаливают с образованием оксида металла. Необязательный шаг допирования включает присадку в нанопроволоки. Также можно применять матрицу, отличную от фага.

Также можно применять нематричные способы для получения нанопроволочных катализаторов. Например, можно применять гидротермальные или золь-гель способы, описанные в вышеупомянутых одновременно рассматриваемых заявках. Также можно применять другие способы, такие как описанные в публикации США № 2013/0270180, полное содержание которой включено в настоящее изобретение с помощью ссылки. Например, сначала получают и фильтруют суспензию изопропоксида металла в этаноле. Затем влажный осадок обрабатывают водным гидроксидом при температурах приблизительно 230°C в течение 24 часов, в результате чего получают нанопроволоки.

Каталитические материалы можно получить после получения отдельных компонентов (*m.e.*, катализатора, разбавителя, связующего, носителя и т.д.) смешением отдельных компонентов в их сухой форме, *например*, смешение порошков и, необязательно, измельчение, такое как шаровая мельница, помол, гранулирование или другие подобные способы уменьшения размера можно применять для уменьшения размера частиц и/или улучшения перемешивания. Каждый компонент можно добавлять вместе или один за другим для получения слоистых частиц. Отдельные компоненты можно смешивать перед прокаливанием, после прокаливании или смешением уже прокаленных компонентов с непрокаленными компонентами. Каталитические материалы также можно получить смешением отдельных компонентов в их сухой форме и необязательно их прессованием в «прессованные гранулы» или экструдат с последующим прокаливанием при температуре выше 400°C.

В других примерах, каталитические материалы получают смешением отдельных компонентов с одним или несколькими растворителями до суспензии или взвеси, и необязательное перемешивание и/или измельчение можно применять для достижения максимальной однородности и уменьшения размера частиц. Примеры суспензионных растворителей, пригодных в данном контексте, включают, но не ограничиваются: воду, спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, кетоны, сложные эфиры, амиды, альдегиды, амины, алканы, алкены, алкины, ароматические соединения и т.д. В других вариантах осуществления, отдельные компоненты осаждают на носителе, таком как оксид алюминия и диоксид циркония, или смешивают отдельные компоненты, применяя гранулятор с псевдооживленным слоем. Также можно применять комбинации любых из вышеперечисленных способов.

Другие способы получения каталитических материалов включают применение влажного остатка на фильтре, выделенного способом, описанным в заявке США № 13/757036 (публикация США № 2013/0253248), где заявка включена в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте для всех целей. Например, влажный остаток на фильтре (*m.e.*, все еще содержащий некоторое количество растворителя и/или промывочного раствора) можно подвергать экструзии, получая непосредственно экструдаты. Необязательное связующее можно включать во влажный осадок перед экструдированием. Кроме того, влажный осадок можно также необязательно промывать раствором, содержащим присадку, или к влажному осадку можно добавлять

твердую присадку, и полученный в результате влажный осадок можно экструдировать для получения допированных каталитических материалов. Содержание растворителя во влажном осадке можно контролировать, чтобы контролировать реологию влажного осадка для получения требуемых свойств экструдата.

В некоторых вариантах осуществления, способы получения экструдированных каталитических материалов включают получение раствора (растворов), содержащих требуемые допирующие добавки (например, в виде растворимой соли, такой как нитрат или карбонат). Затем данный раствор объединяют с композицией, содержащей материал основного катализатора или его предшественник. Например, в некоторых вариантах осуществления раствор присадки смешивают с гидроксидом металла. Затем данную смесь сушат в печи до содержания влаги примерно 1-20% (например, приблизительно 2%), и высушенный состав измельчают и пропускают через сито (например, 1,0 мм). Необязательные связующие, разбавители, смазывающие агенты, пептизаторы и/или экструдированные агенты и деионизированную воду добавляются для достижения требуемого содержания воды (например, 10-40%). Затем данную пасту экструдировать до требуемой формы, сушат для удаления воды и затем прокаливают.

В некоторых вариантах осуществления для получения прессованных катализаторов (например, таблеток и других форм), материал основного катализатора и необязательные связующие, разбавители, смазывающие агенты, пептизаторы и/или экструдированные агенты смешивают и прессуют до требуемой формы, применяя таблеточный пресс (например, Spесас® гидравлический пресс для гранул) или другой аналогичный инструмент. Давление, прикладываемое в процессе таблетирования, обычно находится в диапазоне от приблизительно 1 тонны до приблизительно 20 тонн, например, от приблизительно 2 тонн до приблизительно 10 тонн. Допирующие добавки можно включать в предварительно формованную композицию (перед таблетированием) или включать многими другими способами.

Как отмечалось выше, для способа экструзии или таблетирования можно применять различные технологические добавки. Например, в некоторых вариантах осуществления способ получения прессованных каталитических материалов включает получение композиции, содержащей материал основного катализатора (который может быть необязательно допирован до, после или во время таблетирования) и агент для обработки («предварительно формованная композиция»). В некоторых вариантах осуществления технологическая добавка представляет собой органическую кислоту, воду или полимер на основе углеводов, такой как полимер, содержащий метилцеллюлозу. Также можно применять комбинации данных технологических добавок. В различных вариантах осуществления, органическая кислота представляет собой уксусную кислоту. В других вариантах осуществления, полимер на основе углевода представляет собой метилцеллюлозу и/или гидроксипропилметилцеллюлозу. Концентрация технологической добавки может варьироваться от приблизительно 0% до приблизительно 10%. Например, в некоторых вариантах осуществления технологическая добавка присутствует в

предварительно формованной композиции при концентрации в диапазоне от приблизительно 0% до приблизительно 5%, например, приблизительно 5%. В некоторых более конкретных вариантах осуществления, технологическая добавка представляет собой карбоновую кислоту, такую как лимонная кислота, уксусная кислота, янтарная кислота или стеариновая кислота, которая присутствует в концентрации при приблизительно 5% по весу предварительно формованной композиции. В других вариантах осуществления, технологическая добавка включает и лимонную кислоту и метилцеллюлозу и/или гидроксипропилметилцеллюлозу.

В некоторых других вариантах осуществления, способ таблетирования включает применение смазывающего агента в предварительно формованной композиции. Когда он присутствует, смазывающий агент может присутствовать в количестве в диапазоне от приблизительно 1% до приблизительно 5%, например, от приблизительно 1% до приблизительно 3%. В некоторых вариантах осуществления, смазывающий агент представляет собой молекулу на основе стеарата или полимер. Примеры молекул на основе стеарата включают, но не ограничиваются: стеарат магния, стеарат кальция, стеарат стронция, метилстеарат, стеариновую кислоту и Acrawax®. В некоторых отличных вариантах осуществления, полимер представляет собой полиэтиленгликоль, имеющий молекулярный вес приблизительно 2000 или приблизительно 20000, поливиниловый спирт, имеющий молекулярный вес приблизительно 23000 или приблизительно 146000 или, карбоксиметилцеллюлозу.

Распределение размера частиц основного материала катализатора и/или предварительно формованной композиции может оказывать влияние на конечные свойства, такие как прочность на раздавливание и плотность, таблетированных катализаторов. В общем, более мелкие частицы (например, полученные измельчением) приводят к тому, что каталитические материалы имеют более высокую плотность и прочность на раздавливание по сравнению с более крупными частицами (такими, как частицы, полученные осциллирующим гранулированием).

Распределение размеров частиц можно контролировать, применяя специальные операции по уменьшению размера и/или сортировку порошков, применяя механическое разделение. Операции измельчения включают дробилки (щековые дробилки, гирационные дробилки, дробильные валки), измельчители (молотковые мельницы, импакторы, прокатно-компрессионные мельницы, истирающие мельницы, галтовочные мельницы), ультратонкие измельчители (молотковые мельницы с сортировкой, мельницы с гидравлической энергией, мельницы с мешалкой), и режущие машины (ножорезы, машины для нарезания в форме кубиков, продольно-резательные станки). Тип операции измельчения зависит от требуемого размера частиц. Частицы можно отделить и сортировать, применяя ситчатые тарелки.

В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, 50% частиц в указанной порошковой композиции для получения таблетированного или экструдированного каталитического материала находятся в пределах 20%, 10%, 5%, 2% или даже 1%

отклонения от среднего размера частиц в композиции. В других вариантах осуществления, по меньшей мере, 80% частиц в указанной порошковой композиции для получения таблетированного или экструдированного каталитического материала находятся в пределах 20%, 10%, 5%, 2% или даже 1% отклонения от среднего размера частиц в композиции. В еще некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, 90% частиц в указанной порошковой композиции для получения таблетированного или экструдированного каталитического материала находятся в пределах 20%, 10%, 5%, 2% или даже 1% отклонения от среднего размера частиц в композиции. В еще других вариантах осуществления, по меньшей мере, 95% частиц в порошковой композиции для получения таблетированного или экструдированного каталитического материала находятся в пределах 20%, 10%, 5%, 2% или даже 1% отклонения среднего размера частиц в композиции, например, в некоторых случаях, по меньшей мере, 99% частиц находятся в пределах 20%, 10%, 5%, 2% или даже 1% отклонения среднего размера частиц в композиции.

В дополнение к распределению по размерам, в некоторых аспектах порошковые композиции, применяемые в получении формованных катализаторов, описанных в настоящем изобретении, обычно будут иметь средний диаметр частиц от приблизительно 1 мкм до приблизительно 1000 мкм или в средний диаметр частиц до приблизительно 500 мкм. Следует понимать, что средний диаметр относится к среднему размеру в поперечном сечении частиц, но не требует частицы, которая обязательно является сферической или по существу сферической.

Каталитические материалы могут необязательно содержать присадку. В этой связи, присадку (присадки) можно добавлять при получении отдельных компонентов, после получения отдельных компонентов, но перед их сушкой, после стадии сушки, но перед прокаливанием или после прокаливания. Допирующие добавки также можно импрегнировать или приклеивать на формованные агрегаты или в виде слоев, наносимых на носители для формованных агрегатов, перед добавлением одного или нескольких отличных материалов, например, каталитических материалов, разбавителей, связующих, других допирующих добавок и т.д. Если применяют более одной присадки, каждую присадку можно добавлять вместе, чтобы способствовать однородному допированию, или одну за другой, чтобы получить слои допирующих добавок.

Присадку (присадки) можно также добавлять в виде сухих компонентов, и необязательно шаровую мельницу может применять для улучшения перемешивания. В других вариантах осуществления присадка (присадки) добавляют в виде жидкости (например, раствора, суспензии, взвеси и т.д.) к сухим отдельным компонентам катализатора или к смешанному каталитическому материалу. Количество жидкости можно необязательно регулировать для оптимального смачивания катализатора, что может привести к оптимальному покрытию частиц катализатора присадкой. Смешение, измельчение и/или помол также можно применять для максимального допирующего покрытия и равномерного распределения. Альтернативно, присадку (присадки) добавляют

в виде жидкости (например, раствора, суспензии, взвеси и т.д.) к суспензии или взвеси катализатора в растворителе. Смешение и/или помол можно применять для максимального допирующего покрытия и равномерного распределения. Включение допирующих добавок также можно осуществлять, применяя любой из способов, описанных в другом месте в настоящем изобретении.

В некоторых вариантах осуществления допирующие добавки вводят в основные материалы катализаторов контактом основного материала катализатора с раствором нитратной соли металла (например, нитрата щелочноземельного металла, такого как нитрат стронция). В других вариантах осуществления, допирующие добавки вводят, применяя карбонатную, сульфатную, фосфатную или галогенидную соль присадки. Например, получают смесь, содержащую основной материал катализатора и карбонатную, сульфатную, фосфатную или галогенидную соль присадки, и прокаливают смесь при температурах ниже приблизительно 400°C или даже ниже 350°C.

Каталитические материалы могут необязательно содержать носитель, такой как оксид алюминия или диоксид циркония. В связи с этим, каталитический материал можно получать *in-situ* при прокаливании предшественника каталитического активного материала. Носитель можно пропитать раствором, содержащим предшественник активного материала, чтобы пропитать носитель предшественником. Это можно сделать в растворителе, таком как вода, метанол, этанол, ацетон или других растворителях, которые могут растворить предшественник. Предшественник может быть в форме соли металла, которая содержит катион металла и неорганический или органический анион (например, нитрат, хлорид, хромат, дихромат, перманганат, сульфат, ацетат, цитрат, цианид, фторид, нитрит, оксид, фосфат, метоксиды, фосфонаты, соли гидразиния, ураты, соли диазония, оксалаты, тартраты, соли иминия и салицилат троламина). В некоторых вариантах осуществления катализатор можно получить импрегнированием нескольких видов предшественников активного материала в носитель. Альтернативно, в некоторых вариантах осуществления активные каталитические компоненты можно наносить в виде суспензии или высушены распылением.

В некоторых вариантах осуществления, носитель можно сушить или активировать перед импрегнированием предшественником активного материала. После импрегнирования, импрегнированный носитель можно прокаливать, получая каталитический материал, содержащий ОСМ активный катализатор. В некоторых других вариантах осуществления, носитель можно необязательно импрегнировать предшественниками активных материалов с последующим вымачиванием в растворе предшественника активного материала для увеличения загрузки активных компонентов в каталитический материал.

Некоторые варианты осуществления каталитических материалов, описанных в настоящем изобретении, имеют уменьшенную усадку по сравнению с другими каталитическими материалами. Способы получения некоторых вариантов осуществления данных каталитических материалов включают:

- i) обеспечение первого наноструктурированного ОСМ активного катализатора,

имеющего ВЕТ площадь поверхности более чем $5 \text{ м}^2/\text{г}$;

ii) спекание второго наноструктурированного ОСМ активного катализатора при температуре выше 1000°C , получая третий СМ активный катализатор, имеющий ВЕТ площадь поверхности меньше чем $2 \text{ м}^2/\text{г}$;

iii) смешение первого и третьего ОСМ активных катализаторов; и

iv) формование смеси, получая формованный каталитический материал.

В некоторых вариантах осуществления второй наноструктурированный ОСМ активный катализатор представляет собой такой же, как первый наноструктурированный ОСМ активный катализатор. В других вариантах осуществления, второй наноструктурированный ОСМ активный катализатор является отличным от первого наноструктурированного ОСМ активного катализатора. Различия включают, но не ограничиваются, различный состав и различную площадь поверхности.

В некоторых вариантах осуществления, способ дополнительно включает воздействие на третий ОСМ активный катализатор атмосферы, содержащей диоксид углерода и необязательный инертный газ, такой как азот, при температуре выше 500°C , например, приблизительно 650°C , перед смешением первого и второго ОСМ активных катализаторов.

Формованный каталитический материал, полученный согласно способу выше, обладает пониженной усадкой по сравнению с другими каталитическими материалами, например, в некоторых вариантах осуществления формованный каталитический материал имеет потерю объема меньше чем 20%, или меньше чем 10% при нагревании при 900°C в воздухе в течение 100 часов.

В других вариантах осуществления способа выше, первый ОСМ активный катализатор имеет ВЕТ площадь поверхности более чем $10 \text{ м}^2/\text{г}$. В отличных вариантах осуществления, второй ОСМ активный катализатор имеет ВЕТ площадь поверхности меньше чем $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

В еще других вариантах осуществления, первый ОСМ активный катализатор представляет собой нанопроволоку. В отличных вариантах осуществления, третий ОСМ активный катализатор представляет собой наноструктурированный катализатор, например, нанопроволоку. В отличных вариантах осуществления, третий ОСМ активный катализатор является объемным (т.е., ненаструктурированным катализатором).

В определенных вариантах осуществления, первый ОСМ активный катализатор смешивают с третьим ОСМ активным катализатором, так чтобы проценты по весу первого ОСМ активного катализатора в смеси находился в диапазоне 75%-99%.

В отличных вариантах осуществления, первый и второй ОСМ активные катализаторы имеют одинаковый элементный состав. В других вариантах осуществления, первый и второй ОСМ активные катализаторы имеют различный элементный состав.

Вышеупомянутый способ можно применять для получения каталитических материалов в различных формах. В некоторых вариантах осуществления, формованный каталитический материал представляет собой экструдат. В других вариантах

осуществления, формованный каталитический материал представляет собой таблетированный каталитический материал.

В других вариантах осуществления, способы получения каталитических материалов включают: (a) получение смеси, содержащей основной материал наноструктурированного катализатора и соль присадки, где соль включает, по меньшей мере, 95% вес/вес карбонатной соли присадки; и (b) прокаливание смеси выше приблизительно 300°C, и (c) формование полученного катализатора таблетированием или экструзией.

Другие способы получения формованного каталитического материала для применения в вариантах осуществления настоящего изобретения включают:

a) получение наноструктурированного каталитического основного материала: (i) смешением наноструктурированного катализатора с присадкой; (ii) сушкой допированного наноструктурированного катализатора (i); (iii) измельчением высушенного наноструктурированного катализатора (ii); и (iv) прокаливанием измельченного наноструктурированного катализатора (iii) при температурах в диапазоне от приблизительно 600°C до приблизительно 1200°C, получая наноструктурированный каталитический основной материал;

b) экструдирование или таблетирование смеси (a), получая формованный каталитический материал; и

c) прокаливание формованного каталитического материала при температурах в диапазоне от приблизительно 600°C до приблизительно 1200°C, например, от приблизительно 800°C до приблизительно 1200°C.

В способах, описанных в настоящем изобретении, необязательная стадия прокаливания может сопровождаться необязательной стадией сушки при $T < 200^\circ\text{C}$ (обычно 60-120°C) в обычном сушильном шкафу или в вакуумной печи. Прокаливание можно осуществлять на отдельных компонентах каталитического материала или на смешанном каталитическом материале. В некоторых вариантах осуществления прокаливание проводят в сушильном шкафу/печи при температуре выше минимальной температуры, при которой, по меньшей мере, один из компонентов разлагается или претерпевает фазовое превращение, и его можно проводить в инертной атмосфере (например, N₂, Ar, He, и т. д.), окислительной (воздух, O₂ и т. д.) или восстановительной (H₂, H₂/N₂, H₂/Ar и т. д.). Атмосфера может быть статической атмосферой или потоком газа и может выполняться при атмосферном давлении, при $p < 1$ бар изб, в вакууме или при $p > 1$ бар изб. Обработку под высоким давлением (при любой температуре) можно также применять для запуска фазового превращения, включая из аморфного состояния в кристаллическое. Прокаливание можно также проводить с помощью микроволнового нагрева.

