

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **048033**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.10.22

(21) Номер заявки
201992172

(22) Дата подачи заявки
2018.03.12

(51) Int. Cl. **B01J 23/34** (2006.01)
C07C 2/82 (2006.01)
C07C 2/84 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **201710146190.1**

(32) **2017.03.13**

(33) **CN**

(43) **2020.03.12**

(86) **PCT/CN2018/078709**

(87) **WO 2018/166419 2018.09.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ИСТ ЧАЙНА НОРМАЛ
ЮНИВЕРСИТИ; ЧЖЭЦЗЯН
ЦЗИЖУЙТУН НЬЮ МАТИРИАЛ
КО., ЛТД. (CN)**

(56) CN-A-106964341
CN-A-104759291
CN-A-106964341
WANG P.W. et al.: "MnTiO₃-driven low-Temperature Oxidative Coupling of Methane over TiO₂-doped Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ Catalyst", Sci. Adv., 3(6), 09 June 2017 (09.06.2017), ISSN: 2375-2548, "results and discussion" section
CN-A-1389293
WO-A1-2008087147
JP-A-2007254305

(72) Изобретатель:
**Лу Юн, Чжан Синь, Ван Пэнвей,
Чжао Гуофэн, Лю Йе, Хэ Минюань
(CN)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(57) Катализатор для окислительной конденсации метана, способ его получения и его применение. Компоненты катализатора включают полоторную окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель. Полоторная окись марганца и вольфрамат нанесены на сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель, при этом в катализаторе в расчете на 100 мас.ч. катализатора содержание полоторной окиси марганца составляет а мас.ч., содержание вольфрамата составляет b мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет с мас.ч. и содержание носителя составляет d мас.ч. и при этом $0 < a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$, $1 \leq c \leq 40$, $20 \leq d < 98$. При использовании в процессе окислительной конденсации метана катализатор имеет хорошую активность и селективность при низкой температуре.

048033
B1

048033
B1

Перекрестные ссылки

Заявитель испрашивает приоритет по заявке № 201710146190.1, поданной 13 марта 2017 в Патентное ведомство КНР, под названием "Catalyst for low-temperature oxidative coupling of methane and preparation method and application of such catalyst" ["Катализатор для низкотемпературной окислительной димеризации метана и способ получения и применение такого катализатора"], которая специфически и во всей полноте включена в данную заявку посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к области техники катализаторов и, более конкретно, к способам получения катализаторов и применениям катализаторов, и к способам окислительной димеризации метана.

Уровень техники

Метан и олефины (такие как этилен) являются важными сырьевыми материалами в химической промышленности. На сегодняшний день было разработано несколько типов процессов для прямого превращения метана в олефины, таких как метод Бенсона, способ частичного окисления и способ каталитического пиролиза (Liaoning Chemical Industry, 1985, 1, 11). Из-за присутствия побочных хлорированных углеводородов в обычном методе Бенсона он имеет определенные трудности в отношении разделения, а способ каталитического пиролиза дает большое количество углеродных отложений, которые существенно влияют на стабильность и срок службы катализатора. Таким образом, способ частичного окисления в настоящее время стал основным направлением исследования для получения олефинов, среди которых окислительная димеризация метана, как один из наиболее обещающих на сегодняшний день подходов, привлекает энтузиазм ученых в области катализаторов со всего мира в последние десять лет.

На сегодняшний день, катализаторы для реакции окислительной димеризации метана, в основном, разделены на три группы: катализаторы оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, катализаторы оксидов редкоземельных металлов и катализаторы сложных оксидов переходных металлов. Практически все системы катализаторов были разработаны в 90-х годах 20-го столетия. Проблема заключается в низкой селективности продукта (обычно не выше 70%) при относительно высоких конверсиях метана (>25%), что затрудняет соответствие требованиям экономической составляющей. Кроме того, высокая температура реакции (>800°C) предъявляет чрезвычайно высокие требования к материалу реактора и т.д., что значительно снижает экономичность процесса производства. Следовательно, что касается разработки катализатора для окислительной димеризации метана, разработка специфических функций каталитических материалов, с помощью которых достигают высокой активности и селективности при низкой температуре (<700°C), в настоящее время является сложной и трудной задачей.

Заявка КНР № CN 02119567.6 раскрывает катализатор Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и SnO_2 на подложке SiO_2 . Такой катализатор способен к конверсии метана 33% с выходом C_2^+ 24% при >700°C и 0,6 МПа. Однако опасность пожара и взрыва является потенциальной проблемой безопасности для способа окислительной димеризации метана, работающего под давлением при >700°C, что значительно ограничивает разработку его промышленного применения.

В заявке КНР № CN 201410001437.7 описан катализатор для окислительной димеризации метана из сложного оксида марганца-натрия-вольфрама-кремния, содержащий или не содержащий титана, который получен путем введения нитрата марганца (или одного из предшественников марганца, выбранных из хлорида марганца, ацетата марганца и сульфата марганца), вольфрамата натрия и вольфрамата аммония на титаносиликатный цеолит или цеолит из чистого диоксида кремния с помощью постадийного способа пропитки и последующего обжига. Катализатор из сложного оксида марганца-натрия-вольфрама-кремния, содержащий или не содержащий титана, имеет следующую структурную формулу: $vMnO_2 \cdot xNa_2O \cdot yWO_3 \cdot zTiO_2 \cdot (100-v-x-y-z)SiO_2$. Катализаторы из сложного оксида марганца-натрия-вольфрама-кремния, содержащие или не содержащие титана, указанные в заявке, имеют рентгенограммы, сходные с их соответствующими носителями из титаносиликатного цеолита или цеолита из чистого диоксида кремния, при этом никаких пиков фазовых отклонений, связанных с активными компонентами, не наблюдается, что указывает на высокую дисперсию этих активных компонентов на цеолитных носителях. Такие катализаторы способны конвертировать более 25% метана с высоким выходом C_2-C_3 72-81% при 750-800°C и атмосферном давлении в широком диапазоне часовой объемной скорости газа (10000-35000 мл·г⁻¹·ч⁻¹).

Однако эти катализаторы становятся практически неактивными, когда температура реакции становится ниже 700°C. Только при условии, что температура реакции является относительно высокой, выше 700°C, например 750-800°C, катализаторы могут проявлять более высокую активность и селективность. При таких обстоятельствах он все еще не может соответствовать требованиям низкотемпературного промышленного производства.

Сущность изобретения

Ввиду вышеупомянутых проблем и потребностей, существующих в уровне техники, целью настоящего изобретения является обеспечение катализатора и способа его получения, его применение, а также способ окислительной димеризации метана.

Для достижения указанной цели, в первом аспекте настоящего изобретения предложен катализатор для окислительной димеризации метана, состоящий из трех активных компонентов: полупроцентной окиси марганца, вольфрамата натрия и триоксида марганца титана, и носителя из диоксида кремния. Катализатор имеет следующую структурную формулу: $x\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}z\text{MnTiO}_3\text{-(100-x-y-z)SiO}_2$, где x , y и z , соответственно, представляют массовую долю, соответствующую полупроцентной окиси марганца, вольфрамату натрия, титанату марганца в катализаторе, и где $0 < x \leq 20$, $1 \leq y \leq 20$, $1 \leq z \leq 40$.

В предпочтительном воплощении в катализаторе $x\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}z\text{MnTiO}_3\text{-(100-x-y-z)SiO}_2$ массовая доля, соответствующая полупроцентной окиси марганца, вольфрамата натрия, титаната марганца, находится в диапазоне $1,5 \leq x \leq 18$, $4 \leq y \leq 18$ и $2 \leq z \leq 35$.

Во втором аспекте настоящего изобретения предложен способ получения катализатора для окислительной димеризации метана, включающий:

- a) тщательное измельчение MnTiO_3 и SiO_2 с образованием однородной порошковой смеси;
 - b) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na_2WO_4 в смесь MnTiO_3 и SiO_2 , полученную на стадии a); и затем ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;
 - c) добавление по каплям водного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии b), при перемешивании при комнатной температуре; перемешивание продолжали в течение 1-3 ч и затем сушили при $80\text{-}100^\circ\text{C}$;
 - d) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии c), в порошок;
- обжиг измельченного порошка в воздушной атмосфере при $500\text{-}900^\circ\text{C}$ в течение 1-2 ч. В третьем аспекте настоящего изобретения предложен другой способ получения катализатора для окислительной димеризации метана, включающий:

A) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na_2WO_4 в SiO_2 ; ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;

B) добавление по каплям водного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии A), при перемешивании при комнатной температуре; перемешивание смеси продолжали в течение 1-3 ч и затем сушили при $80\text{-}100^\circ\text{C}$;

C) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии B), с MnTiO_3 в гомогенный порошок; обжиг измельченного гомогенного порошка в воздушной атмосфере при $500\text{-}900^\circ\text{C}$ в течение 1-2 ч.