Прокаливание обычно проводят в любой комбинации стадий, включая увеличение, выдержка и снижение. Например, увеличение до 500°C, выдержка при 500°C в течение 5 ч, снижение до комнатной температуры. Другой пример включает повышение до 100°C,

выдержку при 100°C в течение 2 ч, повышение до 300°C, выдержку при 300°C в течение 4 ч, повышение до 550°C, выдержку при 550°C в течение 4 ч, снижение до комнатной температуры. Условия прокаливания (давление, тип атмосферы и т.д.) можно изменять в процессе прокаливания. В некоторых вариантах осуществления, прокаливание проводят перед получением смешанного каталитического материала (*т.е.*, прокаливают отдельные компоненты), после получения смешанного каталитического материала, но перед допированием, после допирования отдельных компонентов или смешанного каталитического материала. Прокаливание можно также осуществлять несколько раз, *например*, после получения катализатора, после получения агрегатов и/или после допирования, а также любого или всех индивидуальных компонентов, которые добавляют к формованному агрегату, *например*, допирующих добавок, катализаторов, разбавителей, носителей и т.д.

Размер частиц отдельных компонентов в каталитическом материале могут также изменять каталитическую активность, и другие его свойства. Соответственно, в одном варианте осуществления, катализатор измельчают до целевого среднего размера частиц, и его можно необязательно просеивать для отбора конкретного диапазона размера частиц. В некоторых аспектах, порошок катализатора дополнительно обрабатывают до экструдатов или гранул, и экструдаты или гранулы необязательно измельчают и/или просеивают, получая требуемое распределение размера частиц.

В некоторых случаях, можно применять жертвенное связующее (также называемой в настоящем изобретении пороген). Жертвенное связующее можно применять для создания уникальной микропористости в формованных агрегатах (*например*, гранулах или экструдатах). После удаления жертвенного связующего, структурную целостность катализатора подтверждают специальными связующими свойствами катализатора (*например*, нанопроволок). *Например*, в некоторых вариантах осуществления каталитический материал можно получить со связующим, и затем связующее удаляют любым рядом способов (*например*, сжиганием, прокаливанием, кислотной эрозией и т.д.). Данный способ обеспечивает дизайн и получение каталитических материалов, имеющих уникальную микропористость (*т.е.*, микропористость представляет собой функцию размера и т.д., жертвенного связующего). Способность получить различные формы агрегатов (*например*, гранулы) катализаторов, такие как нанопроволоки, без применения связующего является не только пригодным для получения каталитических материалов из нанопроволокон, но также позволяет применять нанопроволоки в качестве материалов носителя (или и каталитического материала и материала носителя). Жертвенное связующие и способы, пригодные в данной связи, включают жертвенные целлюлозные волокна или другие органические полимеры, которые легко удалять прокаливанием. В некоторых вариантах осуществления, жертвенное связующие добавляют для повышения макропористости (поры с диаметром больше чем 20 нм) каталитических материалов. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления каталитические материалы содержат поры более чем 20 нм в диаметре, более чем 50 нм в диаметре, более чем 75 нм в

диаметре, более чем 100 нм в диаметре или более чем 150 нм в диаметре.

Способы, описанные в настоящем изобретении для получения различных каталитических форм могут необязательно включать применение технологических добавок, таких как смазывающие агенты, связующие, пептизаторы и/или добавки для экструзии.

Каталитические формы в виде формованных агрегатов можно получить, например, замесом или измельчением на бегунах исходных соединений со связующим, например, любых из связующих, описанных в настоящем изобретении, формованием (например, экструзией, литьем, формованием и подобными) и последующим прокаливанием. Связующее можно предварительно обработать перед экструзией. Это предпочтительно осуществляется посредством кислоты, например, муравьиной кислоты или азотной кислоты. Другие вспомогательные вещества, например, порообразователи, такие как карбоксиметилцеллюлоза, картофельный крахмал или стеариновая кислота, можно дополнительно добавлять до или во время экструзии.

Обычно, роль пептизирующего агента состоит в том, чтобы обеспечить образование стабильного коллоидного раствора/суспензии за счет зарядки поверхности частиц, обеспечивая тем самым силу отталкивания. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления пептизирующий агент включен в суспензию/раствор катализатора (например, нанопроволок) и/или присадки для образования более однородной пасты или пасты с требуемой реологией для получения экструдированного каталитического материала. Пептизирующий агент, применяемый для получения каталитических материалов, также может влиять на прочность конечного материала (например, большие прочности на раздавливание). Примеры пептизаторов включают соли, такие как хлорид натрия и подобные, и кислоты, такие как азотная кислота, уксусная кислота, лимонная кислота, хлористоводородная кислота и подобные.

Другие способы получения каталитических форм включают сушку композитного влажного «осадка», полученного фильтрацией или центрифугированием, перед дроблением данного сухого осадка на куски размером в миллиметр, например, помолом, измельчением или подобными. Композитный влажный осадок обычно содержит активный катализатор и связующее и/или разбавители/материал-носитель. Литье пасты, содержащей катализатор, можно применять для создания сложных форм перед сушкой и прокаливанием. Каталитические материалы также можно выделять и/или допировать в соответствии со способами, описанными в одновременно рассматриваемой заявке США № 13/757036 (публикация США № 2013/02532), где заявка включена в настоящее изобретение с помощью ссылок во всей своей полноте для всех целей.

В другом варианте осуществления, формованные агрегаты получают последовательным добавлением компонентов конечной каталитической формы. В данном случае в первую очередь проводят формование или гранулирование разбавителя или компонента, являющегося носителем, с неактивными связующими, при необходимости. Затем неактивную форму прокаливают при повышенной температуре, чтобы получить

механически прочное изделие. Затем активный катализатор контактирует с формой. В некоторых вариантах осуществления, растворимые солевые предшественники катализатора применяют на данной стадии с носителем с высокой площадью поверхности (или разбавителем или носителем), чтобы способствовать образованию диспергированного катализатора на носителе.

В вариантах осуществления, где катализатор представляет собой нанопроволоку, катализатор обычно получают отдельно контролируемым осаждением или кристаллизацией, и в некоторых дополнительных вариантах осуществления носитель не должен иметь большую площадь поверхности. Однако если должно быть получено однородное распределение твердого вещества катализатора, необходимы большие поры внутри формы, чтобы обеспечить диффузию твердого вещества в форму нанопроволоки в форму. В данном случае желательны поры порядка нескольких микрон (например, приблизительно 1-10 или 1-100 микрон). Дисперсные суспензии нанопроволок в жидкости, которая легко смачивает разбавитель (или носителем), применяют для осаждения активного компонента в поры предварительно прокаленной формы. Например, нанопроволочный катализатор наносят в виде покрытия на неактивную форму стандартными способами, такими как окунание, напыление и родственные способы. В некоторых вариантах осуществления нанопроволока или нанокolloиды могут быть предпочтительными по сравнению с традиционным объемным катализатором в данном процессе после импрегнирования, позволяя добавлять большое количество катализатора путем итераций импрегнирования на форму с порами микронного размера.

В других вариантах осуществления, каталитические материалы, содержащие нанопроволочные катализаторы, можно также получить в пористой форме добавлением выбранной формы к раствору для получения нанопроволок.

В еще других вариантах осуществления, отдельное прокаливание каталитического материала можно применять на различных стадиях получения. Таким образом, могут образовываться сильные связи между зернами-носителями и/или зернами-носителями и связующим на первой стадии прокаливания без разрушения активного компонента катализатора.

В других примерах, влажное импрегнирование формы, содержащей компонент активного катализатора (*например*, ОСМ активный катализатор), можно также применять для дополнительного повышения активности или селективности формованного материала. Например, в некоторых вариантах осуществления форму катализатора импрегнируют присадкой, содержащей растворимую соль, таким образом, получая допированный каталитический материал. Способы импрегнирования или нанесения присадки на или в каталитическую форму включают покрытие погружением или иммерсионное покрытие и/или покрытие распылением, как описано выше. В определенных вариантах осуществления, применяют носитель с низкой площадью поверхности (или разбавитель) и большая часть площади поверхности в каталитической форме приходится на сам активный катализатор. Такое высокое соотношение площади поверхности между

каталитическими и некаталитическими компонентами в форме способствует взаимодействию между активным компонентом катализатора и допирующим элементом, добавленным в форму.

После формования формованные агрегаты обычно сушат и, при необходимости, прокаливают. Обычные температуры прокаливания для каталитических материалов составляют от 300 до 1000°C, от 400 до 800°C, от 500 до 700°C или от 550 до 650°C, при времени прокаливания от 5 минут до 5 часов, например, от 10 минут до 5 часов или приблизительно 4 часа.

Нанесение катализатора на носитель, такой как монолит, можно проводить нанесением покрытия смывкой, при котором суспензия, содержащая катализатор, контактирует со стенками монолита и удалением излишка суспензии перед сушкой и прокаливанием монолита.

Нанесение катализатора на носитель также можно осуществлять путем выращивания нанопроволоки внутри канала монолита путем погружения монолита в раствор, применяемый для выращивания катализатора (например, нанопроволок). В данном случае проволочная сетка, вероятно, будет заполнять весь объем канала сеткой низкой плотностью перед сушкой. Во время сушки гель может сокращаться, оставляя в основном открытые каналы, или высыхать, не оттягивая твердую сетку к стенкам (в зависимости от поверхностного натяжения жидкости и адгезии к стенкам), оставляя неорганический аэрогель в канале.

В некоторых других вариантах осуществления, каталитический материал находится в форме монолита, и активный катализатор включает нанопроволоку. В данных вариантах осуществления, монолиты можно получить из композитной смеси, содержащей нанопроволоку, экструзией или литьем.

Для простоты иллюстрации приведенное выше описание каталитических материалов часто относится к ОСМ; однако данные каталитические материалы находят применение в других каталитических реакциях, включая, но не ограничиваясь; окислительное дегидрирование (ODH) алканов до их соответствующих алкенов, селективное окисление алканов и алкенов и алкинов, окисление СО, сухой реформинг метана, селективное окисление ароматических соединений, Фишера-Тропша, сжигание углеводородов и т.д., как более подробно обсуждается ниже.

Специалисту в данной области ясно, что возможны различные комбинации или альтернативы вышеуказанных способов, и данные варианты также включены в объем настоящего изобретения.

Каталитические реакции и способы

В некоторых вариантах осуществления, настоящее изобретение относится к применению описанных катализаторов и каталитических материалов в каталитических реакциях и родственных способах. Катализаторы обычно вводят в каталитические материалы для применения в каталитических реакциях, соответственно, описание, которое следует далее, обычно относится к применению каталитических материалов, но

ясно, что в определенных вариантах осуществления катализаторы можно применять в их необработанной форме (*m.e.*, без дополнительного разбавителя и/или связующего и т.д.). В некоторых вариантах осуществления, каталитическая реакция представляет собой любую из реакций, описанных в настоящем изобретении. Морфология и состав катализаторов в каталитических материалах не ограничен. Например, катализатор может быть нанопроволокой, имеющей изогнутую морфологию или прямую морфологию, и может иметь любой молекулярный состав, или катализатор может быть объемным катализатором или любой их комбинацией.

Описанные каталитические материалы могут быть пригодными в любом количестве реакций, катализируемых гетерогенным катализатором. Примеры реакций, где можно применять описанные катализаторы и каталитические материалы, описаны в заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/479767 (публикация США № 2013/0023709); 13/689611 (публикация США № 2013/0165728); 13/689514 (публикация США № 2013/0158322); 13/901319 (публикация США № 2014/0121433); 14/212435 (публикация США № 2014/0274671); 14/701963 (публикация США № 2015/0314267) и РСТ публикации № WO 2014/143880, и в Farrauto и Bartholomew, "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes" Blackie Academic and Professional, первое издание, 1997, каждый из которых включен в настоящее изобретение во всей полноте. Неограничивающие примеры реакций, где можно применять описанные каталитические материалы, включают: окислительную конденсацию метана (ОСМ) до этана и этилена; окислительное дегидрирование (ОДН) алканов до соответствующих алкенов, например, окислительное дегидрирование этана или пропана до этилена или пропилена, соответственно; селективное окисление алканов, алкенов и алкинов; окисление СО, сухой реформинг метана, селективное окисление ароматических углеводородов; Фишер-Тропш, крекинг углеводородов; сжигание углеводородов и подобных. Некоторые реакции, катализируемые описанными каталитическими материалами, обсуждают более подробно ниже.

Описанные каталитические материалы обычно являются пригодными в способах превращения первого углерод-содержащего соединения (*например*, углеводорода, СО или СО₂) во второе углерод-содержащее соединение. В некоторых вариантах осуществления способы включают контакт каталитического материала, описанного в настоящем изобретении, с газом, содержащим первое углерод-содержащее соединение и окислитель, получая второе углерод-содержащее соединение. В некоторых вариантах осуществления, первое углерод-содержащее соединение представляет собой углеводород, СО, СО₂, метан, этан, пропан, гексан, циклогексан, октан или их комбинации. В других вариантах осуществления, второе углерод-содержащее соединение представляет собой углеводород, СО, СО₂, этан, этилен, пропан, пропилен, гексан, гексен, циклогексан, циклогексен, бициклогексан, октан, октен или гексадекан. В некоторых вариантах осуществления, окислитель представляет собой кислород, озон, оксид одновалентного азота, оксид азота, диоксид углерода, воду или их комбинации.

В других вариантах осуществления приведенного выше, способ превращения первого углерод-содержащего соединения во второе углерод-содержащее соединение проводят при температуре ниже 100°C, ниже 200°C, ниже 300°C, ниже 400°C, ниже 500°C, ниже 550°C, ниже 600°C, ниже 700°C, ниже 800°C, ниже 900°C или ниже 1000°C. В других вариантах осуществления, способ превращения первого углерод-содержащего соединения во второе углерод-содержащее соединение проводят при давлении выше 0,5 бар изб, выше 1 бар изб, выше 2 бар изб, выше 5 бар изб, выше 8 бар изб, выше 10 бар изб, выше 25 бар изб или выше 50 бар изб.

В определенных вариантах осуществления приведенного выше способа, каталитические материалы содержат нанопроволочный катализатор. В других вариантах осуществления, каталитические материалы содержат объемный катализатор.

Каталитические реакции, описанные в настоящем изобретении, можно проводить, применяя стандартное лабораторное оборудование, например, как описано в патенте США № 6,350716, который включен в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте.

Окислительная конденсация метана (ОСМ)

Настоящее изобретение обеспечивает каталитические материалы для повышения выхода, селективности и/или конверсии любого количества каталитических реакций, включая ОСМ реакцию. Реакторы, применяемые на практике описанных в настоящем изобретении ОСМ способов, описаны в заявке США № 13/900898, где заявка включена в настоящее изобретение с помощью ссылок во всей своей полноте. Как упоминалось выше, существует огромная потребность в технологии катализаторов, способной решить проблему превращения метана в высокоценные химические вещества (например, этилен и получаемые из него продукты), применяя прямой способ, который не проходит через синтез-газ. Решение данной задачи кардинально повлияет и переопределит путь производства сырья и жидкого топлива, не связанные с нефтью, что приведет к сокращению выбросов парниковых газов, а также предоставит новые источники топлива.

Этилен имеет самый большой углеродный след по сравнению со всеми промышленными химическими продуктами, отчасти из-за большого общего объема, потребляемого в широком спектре важных промышленных продуктов, включая пластмассы, поверхностно-активные вещества и фармацевтические препараты. В 2008 году мировое производство этилена превысило 120 миллионов метрических тонн при устойчивом росте на 4% в год. Соединенные Штаты представляют собой крупнейшего производителя с 28% мировых мощностей. Этилен в основном производят при высокотемпературном крекинге нефти (например, нефти) или этана, который отделяют от природного газа. Истинное измерение углеродного следа может быть затруднено, поскольку оно зависит от таких факторов, как сырье и распределение, поскольку несколько продуктов производят и разделяют в ходе одного и того же способа. Однако некоторые общие оценки можно сделать на основании опубликованных данных.

Крекинг потребляет значительную часть (приблизительно 65%) всей энергии,

применяемой в производстве этилена, и остальная часть идет на разделение с применением низкотемпературной дистилляции и сжатия. Общие выбросы CO_2 в тоннах на тонну этилена оцениваются от 0,9 до 1,2 в результате крекинга этана и 1-2 в результате крекинга нефти. Приблизительно 60% производимого этилена получают из нефти, 35% из этана и 5% из других источников (Ren, T.; Patel, M. Res. Conserv. Recycl. 53: 513, 2009). Следовательно, на основе медианных средних расчетное количество выбросов CO_2 в процессе крекинга составляет 114 миллионов тонн в год (на основе произведенных 120 миллионов тонн). Тогда на разделение будет приходиться дополнительно 61 млн тонн CO_2 в год.

Описанные каталитические материалы представляют собой альтернативу необходимости стадии энергоемкого крекинга. Кроме того, из-за высокой селективности каталитических материалов последующее разделение значительно упрощается, по сравнению с крекингом, который дает широкий спектр углеводородных продуктов. Реакция также является экзотермической, поэтому она может протекать по механизму автотермического процесса. В целом, по оценкам, может быть достигнуто потенциальное сокращение выбросов CO_2 на 75% по сравнению с традиционными способами. Это равносильно сокращению выбросов CO_2 на один миллиард тонн за десятилетний период и позволит сэкономить более 1 миллиона баррелей нефти в день.

Каталитические материалы также позволяют превращать этилен в жидкое топливо, такое как бензин или дизельное топливо, учитывая высокую реакционную способность этилена и многочисленные публикации, демонстрирующие реакции с высоким выходом в лабораторных условиях, из этилена в бензин и дизельное топливо. На основе жизненного цикла от скважины к колесу недавний анализ превращения метана в (MTL) с применением бензина и дизельного топлива, полученных способом FT, показал, что профиль выбросов является приблизительно на 20% большим, чем при получении на основе нефти (на основе наихудшего сценария) (Jaramillo, P., Griffin, M., Matthews, S., *Env. Sci. Tech* 42:7559, 2008). В данной модели доля CO_2 от энергии растений была доминирующим фактором на уровне 60%. Таким образом, можно ожидать, что замена крекинга и F-T способа обеспечит заметное сокращение чистых выбросов и может обеспечивать получение с меньшими выбросами CO_2 , чем получение на основе нефти.