В четвертом аспекте настоящего изобретения предложен катализатор, содержащий полупроцентную окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель, в котором полупроцентная окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, нанесены на носитель, или полупроцентная окись марганца и вольфрамат нанесены на смесь указанного сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и указанного носителя. В катализаторе, в расчете на 100 мас.ч. катализатора, содержание полупроцентной окиси марганца составляет a мас.ч., содержание вольфрамата составляет b мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет c мас.ч., и содержание носителя составляет d мас.ч., и при этом $0 < a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$, $1 \leq c \leq 40$, $20 \leq d \leq 98$.

В пятом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения катализатора, включающий:

- 1) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем в твердой фазе с получением твердофазной смеси A;
- 2) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полупроцентной окиси марганца с твердофазной смесью A, полученной на стадии 1), с получением смеси B;
- 3) после этого сушку и обжиг смеси B, полученной на стадии 2).

В шестом аспекте настоящего изобретения предложен другой способ получения катализатора, включающий:

- i) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полупроцентной окиси марганца с носителем в присутствии растворителя с получением смешанного продукта X;
- ii) сушку смешанного продукта X, полученного на стадии i), с получением высушенного продукта Y;
- iii) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с высушенным продуктом Y, полученным на стадии ii), в твердой фазе и затем обжиг.

В седьмом аспекте настоящего изобретения предложены катализаторы, полученные описанными выше способами.

В восьмом аспекте настоящего изобретения предложено применение описанных выше катализаторов или катализаторов, полученных описанным выше способом, в окислительной димеризации метана.

В девятом аспекте настоящего изобретения предложен способ окислительной димеризации метана, включающий приведение катализатора в контакт с подаваемым потоком газа, содержащим метан и кислород, для взаимодействия метана с кислородом в условиях окислительной димеризации метана, при

этом катализатор представляет собой любой, выбранный из указанных выше катализаторов или катализаторов, полученных описанным выше способом получения.

Как показывают результаты эксперимента, катализаторы, предложенные в настоящем изобретении, или катализаторы, полученные способом получения, предложенным в настоящем изобретении, достигают беспрецедентной активности и селективности в отношении окислительной димеризации метана при низкой температуре благодаря присутствию сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели. Такие катализаторы способны конвертировать 27% метана с высокой селективностью, 76%, в C_2 - C_3 углеводороды даже при низкой температуре реакции 620-700°C, достигая результатов, которые в предшествующем уровне техники могут быть реализованы только при температуре выше 750°C, и тем самым делая реакцию процесса окислительной димеризации метана более подходящей для коммерциализации. Более конкретно, в предшествующем уровне техники катализаторы становятся практически неактивными при 700°C или ниже, и тем более невозможно говорить о селективности. Таким образом, в сравнении с уровнем техники, настоящее изобретение сделало значительный прогресс.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показана рентгенограмма катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-10MnTiO_3-77SiO_2$, полученного в примере 1.

На фиг. 2 показана рентгенограмма катализатора $5Mn_2O_3-5Na_2WO_4-8MnTiO_3-82SiO_2$, полученного в примере 2.

На фиг. 3 показана рентгенограмма катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-87SiO_2$, полученного в сравнительном примере 1, и рентгенограмма катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-87SiO_2$ Silicalite-1, полученного в сравнительном примере 2, причем рентгенограмма а представляет рентгенограмму катализатора, полученного в сравнительном примере 1, и рентгенограмма b представляет рентгенограмму катализатора, полученного в сравнительном примере 2.

На фиг. 4 представлен график, показывающий зависимость конверсии метана и C_2 - C_3 селективности в окислительной димеризации метана, соответственно, катализируемой $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-10MnTiO_3-77SiO_2$ катализатором, полученным в примере 1, и $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-87SiO_2$ катализатором, полученным в сравнительном примере 1, от температуры.

На фиг. 5 представлен график, показывающий зависимость конверсии метана и C_2 - C_3 селективности окислительной димеризации метана, соответственно, катализируемой $5Mn_2O_3-5Na_2WO_4-8MnTiO_3-82SiO_2$ катализатором, полученным в примере 2, и $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-87SiO_2$ Silicalite-1 катализатором, полученным в сравнительном примере 2, от температуры.

На фиг. 6 представлен график, показывающий результаты теста на стабильность $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-10MnTiO_3-77SiO_2$ катализатора, полученного в сравнительном примере 1, при 650°C в течение 300 ч в процессе окислительной димеризации метана.

Подробное описание

В описании настоящего изобретения конечные точки и любые значения диапазонов, раскрытых в данной заявке, не ограничиваются буквально представленными диапазонами или значениями, и эти диапазоны или значения следует понимать как включающие значения, близкие этим диапазонам или значениям. Для числовых диапазонов значения конечных точек различных диапазонов, значения конечных точек различных диапазонов и значения отдельных точек можно комбинировать друг с другом для получения одного или более новых числовых диапазонов, причем эти числовые диапазоны следует считать как специфически раскрытые в данной заявке.

Как указано выше, в первом аспекте настоящего изобретения предложен катализатор для окислительной димеризации метана, состоящий из трех активных компонентов: из полуперокси марганца, вольфрамата натрия и триоксида марганца титана, и носителя из диоксида кремния. Катализатор имеет следующую структурную формулу: $xMn_2O_3-yNa_2WO_4-zMnTiO_3-(100-x-y-z)SiO_2$, где x, y и z соответственно представляют массовую долю, соответствующую полупероксиду марганца, вольфрамату натрия, титанату марганца в катализаторе, и где $0 < x \leq 20$, $1 \leq y \leq 20$, $1 \leq z \leq 40$.

Согласно настоящему изобретению в указанной выше структурной формуле катализатора символы соединения между компонентами не имеют особого значения, и нет особого требования к расположению последовательности компонентов; указанная выше структурная формула катализатора представляет только, что катализатор содержит следующие компоненты, x, y, z и $(100-x-y-z)$, соответственно представляющие массовую долю, соответствующую полупероксиду марганца (Mn_2O_3), вольфрамату натрия (Na_2WO_4), титанату марганца ($MnTiO_3$) и диоксиду кремния (SiO_2).

Согласно настоящему изобретению Ti намеренно выбирают в качестве модифицирующего элемента, который может превращаться во вспомогательное вещество TiO_2 в процессе реакции окислительной димеризации метана и модифицировать SiO_2 носитель, на который нанесены компоненты Mn_2O_3 и Na_2WO_4 . $MnTiO_3$ генерируют из вспомогательного вещества TiO_2 и Mn_2O_3 при низкой температуре, что может эффективно снижать температуру активации O_2 в окислительной димеризации метана и запускает низкотемпературный химический цикл активации O_2 для проведения низкотемпературной окислительной димеризации метана, приводя при этом к значительному снижению температуры реакции от 800-900°C в предшествующем уровне техники до менее 700°C. Сущность этого эффекта лежит в образовании

низкотемпературного химического цикла " $\text{MnTiO}_3 \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ", то есть введенный TiO_2 действует как низкотемпературный активный "катализатор" для осуществления катализа окислительно-восстановительной реакции Mn_2O_3 с метаном (CH_4) в сочетании с образованием MnTiO_3 при низкой температуре, и при этом образовавшийся MnTiO_3 может взаимодействовать с кислородом при относительно низкой температуре с образованием Mn_2O_3 и TiO_2 . В то же время низкотемпературный химический цикл синергидно работает с Na_2WO_4 с достижением высокой степени регулирования селективности целевого продукта.

Согласно настоящему изобретению, чтобы эффективно проявлять синергидное влияние компонентов в отношении получения катализатора для окислительной димеризации метана при низкой температуре, с высокой активностью и высокой селективностью, массовая доля, соответствующая полуторной окиси марганца, вольфрамату натрия и титанату марганца, находится в диапазоне $0 < x \leq 20$, $1 \leq y \leq 20$ и $1 \leq z \leq 40$, соответственно, и предпочтительно составляет $1,5 \leq x \leq 18$, $4 \leq y \leq 18$, и $2 \leq z \leq 35$ соответственно.