Кроме того, значительная часть природного газа находится в регионах, удаленных от рынков или трубопроводов. Большая часть этого газа сжигается, возвращается обратно в нефтяные резервуары или сбрасывается, учитывая его низкую экономическую ценность. По оценкам Всемирного банка, сжигание в факелах ежегодно добавляет в атмосферу 400 миллионов метрических тонн CO_2 , а также способствует выбросам метана. Нанопроволоки настоящего изобретения также обеспечивают экономический и экологический стимул для прекращения сжигания в факелах. Кроме того, преобразование метана в топливо имеет ряд экологических преимуществ по сравнению с топливом, полученным из нефти. Природный газ является самым чистым из всех ископаемых видов топлива и не содержит ряда примесей, таких как ртуть и другие тяжелые металлы,

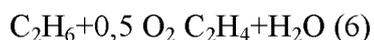
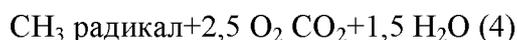
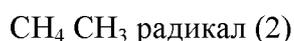
содержащиеся в нефти. Кроме того, загрязняющие вещества, включая серу, также легко отделяются от исходного потока природного газа. Полученный в результате топливо сгорает намного чище, без измеримых токсичных загрязнителей и обеспечивает более низкие выбросы, чем обычные дизельное топливо и бензин, которые применяют сегодня.

Ввиду широкого диапазона применений каталитические материалы настоящего изобретения можно применять не только для селективной активации алканов, но также для активации других классов инертных неактивных связей, таких как связи C-F, C-Cl или C-O. Это имеет важное значение, например, для уничтожения антропогенных токсинов в окружающей среде, таких как ХФУ, ПХБ, диоксины и другие загрязнители. Соответственно, хотя настоящее описание более подробно описано ниже в контексте реакции ОСМ и других реакций, описанных в настоящем изобретении, каталитические материалы никоим образом не ограничиваются данными конкретными реакциями.

Селективная каталитическая окислительная конденсация метана до этилена (*m.e.* реакция ОСМ) показана следующей реакцией (1):



Реакция ОСМ на поверхности гетерогенного катализатора схематически изображена на фигуре 1. Данная реакция является экзотермической (теплота реакции -67 ккал/моль) и обычно протекает при очень высоких температурах (> 700°C). Считается, что во время данной реакции метан (CH₄) сначала окислительно сочетается до этана (C₂H₆), а затем этан (C₂H₆) окислительно дегидрируется до этилена (C₂H₄). Из-за высоких температур, применяемых в реакции, было высказано предположение, что этан образуется в основном за счет связывания в газовой фазе образующихся на поверхности радикалов метила (CH₃). Реактивные оксиды металлов (ионы кислородного типа), по-видимому, необходимы для активации CH₄ с образованием радикалов CH₃. Выход C₂H₄ и C₂H₆ ограничен дальнейшими реакциями в газовой фазе и в некоторой степени поверхностью катализатора. Некоторые из возможных реакций, которые происходят при окислении метана, показаны ниже как реакции (2) - (8):



С обычными гетерогенными катализаторами и реакторными системами заявленная производительность обычно ограничивается <25% конверсии метана при <80% комбинированной C2+ селективности, с характеристиками высокой селективности при низкой конверсии или низкой селективности при высокой конверсии. Напротив, каталитические материалы настоящего изобретения очень активны и могут необязательно работать при гораздо более низкой температуре. В одном варианте осуществления

каталитические материалы, описанные в настоящем изобретении, обеспечивают эффективную конверсию (т.е., высокий выход, конверсию и/или селективность) метана в этилен при температуре меньше чем 950°C , меньше чем 900°C , меньше чем 800°C , меньше чем 700°C , меньше чем 600°C , меньше чем 550°C , или меньше чем 500°C . В других вариантах осуществления также можно применять поэтапное добавление кислорода, разработанное регулирование температуры, быстрое охлаждение и/или усовершенствованное разделение.

Соответственно, один вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой способ получения этана и/или этилена, причем способ включает превращение метана в этан и/или этилен в присутствии катализатора или каталитического материала, как описано в настоящем изобретении. В определенных вариантах осуществления вышеупомянутого способа, каталитический материал содержит нанопроволочный катализатор в комбинации с носителем. В других вариантах осуществления, каталитический материал содержит объемный катализатор в комбинации с носителем. В еще других вариантах осуществления, каталитический материал содержит смесь нанопроволоки и объемного катализатора в комбинации с носителем.

В некоторых вариантах осуществления, способы окислительной конденсации метана включает контакт метана с катализатором или каталитическим материалом, описанным в настоящем изобретении, посредством этого, превращая метан в C_2 углеводороды, C_2+ углеводороды или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления способов, способ имеет C_2+ селективность более чем 50%, когда окислительную конденсацию метана проводят при температурах приблизительно 700°C или меньше. В отличных вариантах осуществления, способ включает конверсию метана более чем 10% и C_2+ селективность более чем 50%, когда окислительную конденсацию метана проводят при температурах приблизительно 700°C или меньше. ОСМ реакция обычно проводят пропуская подаваемого газа, содержащего метан и кислород, через слой катализатора, содержащий активный катализатор ОСМ. Настоящие заявители обнаружили, что селективность (например, C_2 и/или C_2+ селективность) реакции ОСМ неожиданно улучшается, когда площадь поверхности активного катализатора ОСМ не является постоянной по всему слою катализатора. В частности, было обнаружено, что слой катализатора, содержащий градиент площади поверхности активного катализатора ОСМ, производит углеводороды C_2 с большей селективностью, чем способы, включающие применение слоя катализатора с постоянной площадью поверхности активного катализатора ОСМ. Соответственно, в одном варианте осуществления обеспечивают способ проведения окислительной конденсации метана, причем способ включает поток подаваемого газа, содержащего метан и кислород, от переднего конца к заднему концу слоя катализатора, содержащего активный катализатор ОСМ, причем слой катализатора имеет общую длину L и суммарную площадь поверхности ОСМ активного катализатора, где более чем 50% от общей площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на

расстоянии, равном 50% от L.

Катализаторы и каталитические материалы, пригодные в осуществлении вышеупомянутого способа, включают катализаторы и каталитические материалы, описанные в настоящем изобретении, а также другие катализаторы и каталитические материалы, известные в данной области техники.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого способа более чем 60% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 65% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 70% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 75% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 80% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 85% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 90% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L. В других вариантах осуществления, более чем 95% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 50% от L.

В еще других вариантах осуществления вышеупомянутого способа, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 60% от L. Расстояние, равное 60% от L, относится к месту в слое катализатора, которое представляет собой расстояние, равное 60% от L в сторону от заднего конца слоя катализатора (*т.е.*, 40% от L в сторону от переднего края). Другие проценты от L измеряют аналогичным способом. В некоторых других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 65% от L. В некоторых других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 70% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 75% от L. В

L. В некоторых отличных вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 65% от L. В некоторых других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 70% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 75% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 80% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 85% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 90% от L. В других вариантах осуществления, более чем 50% суммарной площади поверхности ОСМ активного катализатора находится в части слоя катализатора в диапазоне от переднего конца на расстоянии, равном 95% от L.

Экзотермическая теплота реакции (свободная энергия) соответствует порядку реакций, описанному выше, и из-за близости активных центров механически способствует образованию этилена, сводя к минимуму реакции полного окисления, которые дают CO и CO₂. Репрезентативные каталитические композиции, пригодные для реакции, включают, но не ограничиваются: высокоосновные оксиды, выбранные из первых членов ряда оксидов лантаноидов; ионы группы 1 или 2, нанесенные на основные оксиды, такие как Li/MgO, Ba/MgO и Sr/La₂O₃; и одиночные или смешанные оксиды переходных металлов, такие как VO_x и Re/Ru, которые также могут содержать ионы группы 1. Другие композиции, пригодные для реакции ОСМ, включают любые композиции, описанные в настоящем изобретении, например, MgO, La₂O₃, Na₂WO₄, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mg₆MnO₈, Zr₂Mo₂O₈, NaMnO₄, Mn₂O₃/Na₂WO₄, Mn₃O₄/Na₂WO₄ или Na/MnO₄/MgO, Mn/WO₄, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃ или их комбинации. Конкретные примеры ОСМ активных катализаторов, включая нанопроволочные катализаторы, описаны в заявках США № 13/115082 (публикация США № 2012/0041246); 13/479767 (публикация США № 2013/0023709); 13/689611 (публикация США № 2013/0165728); 13/689514 (публикация США № 2013/0158322); 13/901319 (публикация США № 2014/0121433); 14/212435 (публикация США № 2014/0274671); 14/701963 (публикация США № 2015/0314267) и публикации РСТ № WO 2014/143880. Можно также применять активирующие промоторы (*m.e.*, допирующие добавки), такие как хлориды, нитраты и сульфаты, или любую из допирующих добавок, описанных выше.

Важные параметры производительности, применяемые для измерения эффективности каталитических материалов в реакции ОСМ, выбраны из процента

однопроходной конверсии метана (т.е., процента метана, превращенного за один проход над катализатором или каталитическим слоем и т.д.), температуры газа на входе в реакцию, рабочей температуры реакции, общего давления реакции, парциального давления метана, часовой объемной скорости газа (GHSV), источника O₂, стабильности катализатора и соотношения этана и этилена.

Обычные температуры функционирования ОСМ реакции согласно настоящему изобретению составляют 950°C или меньше, 900°C или меньше, 800°C или меньше, 750°C или меньше, 700°C или меньше, 650°C или меньше, 600°C или меньше и 550°C или меньше. Как применяют в настоящем изобретении, представленные температуры функционирования обычно относятся к температурам, непосредственно рядом с входом в реактор. Понятно, что без интегрированной системы контроля температуры экзотермический характер реакции ОСМ может привести к температурному градиенту в реакторе, указывающему на протекание реакции, где температура на входе может варьироваться от приблизительно 400°C до приблизительно 600°C, при этом температура на выходе находится в диапазоне от приблизительно 700°C до приблизительно 900°C. Обычно данные температурные градиенты могут находиться в диапазоне от приблизительно 100°C до приблизительно 500°C. Поступая в адиабатические реакторы с системами межстадийного охлаждения, можно пройти через более полную каталитическую реакцию без создания экстремальных температур, например, выше 950°C.

В определенных вариантах осуществления, температура газа на входе в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет <900°C, <875°C, <850°C, <825°C, <800°C, <775°C, <750°C, <725°C, <700°C, <675°C, <650°C, <625°C, <600°C, <593°C, <580°C, <570°C, <560°C, <550°C, <540°C, <530°C, <520°C, <510°C, <500°C, <490°C, <480°C или даже <470°C. В определенных вариантах осуществления, температура функционирования реакции (*m.e.*, температура на выходе) в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет <950°C, <925°C, <900°C, <875°C, <850°C, <825°C, <800°C, <775°C, <750°C, <725°C, <700°C, <675°C, <650°C, <625°C, <600°C, <593°C, <580°C, <570°C, <560°C, <550°C, <540°C, <530°C, <520°C, <510°C, <500°C, <490°C, <480°C, <470°C.

Конверсия метана за один проход, в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, обычно является >5%, >10%, >15%, >20%, >25%, >30%, >35%, >40%, >45%, >50%, >55%, >60%, >65%, >70%, >75% или даже >80%.

В определенных вариантах осуществления, давление реакции на входе в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, является >1 бар изб, >1,1 бар изб, >1,2 бар изб, >1,3 бар изб, >1,4 бар изб, >1,5 бар изб, >1,6 бар изб, >1,7 бар изб, >1,8 бар изб, >1,9 бар изб, >2 бар изб, >2,1 бар изб, >2,1 бар изб, >2,2 бар изб, >2,3 бар изб, >2,4 бар изб, >2,5 бар изб, >2,6 бар изб, >2,7 бар изб, >2,8 бар изб, >2,9 бар изб, >3,0 бар изб, >3,5 бар изб, >4,0 бар изб, >4,5 бар изб, >5,0

бар изб, >5,5 бар изб, >6,0 бар изб, >6,5 бар изб, >7,0 бар изб, >7,5 бар изб, >8,0 бар изб, >8,5 бар изб, >9,0 бар изб, >10,0 бар изб, >11,0 бар изб, >12,0 бар изб, >13,0 бар изб, >14,0 бар изб, >15,0 бар изб, >16,0 бар изб, >17,0 бар изб, >18,0 бар изб, >19,0 бар изб или >20,0 бар изб.

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

В некоторых вариантах осуществления, GSHV в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, является >5000/ч, >10000/ч, >15000/ч, >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.

Изобретатели настоящего изобретения обнаружили, что ОСМ реакции, катализируемые описанным катализатором или каталитическими материалами, можно проводить (и еще сохранять высокие C2 выход, C2+ селективность, конверсию и т.д.), применяя источники O₂, отличные от чистого O₂. Например, в некоторых вариантах осуществления источник O₂ в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, представляет собой воздух, воздух, обогащенный кислородом, чистый кислород, кислород, разбавленный азотом (или другим инертным газом) или кислород, разбавленный CO₂. В определенных вариантах осуществления, источник O₂ представляет собой O₂, разбавленный >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% CO₂ или инертным газом, например, азотом.

Описанные катализаторы или каталитические материалы также являются очень стабильными в условиях, необходимых для выполнения любого количества каталитических факторов, например, реакции ОСМ. Стабильность каталитических материалов определяют как период времени, в течение которого катализатор будет поддерживать свои каталитические характеристики без значительного снижения производительности (например, снижение >20%, >15%, >10%, >5% или более 1% C2 выхода, C2+ селективности или конверсии и т.д.). В некоторых вариантах осуществления, описанные катализаторы или каталитические материалы обладают стабильностью в условиях, требуемых для реакции, >1 ч, >5 ч, >10 ч, >20 ч, >50 ч, >80 ч, >90 ч, >100 ч,

>150 ч, >200 ч, >250 ч, >300 ч, >350 ч, >400 ч, >450 ч, >500 ч, >550 ч, >600 ч, >650 ч, >700 ч, >750 ч, >800 ч, >850 ч, >900 ч, >950 ч, >1000 ч, >2000 ч, >3000 ч, >4000 ч, >5000 ч, >6000 ч, >7000 ч, >8000 ч, >9000 ч, >10000 ч, >11000 ч, >12000 ч, >13000 ч, >14000 ч, >15000 ч, >16000 ч, >17000 ч, >18000 ч, >19000 ч, >20000 ч, >1 года, >2 лет, >3 лет, >4 лет или >5 лет.

В некоторых вариантах осуществления, отношение этилена к этану в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, 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.

В других вариантах осуществления, конверсия метана в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет более чем 5%, более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75%, или более чем 90%. В других вариантах осуществления, конверсия метана в этилен в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет более чем 5%, более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75%, или более чем 90%. В некоторых других вариантах осуществления выход этилена в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75%, или более чем 90%. В некоторых других вариантах осуществления C₂ выход в ОСМ реакции, катализируемой описанными катализаторами или каталитическими материалами, составляет более чем 5%, более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75% или более чем 90%.

В некоторых других вариантах осуществления, обеспечивают способ превращения метана в этан и/или этилен, включающий применение каталитического материала, содержащего два или более катализатора. Например, смесь катализаторов может быть смесью катализатора, имеющего хорошую активность ОСМ, и катализатора, имеющего хорошую активность ОDH. Данные каталитические смеси более подробно описаны выше.

Обычно, ОСМ реакция протекает в смеси кислорода и азота или другого инертного газа. Данные газы являются дорогими и увеличивают общие производственные затраты, связанные с получением этилена или этана из метана. Однако изобретатели настоящего изобретения в настоящее время обнаружили, что данные дорогие газы не требуются, и высокий выход, конверсию, селективность и т.д. можно получить, когда воздух применяют в качестве газовой смеси вместо предварительно упакованных и очищенных источников кислорода и других газов. Соответственно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение обеспечивает способ проведения ОСМ реакции в воздухе контактированием описанных каталитических материалов с метаном и воздухом.

В различных вариантах осуществления вышеупомянутых способов окислительной конденсации метана, обеспечивают способ окислительной конденсации метана до C₂+ углеводородов в адиабатических условиях, причем способ включает пропускание

подаваемого газа, содержащего метан при линейной скорости 1 м/с или более высокой через слой упакованного катализатора, причем слой упакованного катализатора содержит любой из каталитических материалов, описанных в настоящем изобретении. В некоторых из данных вариантов осуществления, каталитический материал имеет форму кольца, имеющего внешний диаметр в диапазоне от приблизительно 3 мм до приблизительно 50 мм и внутренний диаметр в диапазоне от приблизительно 1 мм до приблизительно 25 мм, где внешний диаметр является большим внутреннего диаметра.

В любом из вариантов осуществления, описанных в настоящем изобретении, линейная скорость в способе ОСМ находится в диапазоне от приблизительно 0,1 м/с до приблизительно 10 м/с, например, от приблизительно 1 м/с до приблизительно 10 м/с или от приблизительно 1 до приблизительно 5 м/с. В некоторых вариантах осуществления, линейная скорость находится в диапазоне от приблизительно 2 м/с до приблизительно 10 м/с, например, от приблизительно 2 м/с до приблизительно 4 м/с.

В других вариантах осуществления, C_2+ селективность для конверсии метана в C_2+ углеводороды составляет более чем приблизительно 50%, например, более чем приблизительно 55% или даже более чем приблизительно 60%. В еще других вариантах осуществления, каталитический материал, применяемый в данных способах, представляет собой кольцеобразный каталитический материал, как описано в настоящем изобретении (например, каталитический материал, содержащий множество ОСМ активных катализаторов, где каталитический материал имеет форму кольца, имеющего внешний диаметр в диапазоне от приблизительно 3 мм до приблизительно 50 мм и внутренний диаметр в диапазоне от приблизительно 1 мм до приблизительно 25 мм, где внешний диаметр является большим внутреннего диаметра, и его подварианты осуществления).

В некоторых вариантах осуществления ОСМ способов, описанных в настоящем изобретении, способ дает этилен, которые применяют в качестве исходного соединения для получения последующих продуктов из этилена. В других вариантах осуществления способов ОСМ, описанных в настоящем изобретении, конечный продукт представляет собой этиленовый продукт полимерного сорта (более чем 99 мас.% этилена, например, 99,96 мас.% или больше).