Во втором аспекте настоящего изобретения предложен способ получения катализатора для окислительной димеризации метана, включающий:

- a) тщательное измельчение MnTiO_3 и SiO_2 с образованием однородной порошковой смеси;
- b) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na_2WO_4 в смесь MnTiO_3 и SiO_2 , полученную на стадии a); и затем ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;
- c) добавление по каплям водного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии b), при перемешивании при комнатной температуре; перемешивание смеси продолжали в течение 1-3 ч и затем сушили при 80-100°C;
- d) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии c), в порошок; обжиг измельченного порошка в воздушной атмосфере при 500-900°C в течение 1-2 ч.

В третьем аспекте настоящего изобретения предложен другой способ получения катализатора для окислительной димеризации метана, включающий:

A) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na_2WO_4 в SiO_2 ; ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;

B) добавление по каплям водных растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии A), при перемешивании при комнатной температуре; перемешивание смеси продолжали в течение 1-3 ч и затем сушили при 80-100°C;

C) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии B), с MnTiO_3 в однородный порошок; обжиг измельченного однородного порошка в воздушной атмосфере при 500-900°C в течение 1-2 ч.

В четвертом аспекте настоящего изобретения предложен катализатор, содержащий полуторную окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель, где полуторная окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, нанесены на носитель, или полуторная окись марганца и вольфрамат нанесены на смесь указанного сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и указанного носителя, причем, поскольку сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, имеет относительно крупные частицы, обычно считают, что структура перовскита и/или структура шпинели сложного оксида марганца присутствует не в форме загрузки на носитель, а существует в виде смеси.

Предпочтительно в катализаторе, в расчете на 100 мас.ч. катализатора, содержание полуторной окиси марганца составляет a мас.ч., содержание вольфрамата составляет b мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет c мас.ч., и содержание носителя составляет d мас.ч., при этом $0 < a \leq 20$, предпочтительно $1,5 \leq a \leq 18$, $1 \leq b \leq 20$, предпочтительно $4 \leq b \leq 18$, $1 \leq c \leq 40$, предпочтительно $2 \leq c \leq 35$, $20 \leq d < 98$, предпочтительно $29 \leq d \leq 92,5$.

Согласно настоящему изобретению оксиды, которые могут при низкой температуре взаимодействовать с оксидом марганца с образованием сложных оксидов марганца, имеющих структуры перовскита и/или структуры шпинели, выбирают намеренно для применения в качестве модификаторов для модификации каталитических систем на подложке, содержащих полуторную окись марганца и вольфрамат. Тем самым, катализатор, описанный в описании настоящего изобретения, может образовывать химический цикл между "полуторной окисью марганца" и "сложными оксидами марганца, имеющими структуры перовскита и/или структуры шпинели" в процессе низкотемпературной реакции окислительной димеризации метана, то есть введенные оксиды специфических допирующих элементов демонстрируют способность катализировать окислительно-восстановительную реакцию Mn_2O_3 с метаном в сочетании с образованием сложных оксидов марганца, имеющих структуры перовскита и/или структуры шпинели, причем образующиеся при этом сложные оксиды марганца, имеющие структуры перовскита и/или структуры шпинели, могут вступать в реакцию с кислородом при относительно низкой температуре с образованием Mn_2O_3 и введенных оксидов специфических допирующих элементов. В обычной каталитической системе на подложке, содержащей полуторную окись марганца и вольфрамат, в которой химический цикл, который работает по схеме " $\text{MnWO}_4 \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ", протекает только при высокой температуре