В некоторых вариантах осуществления, способ окислительной конденсации метана до C_2+ углеводородов включает введение подаваемого газа, содержащего метан, кислород и пар, в часть реактора, содержащую описанный катализатор или каталитический материал. Подаваемый газ контактирует с описанным катализатором или каталитическим материалом, давая газообразный продукт, содержащий C_2+ углеводороды.

В данных вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал способен достигать C_2+ селективности, описанной выше, с молярном соотношением пара к метану выше, по меньшей мере, приблизительно 0,25:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 0,5:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 0,75:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 1:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 1,5:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 2:1, выше, по меньшей мере,

приблизительно 3:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 4:1 или выше, по меньшей мере, приблизительно 5:1.

В данных вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал способен достигать описанной конверсии метана приблизительно с молярным соотношением пара к метану выше, по меньшей мере, приблизительно 0,25:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 0,5:1, вышек, по меньшей мере, приблизительно 0,75:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 1:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 1,5:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 2:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 3:1, выше, по меньшей мере, приблизительно 4:1 или выше, по меньшей мере, приблизительно 5:1.

В некоторых вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные эксплуатационные характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может сохранять рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара на том же уровне как, когда пар отсутствует в подаваемом газе, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В еще других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара, при этом снижая другие рабочие характеристики до определенной степени меньше, чем у обычных катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара к подаваемому газу может повысить конверсию метана над ОСМ катализатором на, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%, по меньшей мере, приблизительно 250%, по меньшей мере, приблизительно 300%, или, по меньшей мере, приблизительно 400%.

В некоторых вариантах осуществления, способ окислительной конденсации метана до C₂+ углеводородов включает введение подаваемого газа, содержащего метан, кислород, этан и пар, в часть реактора, содержащую описанный катализатор или каталитический материал. Подаваемый газ контактирует с описанным катализатором или каталитическим материалом, давая газообразный продукт, содержащий C₂+ углеводороды. В некоторых вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара и этана, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может поддерживать рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара и этана на том же уровне как, когда в подаваемом газе

отсутствуют пар и этан, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для коммерческой эксплуатации. В еще других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара и этана, при этом снижая другие рабочие характеристики до определенной степени меньше, чем у обычных катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара и этана к реакционному газу может повысить конверсию метана над ОСМ катализатором на, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%, по меньшей мере, приблизительно 250%, по меньшей мере, приблизительно 300%, или, по меньшей мере, приблизительно 400%.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара в реакционный газ в части ОСМ реакции ОСМ реактора может повысить конверсию метана над ОСМ катализатором в данной части на, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%, по меньшей мере, приблизительно 250%, по меньшей мере, приблизительно 300%, или, по меньшей мере, приблизительно 400%.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара и этана в реакционный газ в части ОСМ реакции ОСМ реактора может повысить конверсию метана над ОСМ катализатором в данной части на, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%, по меньшей мере, приблизительно 250%, по меньшей мере, приблизительно 300%, или, по меньшей мере, приблизительно 400%.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара к реакционному газу в части ОСМ реакции ОСМ реактора может повысить C_2+ селективность ОСМ катализатора в данной части на, по меньшей мере, приблизительно 125%, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%.

В некоторых вариантах осуществления, добавление этана к реакционному газу в части ОСМ реакции ОСМ реактора может повысить C_2+ селективность ОСМ катализатора в данной части на, по меньшей мере, приблизительно 125%, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%.

В некоторых вариантах осуществления, добавление пара и этана к реакционному газу в части ОСМ реакции ОСМ реактора может повысить C_2+ селективность ОСМ катализатора в данной части на, по меньшей мере, приблизительно 125%, по меньшей мере, приблизительно 150%, по меньшей мере, приблизительно 200%.

В некоторых вариантах осуществления, способ окислительной конденсации метана до C_2+ углеводородов включает введение вводимого газа, содержащего этан, в часть ОСМ реакции ОСМ реактора, содержащего описанный катализатор или каталитический материал. Вводимый газ контактирует с описанным катализатором или каталитическим материалом, давая газообразный продукт, содержащий C_2+ углеводороды. В некоторых вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии

высокотемпературного этана в вводимом газе при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может поддерживать рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного этана на том же уровне как, когда этан отсутствует в вводимом газе, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В еще других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного этана в вводимом газе, при этом снижая другие рабочие характеристики до определенной степени меньше, чем у обычных катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления, способ окислительной конденсации метана до C_2+ углеводородов включает введение вводимого газа, содержащего пар, в часть ОСМ реакции ОСМ реактора, содержащего описанный катализатор или каталитический материал. Вводимый газ контактирует с описанным катализатором или каталитическим материалом, давая газообразный продукт, содержащий C_2+ углеводороды. В некоторых вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара в вводимом газе при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может поддерживать рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара на том же уровне как, когда пар отсутствует в вводимом газе, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В еще других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара в вводимом газе, при этом снижая другие рабочие характеристики до определенной степени меньше, чем у обычных катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления, способ окислительной конденсации метана до C_2+ углеводородов включает введение вводимого газа, содержащего этан и пар, в часть ОСМ реакции ОСМ реактора, содержащего описанный катализатор или каталитический материал. Вводимый газ контактирует с описанным катализатором или каталитическим материалом, давая газообразный продукт, содержащий C_2+ углеводороды. В некоторых вариантах осуществления, описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара и этана в вводимом газе при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может поддерживать рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии

высокотемпературного пара и этана на том же уровне как, когда пар отсутствует в вводимом газе, при сохранении минимальных свойств физической прочности, необходимых для промышленной эксплуатации. В еще других вариантах осуществления описанный катализатор или каталитический материал может иметь улучшенные рабочие характеристики для ОСМ реакции в присутствии высокотемпературного пара и этана в вводимом газе, при этом снижая другие рабочие характеристики до определенной степени меньше, чем у обычных катализаторов.

2. Окислительное дегидрирование

Спрос на алкены, особенно этилен и пропилен, во всем мире является высоким. Основными источниками алкенов являются паровой крекинг, каталитический крекинг с псевдооживленным слоем и каталитическое дегидрирование. Современные производственные способы для получения алкенов, включая этилен и пропилен, имеют некоторые из одинаковых недостатков, описанных выше для ОСМ реакции. Соответственно, необходим способ получения алкенов, который является более энергоэффективным и имеет более высокий выход, селективность и конверсию, чем существующие способы. Заявители в настоящее время обнаружили, что описанные в настоящем изобретении каталитические материалы удовлетворяют этой потребности и обеспечивают соответствующие преимущества.

В одном варианте осуществления, описанные катализаторы и каталитические материалы являются пригодными для катализирования окислительного дегидрирования (ODH) углеводородов (*например*, алканов и алкенов). Например, в одном варианте осуществления описанные катализаторы и каталитические материалы являются пригодными для катализирования ODH реакции для превращения этана или пропана в этилен или пропилен, соответственно. Реакционная схема (9) изображает окислительное дегидрирование углеводородов:



Репрезентативные катализаторы, пригодные для ODH реакции, включают, но не ограничиваются, катализаторы (*например*, нанопроволоки), содержащие Zr, V, Mo, Ba, Nd, Ce, Ti, Mg, Nb, La, Sr, Sm, Cr, W, Y или Ca или оксиды или их комбинаций. Можно также применять активирующие промоторы (*т.е.* допирующие добавки), содержащие P, K, Ca, Ni, Cr, Nb, Mg, Au, Zn, или Mo или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления, конверсия углеводорода в алкен в ODH реакции, катализируемой каталитическими материалами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75%, или более чем 90%. В некоторых других вариантах осуществления выход алкена в ODH реакции, катализируемой каталитическими материалами, составляет более чем 10%, более чем 20%, более чем 30%, более чем 50%, более чем 75% или более чем 90%. В других вариантах осуществления, селективность для алкенов в ODH реакции, катализируемой каталитическими материалами, составляет более чем 50%, более чем 60%, более чем 70%, более чем 80%, более чем 90% или более чем 95%. В другом варианте осуществления, каталитические

материалы, описанные в настоящем изобретении, обеспечивают эффективную конверсию (*т.е.*, высокий выход, конверсию и/или селективность) углеводорода в алкен при температурах меньше чем 800°C, меньше чем 700°C, меньше чем 600°C, меньше чем 500°C, меньше чем 400°C или меньше чем 300°C.

Стабильность каталитических материалов определяют как продолжительность времени, в течение которой каталитические материалы будут сохранять свои каталитические характеристики без значительного снижения эффективности (*например*, снижение >20%, >15%, >10%, >5%, или более чем 1% ODH активности или селективности по алкену и т.д.). В некоторых вариантах осуществления, каталитические материалы имеют стабильность в условиях, требуемых для ODH реакции, >1 ч, >5 ч, >10 ч, >20 ч, >50 ч, >80 ч, >90 ч, >100 ч, >150 ч, >200 ч, >250 ч, >300 ч, >350 ч, >400 ч, >450 ч, >500 ч, >550 ч, >600 ч, >650 ч, >700 ч, >750 ч, >800 ч, >850 ч, >900 ч, >950 ч, >1000 ч, >2000 ч, >3000 ч, >4000 ч, >5000 ч, >6000 ч, >7000 ч, >8000 ч, >9000 ч, >10000 ч, >11000 ч, >12000 ч, >13000 ч, >14000 ч, >15000 ч, >16000 ч, >17000 ч, >18000 ч, >19000 ч, >20000 ч, >1 года, >2 лет, >3 лет, >4 лет или >5 лет.

Обычно ясно, что окислительная конденсация метана до этан и/или этилена включает ряд элементарных реакций, протекающих последовательно или параллельно. Не желая быть связанными теорией, пристальный взгляд на механизм ОСМ предполагает, что автотермический крекинг этана, образующегося во время ОСМ реакции, может способствовать образованию олефинов из высших алканов, полученных ОСМ. Важность данного механизма была подтверждена для ОСМ способа, в котором применяют относительно сухой природный газ (то есть с ограниченным количеством высших углеводородов в природном газе), но обработка очень влажного природного газа (содержание высших углеводородов на 5% выше) с помощью ОСМ реактора с неподвижным слоем является проблематичной, поскольку предпочтительное сжигание C₂+ углеводородов на входе в неподвижный слой конкурирует с ОСМ способом, что приводит к пониженной селективности по олефинам. Однако применяя каталитический реактор с псевдооживленным слоем, авторы настоящего изобретения обнаружили, что можно избежать некоторых ограничений реакторов с неподвижным слоем при подаче влажного природного газа, а также это позволяет применять ОСМ активный катализатор для окислительного дегидрирования высших углеводородов (C₂+ алканы). Это открытие позволяет эффективно применять природный газ с подаваемым газом с высоким содержанием C₂+ в реакторе с псевдооживленным слоем с комбинацией ОСМ-ODH-паровой крекинг. Псевдооживленный слой катализатора выполняет роль теплообменника для входящего газа, обеспечивая подачу газа при температуре ниже температуры "выключения" катализатора, как только реакция окисления инициируется и производит достаточно тепла для поддержания температуры псевдооживленного слоя выше температуры "выключения" каталитических частиц.

Соответственно, в одном варианте осуществления обеспечивают способ получения алкенов, таких как этилен, пропиен, бутен и подобных, из алканов. В одном варианте

осуществления способ предназначен для получения этилена из этана, например, где этан получают окислительной конденсацией метана подаваемого газа ОСМ.

В некоторых вариантах осуществления вышеупомянутого способа получения алкенов, способ включает загрузку подаваемого газа, содержащего алкан и кислород через впускное отверстие реактора, содержащего псевдооживленный слой катализатора, и контакт подаваемого газа с псевдооживленным слоем катализатора в течение периода времени, достаточного для того, чтобы превратить алкан в алкен, где температуру подаваемого газа на входе поддерживают равной или ниже 550°C , и псевдооживленный слой катализатора поддерживают при температурах в диапазоне от 650°C до 950°C .

В некоторых вариантах осуществления, способ предназначен для получения этилена, и алкан представляет собой этан. Когда этилен представляет собой требуемый продукт, данные варианты осуществления обычно включают поддержание псевдооживленного слоя катализатора при температурах выше приблизительно 800°C , например, выше 820°C или выше 850°C . В других вариантах осуществления способа, когда этилен представляет собой требуемый продукт, этан получают окислительной конденсацией метана, присутствующего в подаваемом газе.

В некоторых других вариантах осуществления, способ предназначен для получения пропилена, и алкан представляет собой пропан. Когда пропилен представляет собой требуемый продукт, данные варианты осуществления обычно включают поддержание псевдооживленного слоя катализатора при температурах выше 700°C , например, выше 740°C или выше 780°C . В других вариантах осуществления способа, когда пропилен представляет собой требуемый продукт, пропан получают окислительной конденсацией метана, присутствующего в подаваемом газе.

Катализатор может представлять собой любой из катализаторов, описанных в настоящем изобретении или включенных с помощью ссылки. В некоторых вариантах осуществления, псевдооживленный слой катализатора содержит редкоземельный катализатор. В других вариантах осуществления, катализатор представляет собой наноструктурированный катализатор, такой как нанопроволочный катализатор.

В других вариантах осуществления, предпочтительно включать метан в подаваемый газ и, таким образом, подаваемый газ дополнительно содержит метан, и в некоторых вариантах осуществления метан окислительно конденсируют, получая алкан. В некоторых из данных вариантов осуществления, молярный % метана относительно этана находится в диапазоне от приблизительно 25% до приблизительно 90%. В некоторых из данных вариантов осуществления, где включен метан, алкен получают ОСМ реакцией метана.

В некоторых из вышеупомянутых вариантов осуществления, алкиленовая (например, этиленовая) селективность составляет 60% или более, 65% или более, 70% или более или даже 75% или более.

В других вариантах осуществления, алкановая (например, этановая) конверсия составляет 50% или более, 55% или более, 60% или более, 65% или более или даже 70%

или более.

ОДН способы, описанные в настоящем изобретении выше, особенно хорошо подходят для интеграции с последующим способом, и в некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает одну или более стадий олигомеризации этилена. В данных вариантах осуществления высокое содержание этилена в реакторе обработки природного газа хорошо сочетается с требуемой композицией на входе в реактор ETL. Воду можно удалять до или после реактора ETL. Легкий углеводородный газ после отделения фракции C5+ можно затем обрабатывать через установку для удаления CO₂ и реактор метанирования для применения H₂ и CO, содержащихся в данном газовом потоке, перед тем, как он будет возвращен обратно в реактор с псевдооживленным слоем ОСМ+ОДН+крекинг с дополнительным OSBL природным газом и/или этаном и O₂. В данном варианте осуществления возможность крекинга легкого углеводородного побочного продукта этилена до жидкого продукта в реакторе с псевдооживленным слоем упрощает обработку потока продукта только с тремя выходными потоками, небольшой продувкой для удаления инертных петель, возникающих из исходного природного газа, жидким потоком C5+ и потоком сточных вод.

В некоторых вариантах осуществления, этан и источник O₂ можно подавать вместе или отдельно в различные части псевдооживленного слоя. Если O₂ и источник топлива подаются отдельно, многократный выхлоп также можно применять для улавливания потока с различным составом, чтобы минимизировать последующее разделение, необходимое в некоторых приложениях

Одно из преимуществ применения комбинированного реактора с псевдооживленным слоем ОСМ-ОДН-паровой крекинг по сравнению с традиционной установкой для крекинга этана представляет собой снижение сложности реактора и возможность экономичного развертывания в малых масштабах, а также некоторую гибкость в отношении топлива. Другим преимуществом применения каталитического реактора с псевдооживленным слоем по сравнению с каталитическим реактором с неподвижным слоем является различие в температурном профиле катализатора. Более изотермический профиль в реакторе с псевдооживленным слоем может быть полезным для улучшения устойчивости каталитического материала к примесям в сырье. Например, водяной пар в сырье может быть вредным при пониженной температуре из-за образования оксигидроксидных фаз. В каталитическом реакторе с псевдооживленным слоем данного диапазона температур можно полностью избежать. Подобным образом образования стабильных сульфатов или сульфитов из-за соединения серы в природном газе можно избежать аналогичным образом, если поддерживать весь слой катализатора выше 650°C-700°C. Непрерывное перемешивание твердого катализатора также обеспечивает циклирование окислительной атмосферы старения для отдельных частиц в слое. Это может быть выгодно, когда, например, углеродные отложения образуются в зоне реактора, лишенной O₂, углеродные отложения, переносимые обратно в переднюю часть реактора, будут удаляться окислительным процессом. Нежелательные второстепенные

частицы также можно предпочтительно удалять из потока продукта благодаря лучшему контролю температуры слоя. Окислительный потенциал твердого вещества также может способствовать окислению высокореакционных вторичных продуктов, таких как ацетилен и диены.

В различных других вариантах осуществления, автотермический крекинг этана, как описано выше, интегрирован с последующими блоками (такими как реакция олигомеризации, сжатие и разделение) для коммерческого производства или этилена полимерного сорта или жидких углеводородных продуктов (таких как бензин RBOB или ароматические углеводороды).

В поддержку различных вариантов осуществления настоящего изобретения, эксперименты проводили для оценки селективности производства олефинов из этана, применяя воздух в качестве источника окислителя как функцию соотношения углерод:кислород (C:O) в подаваемом потоке. Данные эксперименты показали, что по мере уменьшения отношения C:O тепло, выделяемое реакцией, увеличивается в единицу времени, что приводит к увеличению рабочей температуры катализатора в псевдооживленном слое. Данные показывают, что выше приблизительно 800°C в слое часть образующегося этилена получают в результате парового крекинга, что иллюстрируется увеличением производства H_2 , измеренного на выходе из реактора. Данный синергетические ODH и паровой крекинг в одном реакторе имеет очень желаемый эффект увеличения как селективности, так и выхода этилена в данном способе. Однородной реакционной способности смеси этан+ O_2 также избегали путем прогона подаваемого газа при температуре ниже 550°C, в то время как температура слоя катализатора варьировалась от 700°C до 850°C.

Этановая конверсия и этиленовая селективность вплоть до 65% и 70%, соответственно, получены из вышеупомянутого эксперимента. Селективность и выход можно дополнительно улучшить за счет увеличения времени пребывания в псевдооживленном слое или повышения температуры реактора за счет снижения потерь тепла в окружающую среду.

Способы получения высших алкенов, таких как пропен или бутан, являются аналогичными описанным выше способам, за исключением того, что соответствующие алканы применяют вместо этана.

3. Оценка каталитических свойств

Чтобы оценить каталитические свойства каталитических материалов в данной реакции, например, в тех реакциях, которые обсуждались выше, можно применять различные способы для сбора и обработки данных, включая измерения кинетики и количеств потребляемых реагентов и образовавшихся продуктов. Помимо оценки каталитических характеристик, данные могут также помочь в проектировании крупномасштабных реакторов, экспериментальной проверке моделей и оптимизации каталитического процесса.

В качестве примера, в лабораторных условиях Altamira Benchcat 200 можно

применять, применяя кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм с последующим капилляром с внутренним диаметром 0,5 мм. Также можно применять кварцевые трубки с внутренним диаметром 2 мм, 6 мм, 8 мм или 16 мм, которые необязательно содержат металлическую оболочку для реакций под давлением (например, вплоть до 12 бар изб или более). Каталитические материалы проходят испытания в различных условиях.

В стандартном способе 50 мг каталитического материала загружают в трубку диаметром 2 мм. По обе стороны от каталитических материалов загружен небольшой слой из стекловаты, чтобы удерживать каталитические материалы на месте. На входе в слой каталитических материалов в стекловату помещена термопара для определения температуры в зоне реакции. Еще одна термопара можно разместить на нижнем конце слоя катализатора для измерения экзотермических реакций, если таковые имеются.

После загрузки в реактор, реактор вставляют в прибор и печь Altamira, после чего запускается программа температуры и потока. В некоторых вариантах осуществления общий поток составляет от 50 до 100 куб. см газа, но это можно изменять и программировать со временем. В одном варианте осуществления температура составляет от 400°C до 900°C. Реагирующие газы содержат воздух или кислород (разбавленный азотом или аргоном) и метан в случае ОСМ реакции, и газовые смеси, содержащие этан и/или пропан с кислородом для реакций окислительного дегидрирования (ODH). Другие газовые смеси можно применять для других реакций.

Первичный анализ данных циклов окислительного катализа представляет собой анализ газовой хроматографией (ГХ) исходных и отходящих газов. На основе данных анализов может быть легко достигнута конверсия подаваемых газов с кислородом и алканами и можно оценить выход и селективность продуктов и побочных продуктов.

В способе ГХ, разработанном для данных экспериментов, применяют 4 колонки и 2 детектора и сложную систему переключения клапанов для оптимизации анализа. В частности, пламенно-ионизационный детектор (FID) применяют только для анализа углеводородов. Он представляет собой высокочувствительный детектор, который производит точный и воспроизводимый анализ метана, этана, этилена, пропана, пропилена и всех других простых алканов и алкенов с длиной до пяти атомов углерода и до уровней ppm.

Для выполнения данного анализа есть две последовательно соединенные колонки, первая представляет собой отпарную колонку (оксид алюминия), которая улавливает полярные материалы (включая побочный продукт - воду и любые образующиеся продукты окисления) до промывки противотоком на более поздних этапах цикла. Вторая колонка, связанная с FID, представляет собой капиллярную колонку с оксидом алюминия, известную как колонка PLOT, которая выполняет фактическое разделение легких углеводородов. Вода и продукты окисления в данном методе не анализируют.

Для анализа легких газов, не относящихся к углеводородам, можно применять детектор теплопроводности (ДТП), для которого также применяют две колонки для выполнения своего анализа. Целевыми молекулами для данного анализа являются CO₂,

этилен, этан, водород, кислород, азот, метан и СО. Две применяемые здесь колонки представляют собой колонку с пористым полимером, известную как Hayes Sep N, которая выполняет часть разделения СО₂, этилена и этана. Вторая колонка представляет собой колонку с молекулярными ситами, в которой для проведения разделения применяют дифференциацию по размеру. Она отвечает за разделение Н₂, О₂, N₂, метана и СО.

В способе есть сложное и чувствительное к времени переключение между данными двумя колонками. Через первые 2 минуты или около того две колонки работают последовательно, но примерно через 2 минуты колонка с молекулярными ситами обходится, и разделение первых 3 компонентов завершается. Примерно через 5-7 минут колонки снова устанавливают последовательно, и легкие газы выходят из ситов в соответствии с их молекулярным размером.

Конечный результат представляет собой точный анализ всех вышеупомянутых компонентов из данных газофазных реакций с неподвижным слоем. Аналогичным образом проводят анализ других реакций и газов, специально не описанных выше.

4. Последующие продукты

Как отмечалось выше, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к катализаторам и каталитическим материалам и способам получения ряда ценных углеводородных соединений. Например, в одном варианте осуществления катализаторы или каталитические материалы являются пригодными для получения этилена из метана ОСМ реакцией. В другом варианте осуществления, катализаторы или каталитические материалы являются пригодными для получения этилена или пропилена окислительным дегидрированием этана или пропана, соответственно. Этилен и пропилен являются ценными соединениями, которые можно превратить в различные потребительские товары, включая полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, линейные спирты, винилацетат, алканы, альфа-олефины, различные топлива на основе углеводородов, этанол и подобные. Затем данные соединения можно подвергнуть дальнейшей переработке, применяя способы получения других ценных химических соединений и потребительских товаров. Пропилен можно аналогичным образом превратить в различные соединения и товары народного потребления, включая полипропилен, пропиленоксиды, пропанол и подобные.

Соответственно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения С₂ углеводородов ОСМ реакцией, способ включает контакт катализатора или каталитического материала, как описано в настоящем изобретении, с подаваемым газом, содержащим метан. В некоторых вариантах осуществления С₂ углеводороды выбраны из этана и этилена. В других вариантах осуществления настоящее изобретение относится к способу получения последующих продуктов этилена. Способ включает превращение этилена в последующий продукт этилена, где этилен получают каталитической реакцией, применяя катализатор или каталитический материал, описанный в настоящем изобретении (например, ОСМ). В некоторых вариантах осуществления последующий продукт этилена представляет собой

полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол или винилацетат. В других вариантах осуществления, последующий продукт этилена представляет собой газобензин. В еще других вариантах осуществления последующий продукт этилена включает пропилен, 1-бутен, 2-бутен, смешанные бутены, 1-гексен, 1-октен, гексан, октан, бензол, толуол, ксилол или их комбинации.

В другом варианте осуществления, обеспечивают способ получения этилена из метана, включающий контакт смеси, содержащей кислород и метан, при температуре ниже 950°C, ниже 900°C, ниже 850°C, ниже 800°C, ниже 750°C, ниже 700°C или ниже 650°C с катализатором или каталитический материал, как описано в настоящем изобретении.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение относится к способу получения продукта, включающего полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол или винилацетат, алкены, пропилен, алканы, ароматические соединения, спирты или их смеси. Способ включает превращение этилена в полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, этилендихлорид, этиленоксид, этилбензол, этанол или винилацетат, где этилен получали каталитической реакцией, применяя каталитические материалы, описанные в настоящем изобретении.

В более конкретных вариантах осуществления любого из способов выше, этилен получают ОСМ или ОDH реакцией или их комбинациями.

В одном конкретном варианте осуществления, настоящее изобретение относится к способу получения последующего продукта этилена и/или этана. Например, последующий продукт этилена может представлять собой углеводородное топливо, такое как газобензинили C₄-C₁₄ углеводороды, включая алканы, алкены и ароматические углеводороды. Некоторые конкретные примеры включают пропилен, 1-бутен, 2-бутен, смешанные бутены, 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, гексан, октан, бензол, толуол, ксилолы и подобные. Способ включает превращение метана в этилен, этан или их комбинации, применяя каталитический материал, описанный в настоящем изобретении, и дальнейшую олигомеризацию этилена и/или этана с получением последующего продукта этилена и/или этана. Например, метан можно превратить в этилен, этан или их комбинации ОСМ реакцией, как описано выше. Каталитические материалы могут содержать любой катализатор, и катализатор не ограничен в отношении морфологии или состава.

Катализатор может представлять собой неорганическую каталитическую поликристаллическую нанопроволоку, при этом нанопроволока имеет отношение эффективной длины к фактической длине меньше чем один и отношение сторон более чем десять, как измерено ПЭМ в режиме светлого поля при 5 кэВ, где нанопроволока содержит один или более элементы из любой из групп с 1 по 7, лантаноидов, актинидов или их комбинаций. Альтернативно, катализатор может быть неорганической нанопроволокой, содержащей один или более металлических элементов из любой из

групп с 1 по 7, лантаноидов, актинидов или их комбинаций и присадку, содержащую металлический элемент, полуметаллический элемент, неметаллический элемент или их комбинации. В других вариантах осуществления каталитические материалы содержат объемный катализатор. Катализаторы могут дополнительно содержать любое количество допирующих элементов, как обсуждается выше.

Способ начинается с загрузки метана (например, в качестве компонента природного газа) в ОСМ реактор. Затем реакцию ОСМ можно проводить, применяя катализатор или каталитический материал при ряде условий. Воду и CO_2 необязательно удаляют из выходящего потока, и непрореагировавший метан рециркулируют в ОСМ реактор.

Этилен извлекают и загружают в реактор олигомеризации. Необязательно поток этилена может содержать CO_2 , H_2O , N_2 , этан, C_3 и/или более длинные углеводороды. Затем олигомеризация до более высоких углеводородов (например, C_4 - C_{14}) протекает при любом количестве условий, известных специалистам в данной области техники. Например, олигомеризацию можно осуществлять, применяя любое количество катализаторов, известных специалистам в данной области техники. Примеры данных катализаторов включают каталитические цеолиты, кристаллические боросиликатные молекулярные сита, гомогенные металлогалогенидные катализаторы, Cr-катализаторы с пиррольными лигандами или другие катализаторы. Примерные способы конверсии этилена в высшие углеводородные продукты описаны в следующих ссылках: *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 May 15 2010; *Catalysis Today* Volume 6, Issue 3, January 1990, страницы 329-349; патент США № 5,968866; патент США № 6800702; патент США № 6521806; патент США № 7829749; патент США № 7867938; патент США № 7910670; патент США № 7414006 и *Chem. Commun.*, 2002, 858-859, каждая из которых включена в настоящее изобретение с помощью ссылки во всей своей полноте.

В определенных вариантах осуществления, примерные модули ОСМ и олигомеризации можно адаптировать для работы на месте добычи природного газа, например, на месторождении природного газа. Таким образом, природный газ может быть эффективно превращен в более ценные и легко транспортируемые углеводородные продукты без необходимости транспортировки природного газа на перерабатывающее предприятие.

Как применяют в настоящем изобретении, “газобензин” относится к смеси олигомеризованных этиленовых продуктов. В этой связи газобензин состоит из углеводородов, содержащих 5 или более атомов углерода. Примеры компонентов газобензина включают линейные, разветвленные или циклические алканы, алкены и

алкины, а также ароматические углеводороды. Например, в некоторых вариантах осуществления газобензин содержит 1-пентен, 1-гексен, циклогексен, 1-октен, бензол, толуол, диметилбензол, ксилолы, нафталин или другие олигомеризованные этиленовые продукты или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления газобензин также может содержать C3 и C4 углеводороды, растворенные в жидком газобензине. Данная смесь находит особенное применение в любом количестве промышленных применений, например, газобензин применяют в качестве сырья на нефтеперерабатывающих заводах, в качестве топливной смеси операторами топливных терминалов, в качестве разбавителей тяжелой нефти в нефтепроводах и в других применениях. Другие применения для газобензина являются хорошо известными специалистам в данной области техники.

ПРИМЕР 1

Каталитический материал, содержащий носитель, имеющий средние диаметры пор 0,15 микрометров

Катализатор для окислительной конденсации метана получали способом пропитки по влагеомкости. Носитель из оксида алюминия (Al_2O_3) раздавливали и просеивали таким образом, чтобы размер частиц носителя находился в диапазоне от 2,0 до 2,7 миллиметров (мм). Анализ распределения пор по размерам выявил средний диаметр пор 0,15 микрометров. Частицы оксида алюминия вымачивали в водном растворе, содержащем 20% $Nd(NO_3)_3$ по весу. Материал сушили и прокачивали при $700^\circ C$. Полученный в результате материал содержал 7,6% Nd по весу. Затем данный материал загружали в реактор с набивным слоем. Реактор с насадочным слоем нагревали до $600^\circ C$. Смесь метана и кислорода пропускали через слой с объемной скоростью 21000 ч-1 и давлением 60 фунтов на квадратный дюйм. В этих условиях селективность C2+ составила 44,5%.

ПРИМЕР 2

Каталитический материал, содержащий носитель, имеющий средние диаметры пор 20 микрометров

Катализатор для окислительной конденсации метана получали способом пропитки по влагеомкости. Носитель из оксида алюминия (Al_2O_3) раздавливали и просеивали таким образом, чтобы размер частиц носителя находился в диапазоне от 2,0 до 2,7 миллиметров (мм). Анализ распределения пор по размерам выявил средний диаметр пор 20 микрометров. Частицы оксида алюминия вымачивали в водном растворе, содержащем 20% $Nd(NO_3)_3$ по весу. Материал сушили и прокачивали при $700^\circ C$. Полученный в результате материал содержал 7,6% Nd по весу. Затем данный материал загружали в реактор с набивным слоем. Реактор с насадочным слоем нагревали до $600^\circ C$. Смесь метана и кислорода пропускали через слой с объемной скоростью 21000 ч-1 и давлением 60 фунтов на квадратный дюйм. В этих условиях селективность C2+ составила 51,0%.

ПРИМЕР 3

Окислительная конденсация метана, применяя каталитические материалы, содержащие NO_3 и носители с различными диаметрами пор и площадями поверхности

В таблице 1 приведены данные для различных каталитических материалов,

полученных согласно примерам 1 и 2. Применяли носители с разными модальными размерами пор и площадями поверхности. Конечные уровни загрузки Nd измеряли после одной или нескольких пропиток носителей активным предшественником материала $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. После многократных промывок раствором Nd для всех носителей катализатора был получен уровень загрузки Nd приблизительно 8 мас. %.

Таблица 1. Уровень загрузки Nd в каталитических материалах

Носитель (№)	Диаметр пор (мкм)	Площадь поверхности носителя ($\text{м}^2/\text{г}$)	Nd промывки (№)	Уровень загрузки Nd (мас.%)
1	1/10/250	0,75	2	8,2
			2	7,8
2	1,2	1,0	4	8,3
			4	8,0
3	2,0	0,05	4	7,4
			5	7,9
4	0,15	5,0	2	7,6
			2	7,8

В таблицах 2 и 3 приведены данные по C_2^+ селективности различных каталитических материалов, полученных в соответствии с примерами 1 и 2. Применяли носители с разными модальными размерами пор и площадями поверхности. Каталитический материал с носителем, который имеет диаметр пор 0,15 мкм, демонстрирует самую низкую селективность, в то время как каталитические материалы с носителями, которые имеют диаметр пор более 1 мкм, демонстрируют значительно более высокую селективность C_2^+ . Данные показывают, что селективность C_2^+ увеличивается с увеличением размера пор носителя и увеличением уровня загрузки активного материала Nd.

Таблица 2. Свойства каталитических материалов

Носитель (№)	медианный диаметр пор (мкм)	Площадь поверхности носителя ($\text{м}^2/\text{г}$)	C_2^+ Селективность (%)
1	0,15	5,0	45,7
2	1,2	1,0	50,9
3	3	0,18	50,7
4	20	0,05	51,0
5	1/10/250	0,75	53,3

Таблица 3. Свойства каталитических материалов

Носитель (№)	Диаметр пор (мкм)	Объем пор (см ³ /г)	Площадь поверхности носителя (м ² /г)	Плотность (г/мл)	Уровень загрузки и Nd ₂ O ₃ (м ² /г)	C2+ селективность (%)
1	1,1/54,4	0,46	0,79	0,83	14,6	54,0
2	1,1/27,7	0,46	0,80	0,81	14,7	53,0
3	1,1/23	0,45	0,76	0,85	14,2	50,1
4	0,9	0,23	0,81	1,25	10,0	48,1
5	0,6	0,19	0,99	1,36	9,3	47,6
6	0,9	0,25	0,93	1,19	11,0	47,4

Площадь поверхности каталитического материала после пропитки ОСМ активным катализатором связана с загрузкой ОСМ активного катализатора на носитель. На фигуре 2 показана площадь поверхности каталитического материала, измеренная с помощью адсорбции N₂ и Hg порометрией как функция загрузки активного катализатора ОСМ (например, Nd₂O₃). Увеличение загрузки активного материала увеличивает площадь поверхности катализатора в широком диапазоне загрузок. Увеличенная площадь поверхности катализатора обеспечивает больше участков каталитической реакции, что улучшает каталитические характеристики каталитического материала.

Фигура 3 показывает характеристики каталитических материалов, полученных согласно примерам 1 и 2, при различных давлениях, температурах и объемных скоростях, соответственно. Селективность C2+ увеличивается по мере увеличения уровня загрузки Nd₂O₃ на носитель. C2+ Селективность каталитического материала составляет более 25% при температуре приблизительно 600°C, поскольку уровень загрузки Nd₂O₃ в каталитический материал составляет более 7 мас.% при GHSV более 2000 ч-1. C2+ Селективность дополнительно увеличивается при более высокой GHSV. Например, поскольку GHSV составляет более 2000 ч-1, C2+ селективность каталитического материала составляет более 30% при температуре приблизительно 600°C.

ПРИМЕР 4

Каталитические материалы, содержащие катализаторы формулы (I)

Каталитические материалы, содержащие катализаторы формулы (I) получали смешением подходящих элементов в виде их нитрата или оксида, пропиткой носителя полученной в результате смесью и прокаливанием смеси.

Фигура 4 показывает сравнительные результаты C2+ селективность для каталитического материала (A), содержащего катализатор формулы (I) и алюминиевый носитель, и каталитического материала (B), содержащего катализатор формулы (I) и кремнеземный носитель, как функция рабочего времени (TOS). Как показано на фигуре 4, каталитический материал (A), в котором катализатор наносили на оксид алюминия в альфа фазе, имел C2+ селективность более чем 65% при температурах приблизительно

800°C и давлении приблизительно 8 бар изб, которая является большей чем C2+ селективность каталитического материала (B), в котором катализатор наносили на оксид кремния. Каталитический материал (A) также показывал улучшенную стабильность по сравнению с каталитическим материалом (B). При измерении C2+ селективности в реакторе при том же TOS, изменение C2+ селективности для каталитического материала (A) является меньшим чем изменение C2+ селективности для каталитического материала (B).