реакции. Таким образом, причина, по которой катализатор, описанный в описании настоящего изобретения, может образовывать химический цикл между "полупероксидом марганца" и "сложными оксидами марганца, имеющими структуры перовскита и/или структуры шпинели" в процессе низкотемпературной реакции окислительной димеризации метана, заключается именно в том, что образование сложных оксидов марганца, имеющих структуры перовскита и/или структуры шпинели, заменяет образование $MnWO_4$. В частности, химический цикл между "полупероксидом марганца" и "сложными оксидами марганца, имеющими структуры перовскита и/или структуры шпинели" работает синергидно с Na_2WO_4 для селективного превращения метана в C_2-C_3 . Кроме того, в настоящем изобретении представлена новая идея для прямой активации и превращения метана, причем модификация катализатора, описанная в описании настоящего изобретения, приводит к значительному снижению температуры реакции окислительной димеризации метана, достигая при этом высокой конверсии метана и селективности C_2^+ . Помимо этого катализатор, предложенный в описании настоящего изобретения, содержащий полупероксид марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель, показывает хорошую стабильность, демонстрируя превосходное поддержание высокой конверсии метана и высокую селективность C_2-C_3 в течение нескольких сотен часов проведения испытаний в процессе окислительной димеризации метана при относительно высокой температуре.

Согласно настоящему изобретению для более эффективного использования синергидного эффекта компонентов для получения катализатора для окислительной димеризации метана с более низкой температурой, более высокой активностью и более высокой селективностью, необходимо также оптимизировать массовую долю, соответствующую полупероксиду марганца, вольфрамату и сложному оксиду марганца, имеющему структуру перовскита и/или структуру шпинели, при этом предпочтительно катализатор состоит из полупероксида марганца, вольфрамата, сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носителя.

В катализаторе, в расчете на 100 мас.ч. катализатора, содержание полупероксида марганца находится в диапазоне от >0 мас.ч. до ≤ 20 мас. частей, например, содержание полупероксида марганца может составлять 0,1 мас.ч., 0,2 мас.ч., 0,3 мас.ч., 0,4 мас.ч., 0,5 мас.ч., 1 мас.ч., 1,5 мас.ч., 2 мас.ч., 2,5 мас.ч., 3 мас.ч., 3,5 мас.ч., 4 мас.ч., 4,5 мас.ч., 5 мас.ч., 6 мас.ч., 7 мас.ч., 8 мас.ч., 9 мас.ч., 10 мас.ч., 11 мас.ч., 12 мас.ч., 13 мас.ч., 14 мас.ч., 15 мас.ч., 16 мас.ч., 17 мас.ч., 18 мас.ч., 19 мас.ч., 20 мас.ч. и находится в любом диапазоне между любыми двумя указанными выше граничными значениями; содержание вольфрамата находится в диапазоне от 1,0 до 20 мас.ч., например содержание вольфрамата может составлять 1 мас.ч., 1,5 мас.ч., 2 мас.ч., 2,5 мас.ч., 3 мас.ч., 3,5 мас.ч., 4 мас.ч., 4,5 мас.ч., 5 мас.ч., 6 мас.ч., 7 мас.ч., 8 мас.ч., 9 мас.ч., 10 мас.ч., 11 мас.ч., 12 мас.ч., 13 мас.ч., 14 мас.ч., 15 мас.ч., 16 мас.ч., 17 мас.ч., 18 мас.ч., 19 мас.ч., 20 мас.ч. и находится в любом диапазоне между любыми двумя указанными выше граничными значениями; содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, находится в диапазоне от 1 до 40 мас.ч., например содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, может составлять 1 мас.ч., 1,5 мас.ч., 2 мас.ч., 2,5 мас.ч., 3 мас.ч., 3,5 мас.ч., 4 мас.ч., 4,5 мас.ч., 5 мас.ч., 6 мас.ч., 7 мас.ч., 8 мас.ч., 9 мас.ч., 10 мас.ч., 11 мас.ч., 12 мас.ч., 13 мас.ч., 14 мас.ч., 15 мас.ч., 16 мас.ч., 17 мас.ч., 18 мас.ч., 19 мас.ч., 20 мас.ч., 21 мас.ч., 22 мас.ч., 23 мас.ч., 24 мас.ч., 25 мас.ч., 26 мас.ч., 27 мас.ч., 28 мас.ч., 29 мас.ч., 30 мас.ч., 31 мас.ч., 32 мас.ч., 33 мас.ч., 34 мас.ч., 35 мас.ч., 36 мас.ч., 37 мас.ч., 38 мас.ч., 39 мас.ч., 40 мас.ч. и находится в любом диапазоне между любыми двумя указанными выше граничными значениями; остальное представляет собой носитель.

Еще более предпочтительно в расчете на 100 мас.ч. катализатора содержание полупероксида марганца находится в диапазоне от 1,5 до 18 мас.ч., содержание вольфрамата находится в диапазоне от 4 до 18 мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, находится в диапазоне от 2 до 35 мас.ч., остальное представляет собой носитель.

В описании настоящего изобретения, состав фазы катализатора определяют с помощью метода рентгенодифракционного анализа порошка, введенное количество каждого активного компонента в катализаторе измеряют с помощью стандартной калибровочной кривой для метода рентгенодифракционного анализа порошка.

Согласно настоящему изобретению, чтобы облегчить образование химического цикла между " Mn_2O_3 " и "сложным оксидом марганца, имеющим структуру перовскита и/или структуру шпинели" в процессе окислительной димеризации метана, предпочтительно, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из Ti, Fe, Co, Ni, Li, Pb, Cd, Sn, In, Ge, Ga, Sb, Bi, Te, Se, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ba, Mg, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Ca, Sr, Ba, K или их сочетаний.

Согласно настоящему изобретению сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, может представлять собой сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита, и/или сложный оксид марганца, имеющий двойную структуру перовскита. В частности, когда сложный оксид марганца имеет структуру перовскита, сложный оксид марганца содержит по меньшей мере одно вещество, выбранное из титаната марганца, плумбата марганца, станната марганца, тригидроксида марганца индия, германата марганца, галлата марганца, антимоната марганца, висмутата марганца, тел-

лурата марганца, селената марганца, цирконата марганца, гафната марганца, ванадата марганца, ниобата марганца, танталита марганца, хромата марганца, молибдата марганца, вольфрамата марганца, манганата бария, манганата магния и манганита церия. Когда сложный оксид марганца имеет двойную структуру перовскита, сложный оксид марганца содержит по меньшей мере одно вещество, выбранное из группы, состоящей из LnAFeMnO_6 (Ln выбран из La, Pr, Nd, Sm, Ce или их сочетаний; A выбран из Ca, Sr, Ba или их сочетаний), $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-m}\text{Fe}_m\text{O}_3$, $\text{Ca}_\alpha\text{La}_\beta\text{K}_{1-\alpha-\beta}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{Ca}_p\text{La}_q\text{K}_{1-p-q}\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-n}\text{La}_n\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$ или их сочетаний, где $0 < m \leq 0,25$, например, m может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов, предпочтительно $0,1 \leq m \leq 0,22$, $0 < \alpha \leq 0,25$, например, α может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq \alpha \leq 0,2$, $0 < \beta \leq 0,25$, например β может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq \beta \leq 0,2$, $0 < p \leq 0,25$, например, p может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq p \leq 0,2$, $0 < q \leq 0,25$, например, q может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq q \leq 0,2$, $0 < n \leq 0,25$, например, n может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq n \leq 0,2$.

Согласно настоящему изобретению сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, может также представлять собой сложный оксид марганца, имеющий структуру шпинели. В частности, сложный оксид марганца представляет собой по меньшей мере одно вещество, выбранное из феррита марганца, кобальтата марганца, никелата марганца, манганата лития, хромата марганца и оксида лития-никеля-колбальта-марганца.

Согласно настоящему изобретению носитель может представлять собой различные неорганические жаростойкие оксиды и/или карбид, которые не оказывают в отношении катализатора отрицательного эффекта, включая, но не ограничиваясь указанными, SiC, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO, SrO, MgO, SiO_2 или их сочетания. С одной стороны, SiO_2 является экономичным; с другой стороны, SiO_2 может быть превращен в кристобалитную фазу, которая является предпочтительной для каталитической активности катализатора. Следовательно, в качестве носителя предпочтительно выбирают SiO_2 .