Фигура 5 изображает C2+ селективность и C2 выход как функция TOS для каталитического материала (A) и каталитического материала (B), соответственно, при двух температурных циклах. Каталитический материал (A) имеет большую стабильность, чем каталитический материал (B). После нагревания в реакторе при двух температурных циклах от 300°C до 800°C, показатели C2+ селективности и C2 выхода каталитического материала (A) указывают на то, что каталитический материал (A) является более стабильным, чем каталитический материал (B), что показывает снижение как C2+ селективности, так и C2 выхода.

ПРИМЕР 5

ОСМ, катализируемая каталитическими материалами, содержащими катализаторы формулы (I)

Подаваемый газ, содержащий метан, кислород и пар, контактирует с каталитическим материалом, содержащим катализатор формулы (I). Фигура 6 обеспечивает данные об общем выходе для каталитического материала (C), содержащего катализатор формулы (I), и каталитического материала (D), содержащего катализатор формулы (I), допированного нанопроволокой из оксида лантаноида. Как показано на фигуре 6, общий выход для обоих каталитических материалов увеличивается по мере увеличения молярной концентрации пара в подаваемом газе.

ПРИМЕР 6

ОСМ, катализируемая катализатором формулы (IIЕ)

Подаваемый газ, содержащий метан, кислород и пар, контактирует с катализатором формулы (II). Фигура 7 показывает сравнительные результаты по выходам для катализатора формулы (IIЕ), когда подаваемый газ содержит пар, относительно подаваемого газа, который не содержит пар. Катализатор формулы (IIЕ) содержит приблизительно 10% Вi присадки. Как показано на фигуре 7, катализатор формулы (IIЕ) имеет выход более чем 10% при температуре выше 700°C в присутствии пара, который является большим, чем соответствующий выход, когда пар не присутствует при тех же условиях.

ПРИМЕР 7

Катализаторы оксидов лантаноидов

Катализаторы оксидов лантаноидов получали смешением подходящих элементов в их нитратной или оксидной форме и прокаливанием полученной в результате смеси. Фигуры 8 и 9 обеспечивают данные о C2 выходе, C2+ селективности и конверсии метана

для катализатора оксида лантаноида и смешанного оксида лантаноида, соответственно.

Оксид лантаноида (Фигура 8) содержал кальциевую присадку. Данный катализатор имеет C2+ селективность более чем 40% при температурах выше 700°C.

Смешанный оксид лантаноида (Фигура 9) содержал приблизительно равные количества Sr/Hf/La допирующих добавок и нанопроволоку из смешанного оксида лантаноида. Данный катализатор имел C2+ селективность более чем 60% при температурах выше 700°C.

Различные варианты осуществления, описанные выше, можно комбинировать, получая дополнительные варианты осуществления. Все патенты США, публикации заявок на патенты США, заявки на патенты США, зарубежные патенты, заявки на иностранные патенты и непатентные публикации, упомянутые в настоящем изобретении и/или перечисленные в листе данных заявки, включая, но не ограничиваясь, предварительную заявку США с серийным № 62/309284, поданную 16 марта 2016 г., полностью включенную в настоящее изобретение с помощью ссылки. Аспекты вариантов осуществления можно изменять, если необходимо применять концепции различных патентов, заявок и публикаций, обеспечивая еще дополнительные варианты осуществления.

Данные и другие изменения могут быть внесены в варианты осуществления в свете вышеприведенного подробного описания. В общем, в следующей формуле изобретения применяемые термины не должны толковаться как ограничивающие формулу изобретения конкретными вариантами осуществления, описанными в настоящем описании и формуле изобретения, но должны толковаться как включающие все возможные варианты осуществления наряду с полным объемом эквивалентов, на которые имеет право формула изобретения. Соответственно, формула изобретения не ограничивается данным описанием.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для окислительной конденсации метана, имеющий следующую формулу:



где:

A представляет собой натрий (Na);

B представляет собой марганец (Mn), церий (Ce) или их комбинацию;

C представляет собой вольфрам (W);

O представляет собой кислород; и

x, y и z независимо представляют собой числа большие чем 0, и x, y и z выбраны так, чтобы $A_x B_y C_z O_4$ имел суммарный заряд 0,

причем катализатор дополнительно содержит, по меньшей мере, одну присадку, выбранную из лантаноидов,

где катализатор имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана (ОСМ) при температуре, по меньшей мере, приблизительно 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

2. Катализатор по п. 1, где катализатор содержит $NaMnWO_4$.

3. Катализатор по п. 1, где катализатор содержит $NaCeWO_4$.

4. Катализатор по п. 1, где катализатор содержит $NaMn_q Ce_{(1-q)} WO_4$, где q представляет собой число, большее чем 0 и меньше чем 1.

5. Катализатор по п. 1, где, по меньшей мере, одна присадка содержит La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb или Lu.

6. Катализатор по любому из пунктов 1-5, где, по меньшей мере, одна присадка представляет собой оксид, по меньшей мере, одного лантаноидного элемента.

7. Катализатор по п. 6, где оксид, по меньшей мере, одного лантаноидного элемента включает La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 или Pr_2O_3 .

8. Катализатор по п. 6, где оксид, по меньшей мере, одного лантаноидного элемента включает $Ln1_{4-m} Ln2_m O_6$, где каждый из Ln1 и Ln2 независимо представляет собой лантаноидный элемент, где Ln1 и Ln2 не являются одинаковыми, и m представляет собой число в диапазоне от больше чем 0 до меньше чем 4.

9. Катализатор по п. 8, где оксид, по меньшей мере, одного лантаноидного элемента включает 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.

10. Катализатор по любому из пунктов 1-9, где, по меньшей мере, одна присадка включает нанопроволоку.

11. Катализатор, содержащий перовскит, имеющий следующую формулу:



где:

каждый из A^1 , A^2 и A^3 независимо представляет собой элемент из группы 2

периодической таблицы;

каждый из B^1 , B^2 , B^3 и B^4 независимо представляет собой элемент из группы 4, группы 13 или лантаноидов периодической таблицы;

O представляет собой кислород;

каждый из α , β , χ независимо представляет собой число в диапазоне 0-1, и α , β и χ выбраны так, чтобы сумма α , β , χ составляла приблизительно 1; и

каждый из w , x , y и z независимо представляет собой число в диапазоне 0-1, и w , x и y выбраны так, чтобы сумма w , x , y и z составляла приблизительно 1, и

где катализатор имеет $C2+$ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана (ОСМ) при температуре, по меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

12. Катализатор по п. 11, где каждый из A^1 , A^2 и A^3 независимо представляет собой кальций (Ca), стронций (Sr) или барий (Ba).

13. Катализатор по любому из пунктов 11-12, где B^1 представляет собой церий (Ce), титан (Ti), цирконий (Zr) или гафний (Hf).

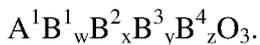
14. Катализатор по любому из пунктов 11-13, где B^2 представляет собой индий (In).

15. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где B^3 и B^4 независимо представляют собой лантан (La), неодим (Nd), европий (Eu), гадолиний (Gd) или иттербий (Yb).

16. Катализатор по п. 11-14, где перовскит включает $Ca_\alpha Ba_\beta Sr_\chi Ti_w In_x La_y Nd_z O_3$ или $Ca_\alpha Ba_\beta Sr_\chi Ti_w In_x Nd_y Eu_z O_3$.

17. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где α равно 1, и сумма w , x , y и z составляет приблизительно 1.

18. Катализатор по п. 17, где перовскит имеет следующую формулу:



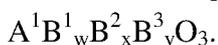
19. Катализатор по любому из пунктов 17-18, где перовскит включает $CaZr_w In_x La_y Nd_z O_3$, $CaZr_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $CaCe_w In_x La_y Nd_z O_3$, $CaTi_w In_x Nd_y Eu_z O_3$ или $CaTi_w In_x La_y Nd_z O_3$.

20. Катализатор по любому из пунктов 17-18, где перовскит включает $SrZr_w In_x La_y Nd_z O_3$, $SrZr_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $SrCe_w In_x La_y Nd_z O_3$ или $SrCe_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $SrTi_w In_x Nd_y Eu_z O_3$ или $SrTi_w In_x La_y Nd_z O_3$.

21. Катализатор по любому из пунктов 17-18, где перовскит включает $BaZr_w In_x La_y Nd_z O_3$, $BaZr_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $BaCe_w In_x La_y Nd_z O_3$ или $BaCe_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $BaTi_w In_x La_y Nd_z O_3$, $BaTi_w In_x Nd_y Eu_z O_3$, $BaHf_w In_x La_y Nd_z O_3$ или $BaHf_w In_x Nd_y Eu_z O_3$.

22. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где α равно 1, и сумма w , x и y составляет приблизительно 1.

23. Катализатор по п. 22, где перовскит имеет следующую формулу:



24. Катализатор по любому из пунктов 22-23, где перовскит включает $CaZr_w In_x La_y O_3$, $CaZr_w In_x Nd_y O_3$, $CaZr_w In_x Gd_y O_3$, $CaZr_w In_x Yb_y O_3$, $CaCe_w In_x La_y O_3$,

$\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$,
 $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$ или $\text{CaTi}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$.

25. Катализатор по любому из пунктов 22-23, где перовскит включает $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$,
 $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$,
 $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$ или $\text{SrTi}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$.

26. Катализатор по любому из пунктов 22-23, где перовскит включает $\text{BaZr}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{BaZr}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{BaZr}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{BaZr}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{BaCe}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$,
 $\text{BaCe}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{BaCe}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{BaCe}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{BaTi}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{BaTi}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$,
 $\text{BaTi}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{BaTi}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$ или
 $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$.

27. Катализатор по любому из пунктов 22-23, где перовскит включает $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{La}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Nd}_y\text{O}_3$,
 $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Gd}_y\text{O}_3$ или $\text{BaHf}_w\text{In}_x\text{Yb}_y\text{O}_3$.

28. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где α равно 1, и сумма w , u и z составляет приблизительно 1.

29. Катализатор по п. 28, где перовскит имеет следующую формулу:



30. Катализатор по любому из пунктов 28-29, где перовскит включает $\text{CaZr}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{CaZr}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{CaCe}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{CaTi}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$ или
 $\text{CaTi}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$.

31. Катализатор по любому из пунктов 28-29, где перовскит включает $\text{SrZr}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{SrZr}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{SrCe}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{SrTi}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$ или
 $\text{SrTi}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$.

32. Катализатор по любому из пунктов 28-29, где перовскит включает $\text{BaZr}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{BaZr}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{BaCe}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$, $\text{BaCe}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{BaTi}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$,
 $\text{BaTi}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{La}_y\text{Nd}_z\text{O}_3$ или $\text{BaHf}_w\text{Nd}_y\text{Eu}_z\text{O}_3$.

33. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где α равно 1, и сумма w и u составляет приблизительно 1.

34. Катализатор по п. 33, где перовскит имеет следующую формулу:



35. Катализатор по любому из пунктов 33-34, где перовскит включает $\text{BaHf}_w\text{La}_y\text{O}_3$,
 $\text{BaHf}_w\text{Nd}_y\text{O}_3$, $\text{BaHf}_w\text{Gd}_y\text{O}_3$ или $\text{BaHf}_w\text{Yb}_y\text{O}_3$.

36. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где α равно приблизительно 1, и w равно 1.

37. Катализатор по п. 36, где перовскит имеет следующую формулу:



38. Катализатор по любому из пунктов 36-37, где перовскит включает CaZrO_3 ,
 CaCeO_3 , CaTiO_3 , SrZrO_3 , SrCeO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 , BaTiO_3 или BaHfO_3 .

39. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где сумма α и β составляет

приблизительно 1, и сумма w, x и y составляет приблизительно 1.

40. Катализатор по п. 39, где перовскит имеет следующую формулу:



41. Катализатор по любому из пунктов 39-40, где перовскит включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xGd_yO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xYb_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xGd_yO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xYb_yO_3$.

42. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где сумма α и β составляет приблизительно 1, и сумма w, y и z составляет приблизительно 1.

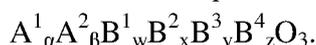
43. Катализатор по п. 42, где перовскит имеет следующую формулу:



44. Катализатор по любому из пунктов 42-43, где перовскит включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wLa_yNd_zO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wNd_yEu_zO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wNd_yEu_zO_3$.

45. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где сумма α и β составляет приблизительно 1, и сумма w, x, y и z составляет приблизительно 1.

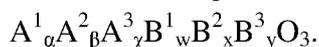
46. Катализатор по п. 45, где перовскит имеет следующую формулу:



47. Катализатор по любому из пунктов 45-46, где перовскит включает $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yNd_zO_3$, $Ba_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yEu_zO_3$, $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Sr_{\beta}Ti_wIn_xNd_yEu_zO_3$.

48. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где сумма α , β и χ составляет приблизительно 1, и сумма w, x и y составляет приблизительно 1.

49. Катализатор по п. 48, где перовскит имеет следующую формулу:



50. Катализатор по любому из пунктов 48-49, где перовскит включает $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wIn_xLa_yO_3$, $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wIn_xNd_yO_3$, $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wIn_xGd_yO_3$ или $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wIn_xYb_yO_3$.

51. Катализатор по любому из пунктов 11-14, где сумма α , β и χ составляет приблизительно 1, и сумма w, y и z составляет приблизительно 1.

52. Катализатор по п. 51, где перовскит имеет следующую формулу:



53. Катализатор по любому из пунктов 51-52, где перовскит включает $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wLa_yNd_zO_3$ или $Ca_{\alpha}Ba_{\beta}Sr_{\chi}Ti_wNd_yEu_zO_3$.

54. Катализатор по любому из пунктов 11-53, где катализатор дополнительно содержит присадку, выбранную из одного или более элементов группы 13 и лантаноидов.

55. Катализатор по п. 54, где присадка включает множество нанопроволок.

56. Катализатор по любому из пунктов 54-55, где присадка включает оксид элемента из группы 13 и лантаноидов.

57. Катализатор по п. 56, где присадка включает La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 или их комбинации.

58. Катализатор по любому из пунктов 54-55, где присадка включает оксид двух

или более элементов из группы 13 и лантаноидов.

59. Катализатор по п. 58, где оксид включает бинарный смешанный оксид металла или тройной смешанный оксид металла.

60. Катализатор по п. 59, где присадка включает 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.

61. Катализатор, содержащий оксид, гидроксид или оксигидроксид самария (Sm), где катализатор имеет C_2^+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана (ОСМ) при температуре, по меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

62. Катализатор по п. 61, дополнительно содержащий одну или более допирующих добавок, содержащих Ba, Sr, Ca, Na, Ce, Ba/Ce, Ba/Sr, Ca/Sr или Na/Ce.

63. Катализатор по п. 62, где одна или более допирующих добавок включает нанопроволоку.

64. Катализатор по любому из пунктов 1-63, где катализатор имеет C_2^+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по меньшей мере, 600°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб.

65. Катализатор по любому из пунктов 1-63, где катализатор сохраняет, по меньшей мере, 90% C_2 селективности после того, как катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение приблизительно 1000 часов.

66. Катализатор по любому из пунктов 1-63, где катализатор сохраняет, по меньшей мере, 90% C_2 селективности после того, как катализатор применяют в качестве гетерогенного катализатора в окислительной конденсации метана в течение приблизительно 1000 часов при объемной скорости подачи газа (GHSV).

67. Катализатор по любому из пунктов 1-63, в комбинации с носителем.

68. Катализатор по п. 67, где катализатор нанесен на носитель, импрегнирован в носитель или представляет собой комбинацию указанных вариантов.

69. Катализатор по п. 68, где катализаторы нанесены на носитель в виде пленки.

70. Катализатор по п. 68, где катализаторы нанесены на носитель в виде частиц.

71. Катализатор по любому из пунктов 67-70, где носитель имеет, по меньшей мере, одно из следующего:

а. по меньшей мере, 80% оксида алюминия;

б. объем пор более чем приблизительно 0,3 кубических сантиметров на грамм ($\text{см}^3/\text{г}$); или

с. бимодальное распределение размеров пор.

72. Катализатор по любому из пунктов 67-71, где носитель включает альфа-фазу оксида алюминия, гамма-фазу оксида алюминия или их комбинацию.

73. Катализатор по любому из пунктов 67-72, где оксид алюминия представляет

собой, по меньшей мере, на 75% альфа-фазу оксида алюминия.

74. Катализатор по любому из пунктов 67-73, где на графике зависимости объема пор от диаметра пор имеет место бимодальное распределение размеров пор.

75. Катализатор по п. 74, где бимодальное распределение размеров пор имеет первый локальный максимум диаметра пор, который является меньшим чем приблизительно 5 микрон, и второй локальный максимум диаметра пор, который является большим чем приблизительно 15 микрон.

76. Катализатор по любому из пунктов 67-70, где носитель содержит диоксид циркония.

77. Катализатор по п. 76, где носитель дополнительно содержит стабилизирующий агент, выбранный из Yb, Ce, Al или их комбинаций.

78. Катализатор по любому из пунктов 67-77, где носитель имеет площадь поверхности, по меньшей мере, 0,5 м²/г.

79. Каталитический материал, содержащий ОСМ-активный катализатор в комбинации с носителем, где ОСМ-активный катализатор содержит один или более элементов из лантаноидов, и носитель содержит альфа-фазу оксида алюминия, гамма-фазу оксида алюминия или их комбинацию.

80. Каталитический материал по п. 79, где носитель содержит альфа-фазу оксида алюминия.

81. Каталитический материал по п. 79, где носитель содержит гамма-фазу оксида алюминия.

82. Каталитический материал по п. 79, где носитель содержит, по меньшей мере, 75% альфа-фазы оксида алюминия в.

83. Каталитический материал по п. 79, где носитель имеет, по меньшей мере, одно из следующего:

а. по меньшей мере, 80% оксида алюминия;

б. объем пор более чем приблизительно 0,3 кубических сантиметра на грамм (см³/г); или

с. бимодальное распределение размеров пор.

84. Каталитический материал по любому из пунктов 79-84, где ОСМ-активный катализатор содержит множество нанопроволок.

85. Каталитический материал по любому из пунктов 79-84, где весовое соотношение ОСМ активного катализатора к носителю находится в диапазоне 95:5-5:95.

86. Каталитический материал по любому из пунктов 79-85, где ОСМ-активный катализатор содержит оксид лантаноидов или смешанный оксид лантаноидов.

87. Каталитический материал по п. 86, где ОСМ-активный катализатор содержит Nd₂O₃, Eu₂O₃, Pr₂O₃ или их комбинации.

88. Каталитический материал по любому из пунктов 79-87, где каталитический материал имеет C2+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по

меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

89. Формованный каталитический материал, содержащий катализатор по любому из пунктов 1-78, или каталитический материал по любому из пунктов 79-88, причем формованный каталитический материал дополнительно имеет прочность на раздавливание более чем 1 Н/мм² после воздействия пара в течение некоторого времени.

90. Формованный каталитический материал по п. 89, где формованный каталитический материал представляет собой прессованную гранулу, экструдат, отлитое изделие или монолит.

91. Формованный каталитический материал по любому из пунктов 89-90, где форма формованного каталитического материала выбрана из цилиндрической, стержневидной, звездообразной, ребристой, трехлепестковой, дисковой, полой, тороидальной, кольцеобразной, гранулоподобной, трубчатой, сферической, сотообразной, кубкообразной, чашеобразной и неправильной формы.

92. Формованный каталитический материал по любому из пунктов 89-91, где формованный каталитический материал имеет прочность на раздавливание более чем 10 Н/мм².

93. Способ окислительной конденсации метана (ОСМ), причем способ включает приведение подаваемого газа, содержащего метан и кислород, в контакт с катализатором по любому из пунктов 1-78 или каталитическим материалом по любому из пунктов 79-92 при температуре в диапазоне от приблизительно 400°C до приблизительно 950°C, с получением газообразного продукта, содержащего C₂+ углеводороды.

94. Способ по п. 93, дополнительно включающий введение подаваемого газа при температуре на входе в диапазоне от приблизительно 400°C до приблизительно 900°C.

95. Способ по любому из пунктов 93-94, где подаваемый газ дополнительно содержит пар.

96. Способ по любому из пунктов 93-95, где подаваемый газ дополнительно содержит этан.

97. Способ по любому из пунктов 95-96, где молярное отношение пара к метану в подаваемом газе находится в диапазоне от приблизительно 0,25-1 до приблизительно 5-1.

98. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический материал имеет C₂+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор или каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по меньшей мере, 400°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 2 бар изб.

99. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический материал имеет C₂+ селективность, по меньшей мере, 20%, когда катализатор или каталитический материал применяют в качестве гетерогенного катализатора в ОСМ при температуре, по меньшей мере, 600°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 8 бар изб.

100. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический

материал контактирует с подаваемым газом при объемной скорости подачи газа более чем 1000 ч^{-1} .

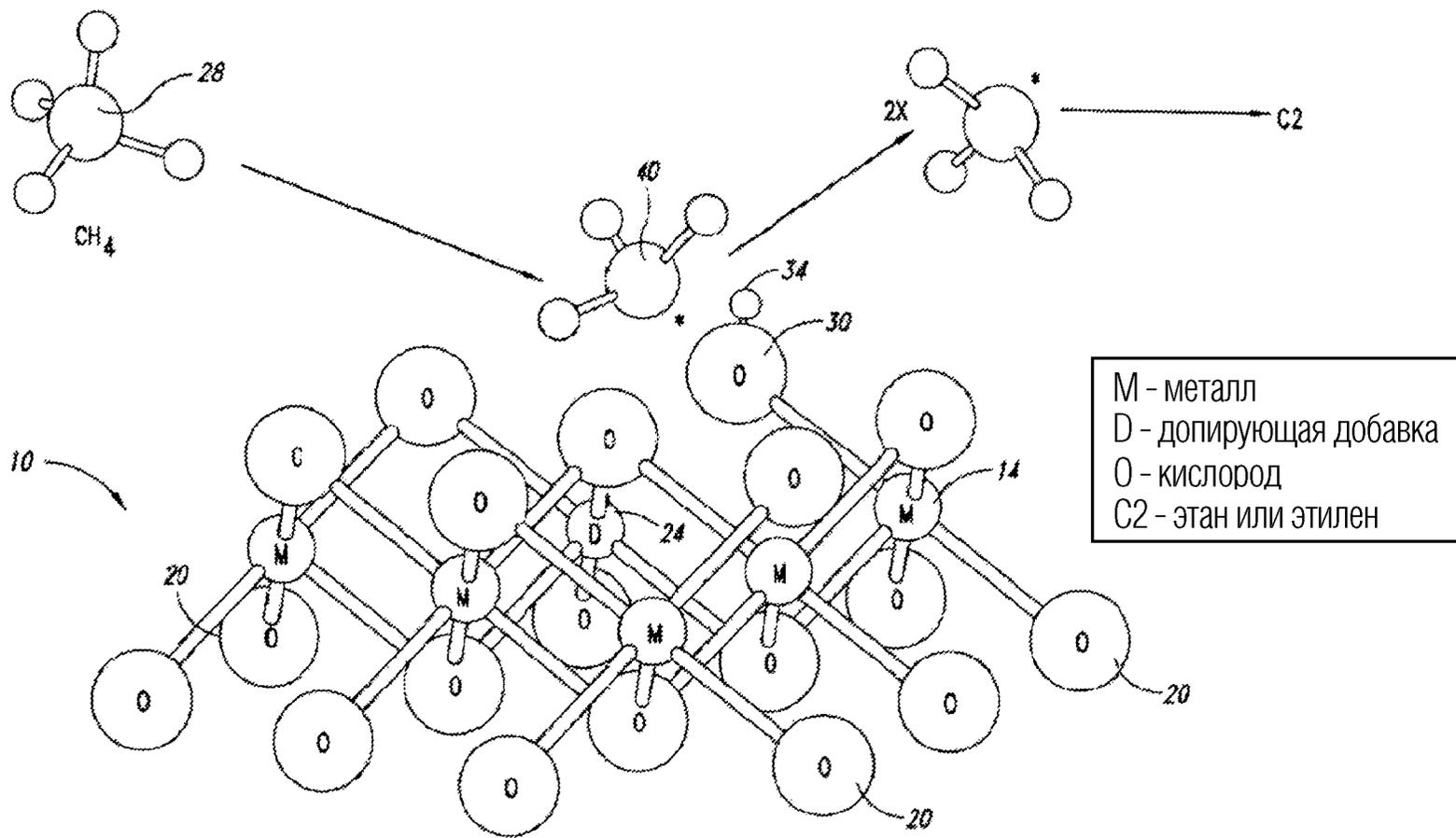
101. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический материал контактирует с подаваемым газом при объемной скорости подачи газа более чем 10000 ч^{-1} .

102. Способ по любому из пунктов 95-97, где конверсия метана катализатором или каталитическим материалом, когда подаваемый газ содержит пар, составляет, по меньшей мере, приблизительно 150% конверсии метана катализатором или каталитическим материалом, когда подаваемый газ не содержит пара.

103. Способ по любому из пунктов 95-97, где $\text{C}2+$ селективность катализатора или каталитического материала, когда подаваемый газ содержит пар, составляет, по меньшей мере, приблизительно 150% конверсии метана катализатором или каталитическим материалом, когда подаваемый газ не содержит пара.

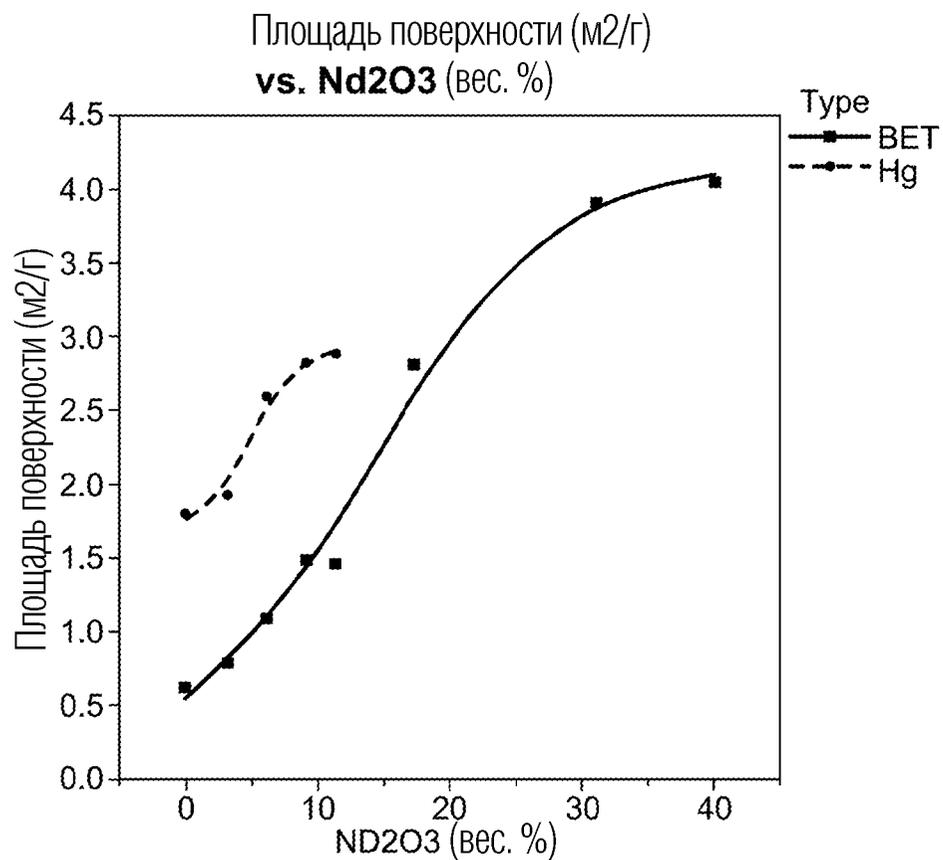
104. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический материал сохраняет, по меньшей мере, 90% $\text{C}2$ селективности после контакта с подаваемым газом в течение приблизительно 1000 часов.

105. Способ по любому из пунктов 93-97, где катализатор или каталитический материал сохраняет, по меньшей мере, 90% $\text{C}2$ селективности после контакта с подаваемым газом в течение приблизительно 10000 часов.

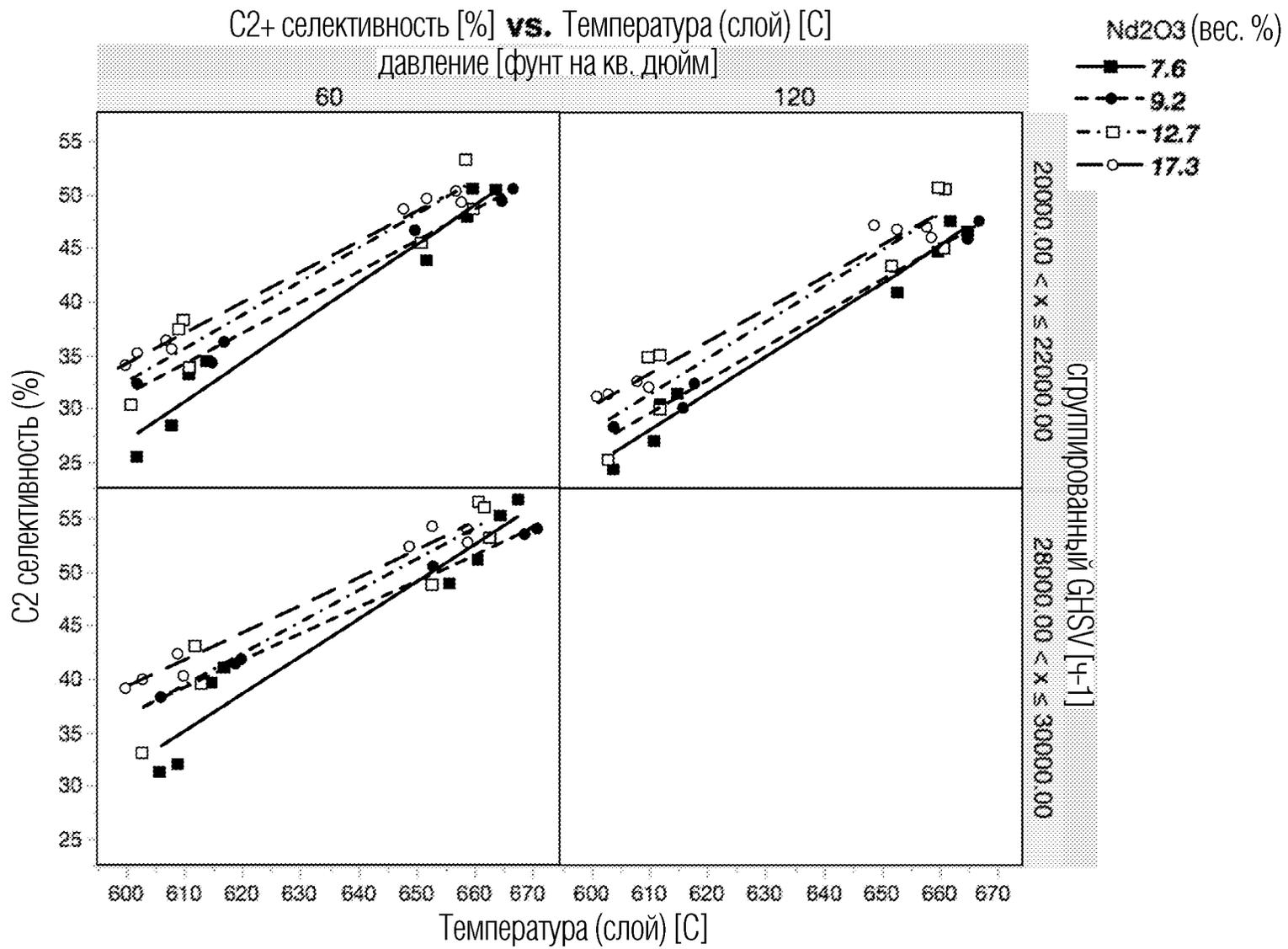


ФИГ. 1

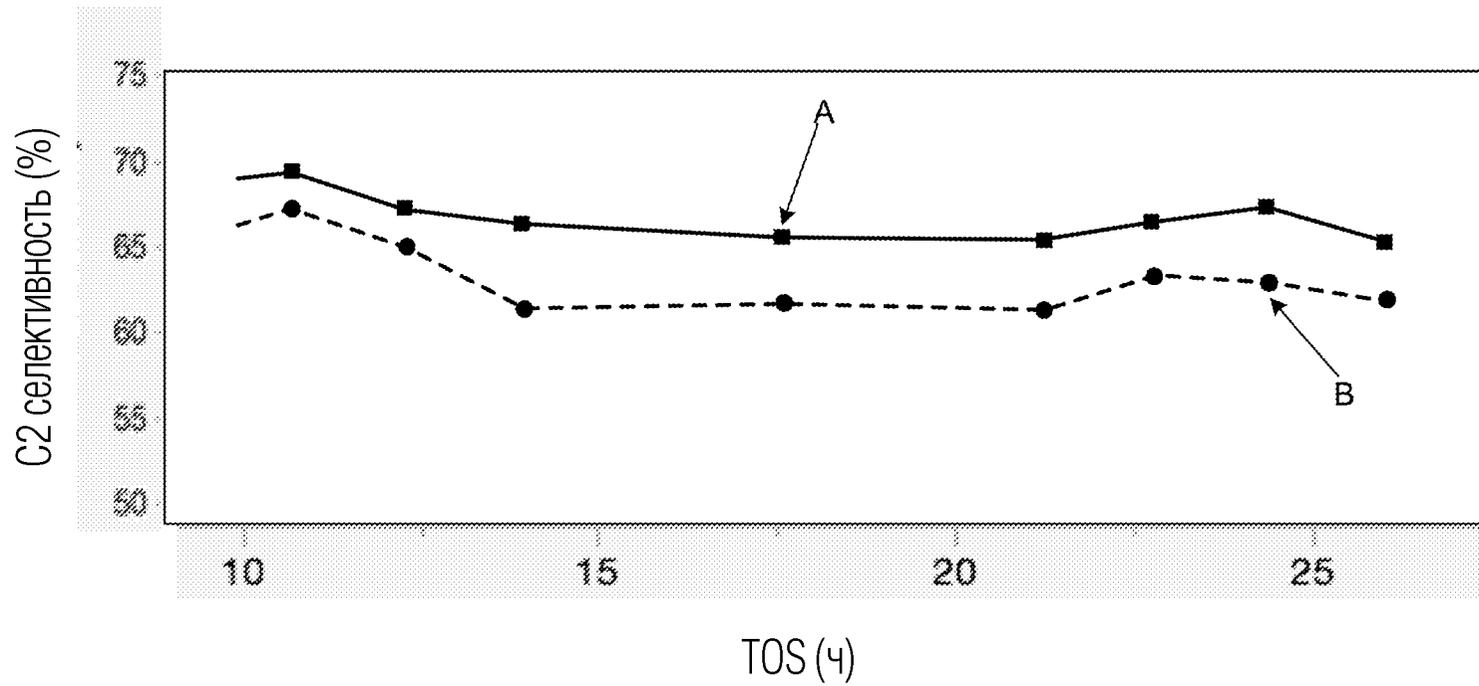
Nd ₂ O ₃ (вес. %)	Hg порометрия (м ² /г)	ВЕТ (м ² /г)
0	1.788	0.6117
3.2	1.919	0.7778
6.2	2.588	1.0793
9.2	2.819	1.4770
11.4	2.881	1.4518
17.3		2.8054
31.2		3.9063
40.2		4.0476
100		4.7108



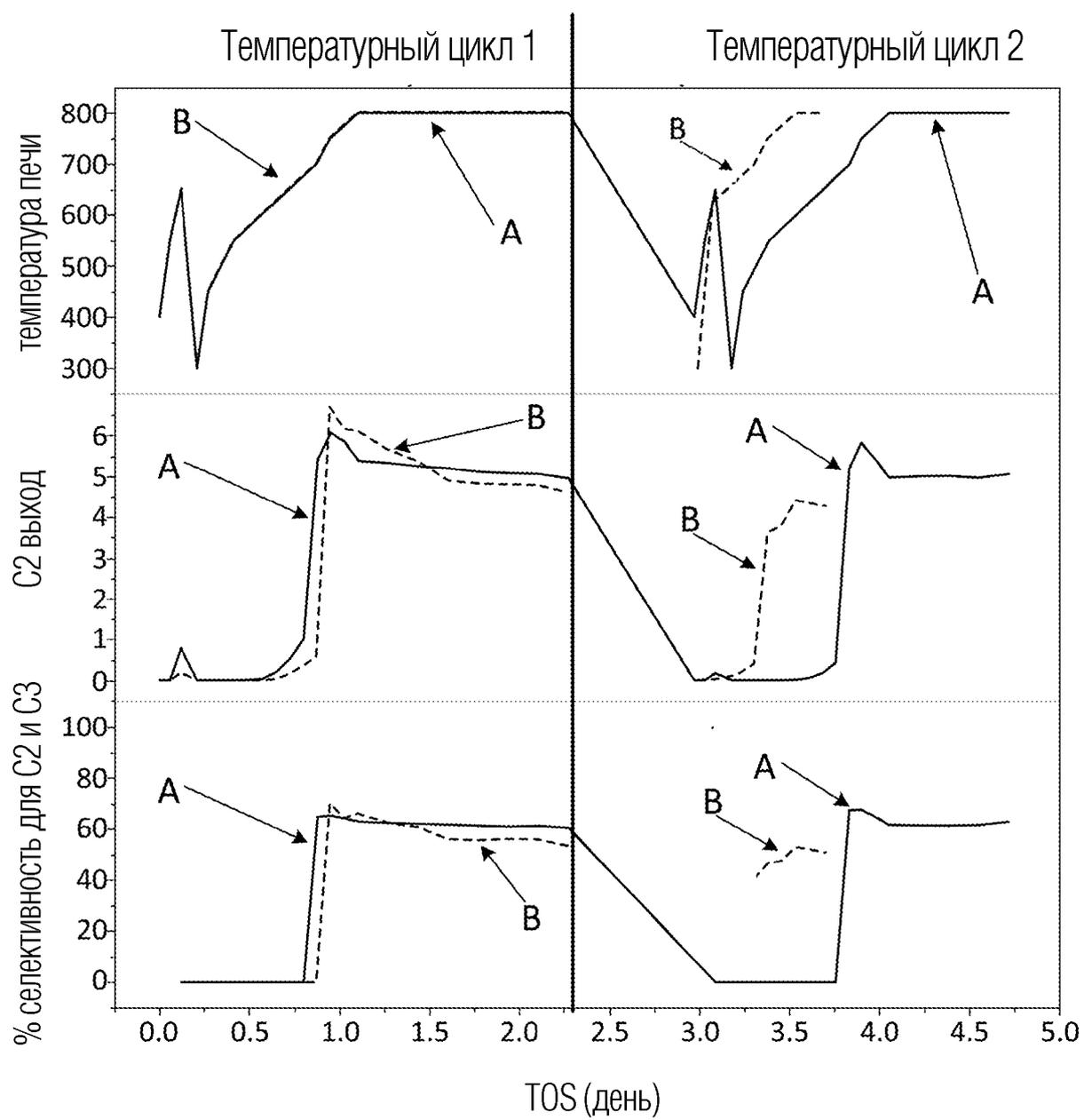
ФИГ. 2



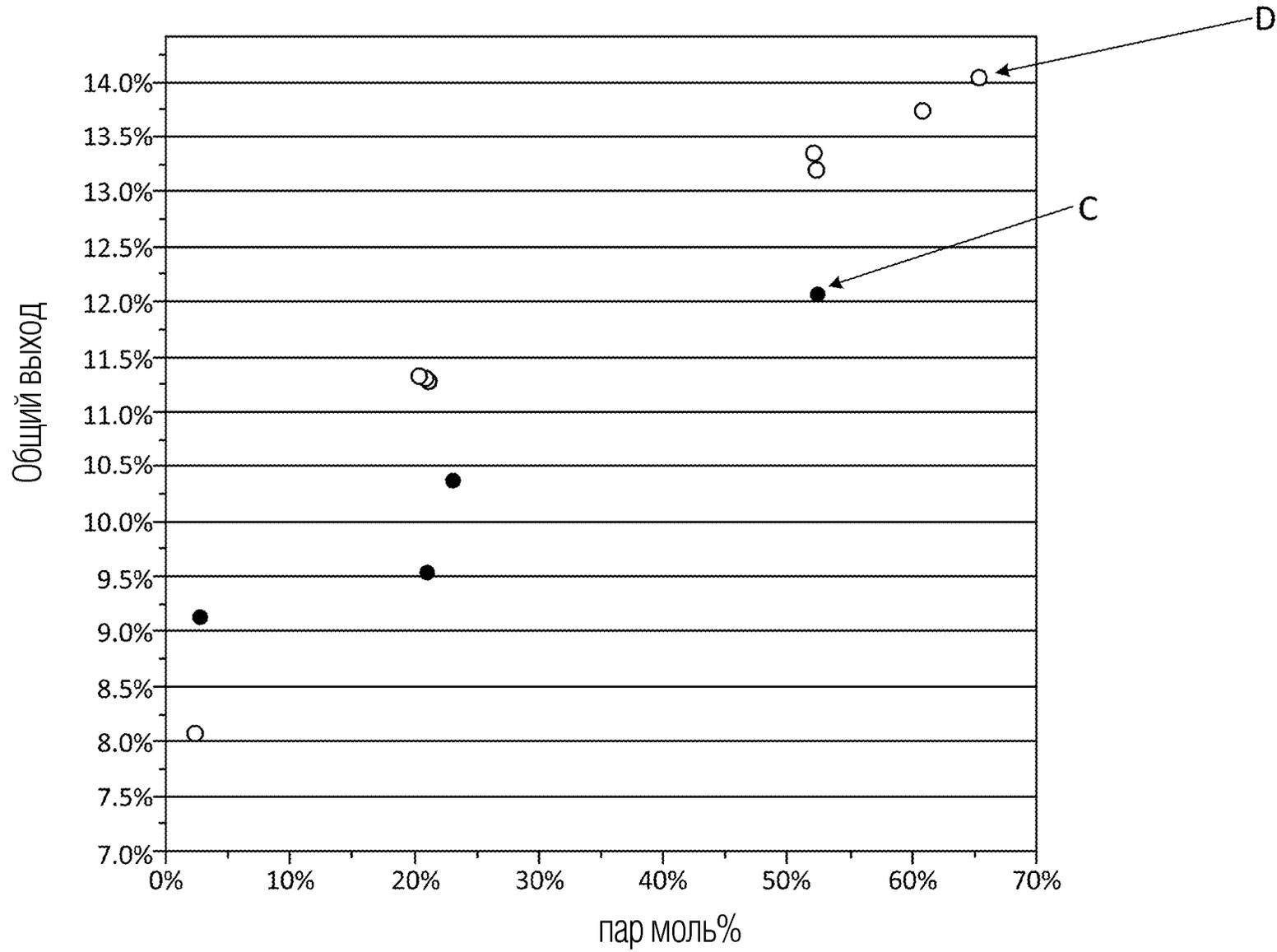
ФИГ. 3



ФИГ. 4

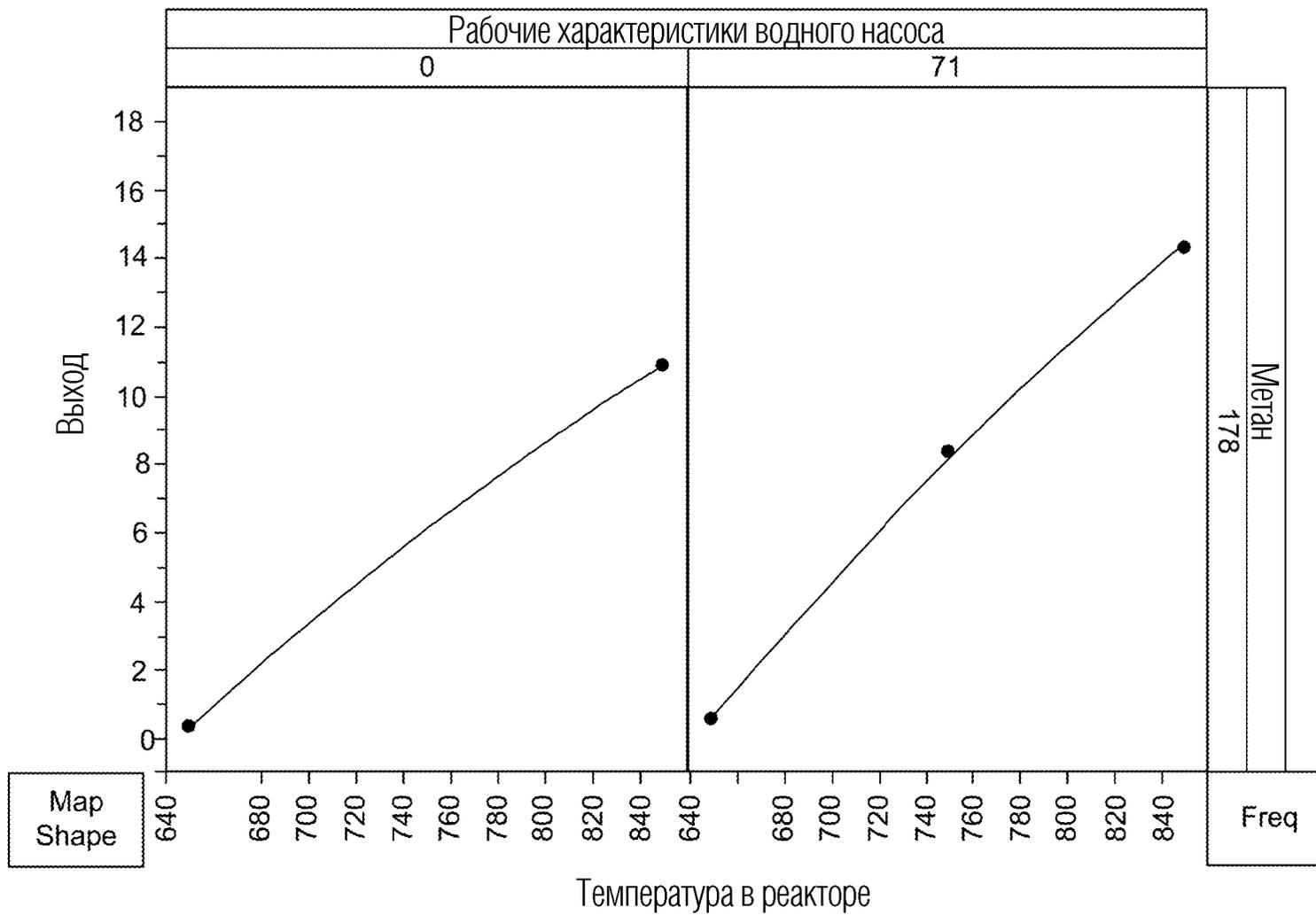


ФИГ. 5

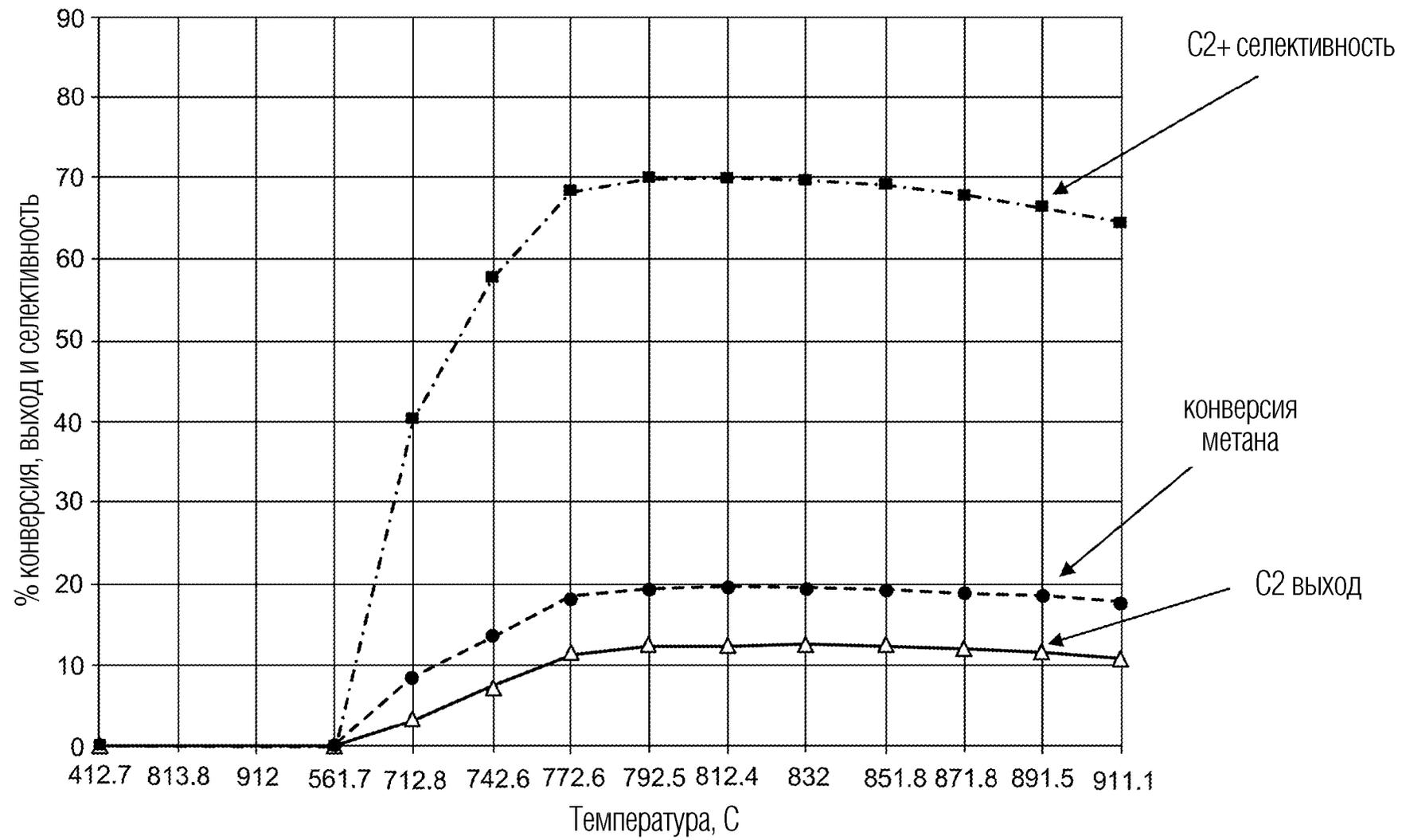


ФИГ. 6

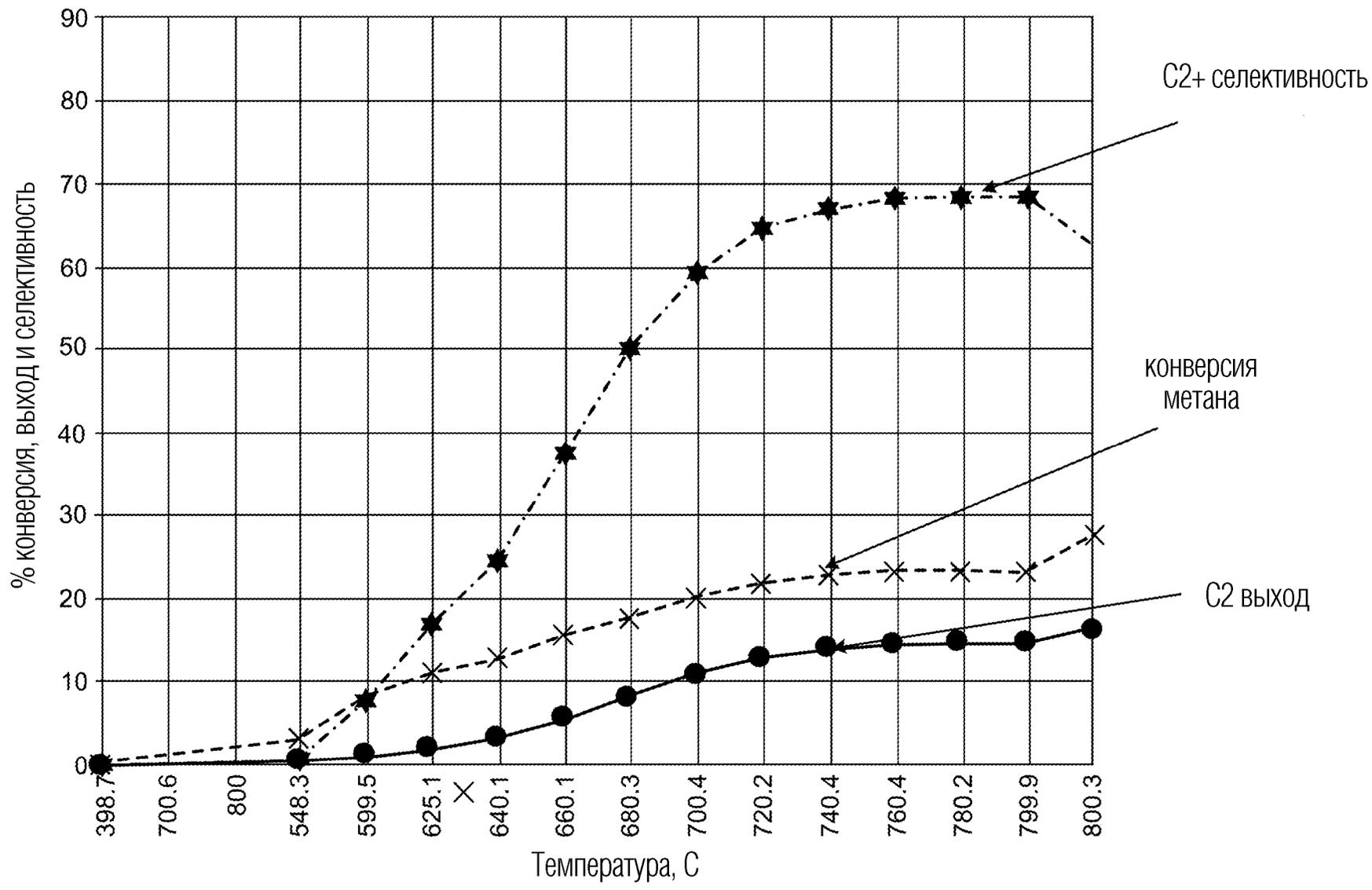
Зависимость выхода от температуры в реакторе



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9