Согласно настоящему изобретению, предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, еще более предпочтительно от 100 до 1000 меш; предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие удельную поверхность в диапазоне от 10 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$, еще более предпочтительно от 50 до 250 $\text{м}^2/\text{г}$; предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие объем пор в диапазоне от 0,1 до 1,2 мл/г, еще более предпочтительно от 0,5 до 0,9 мл/г; предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие наиболее вероятные размер пор в диапазоне от 2,0 до 20 нм, еще более предпочтительно от 2,0 до 10,0 нм. Таким образом, можно обеспечить, что носитель имеет более высокую удельную площадь поверхности и обеспечивает более активные центры взаимодействия, тем самым обеспечивая улучшенную каталитическую эффективность катализатора. В описании настоящего изобретения, удельная поверхность и объем пор относятся к ВЕТ удельной поверхности и объему пор, и наиболее вероятный размер пор рассчитывают по кривой адсорбции с помощью модели ВЖН (Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Jouner-Halenda)).

Согласно настоящему изобретению, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, предпочтительно от 100 до 1000 меш.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, представляет собой титанат марганца (MnTiO_3), катализатор состоит из полторной окиси марганца (Mn_2O_3), вольфрамата натрия (Na_2WO_4), титаната марганца (MnTiO_3) и носителя из диоксида кремния (SiO_2). Когда MnTiO_3 выбирают в качестве сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, это означает, что Ti выбирают в качестве модифицирующего элемента намеренно, поскольку его можно превратить во вспомогательное вещество TiO_2 во время реакции окислительной димеризации метана и модифицировать SiO_2 носитель, несущий компоненты Mn_2O_3 и Na_2WO_4 . MnTiO_3 образуется из вспомогательного вещества TiO_2 и Mn_2O_3 при низкой температуре, он может эффективно понизить температуру активации O_2 в окислительной димеризации метана и запускает низкотемпературный химический цикл активации O_2 для управления низкотемпературной окислительной димеризацией метана, обеспечивая при этом резкое улучшение низкотемпературной активности/селективности, что связано со значительным снижением температуры реакции от 800-900°C в предшествующем уровне техники до менее 700°C. Сущность этого эффекта заключается в образовании низкотемпературного химического цикла " $\text{MnTiO}_3 \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ", то есть введенный TiO_2 действует как низкотемпературный активный "катализатор" для катализа окислительно-восстановительной реакции Mn_2O_3 с метаном (CH_4) в сочетании с образованием MnTiO_3 при низкой температуре, и образующийся при этом MnTiO_3 может вступать в реакцию с кислородом при относительно

низкой температуре с образованием Mn_2O_3 и TiO_2 . Вместе с тем низкотемпературный химический цикл работает синергидно с Na_2WO_4 для обеспечения регулирования высокой селективностью целевого продукта.

Как указано выше, в пятом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения катализатора, включающий: смешивание предшественника полуперокси марганца, предшественника вольфраматной соли и сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем, и последовательно сушку и обжиг этой смеси. Для получения смеси, содержащей полупероксид марганца, предшественник вольфраматную соль и сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель, порядок смешивания может быть следующим: смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем в твердой фазе с получением смеси, последующее смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца (Mn_2O_3) в присутствии растворителя со свежеприготовленной смесью с последней стадии, причем последовательность смешивания предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца (Mn_2O_3) в присутствии растворителя со свежеприготовленной смесью с последней стадии, можно менять. Порядок смешивания также может быть следующим: последовательное смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца (Mn_2O_3) с носителем в присутствии растворителя с получением смешанного продукта, сушка смешанного продукта, полученного на последней стадии, и затем смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с высушенным смешанным продуктом, полученным на последней стадии, в твердом состоянии, причем последовательность смешивания предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца (Mn_2O_3) с носителем в присутствии растворителя с получением смешанного продукта можно менять. Предпочтительно, указанное выше смешивание в твердой фазе проводят в условиях измельчения; указанное выше смешивание в присутствии растворителя осуществляют путем диспергирования с помощью ультразвука или механически. Более предпочтительно, когда жидкие материалы смешивают с твердыми материалами, жидкие материалы можно смешивать с твердыми материалами путем добавления по каплям или путем пропитки, причем жидкие материалы представляют собой раствор, образованный предшественником вольфраматной соли и растворителем, и раствор, образованный предшественником полуперокси марганца (Mn_2O_3) и растворителем, причем предшественник вольфраматной соли и предшественник полуперокси марганца (Mn_2O_3) все являются водорастворимыми. Твердые материалы представляют собой носитель, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, высушенный смешанный продукт, полученный путем смешивания предшественника вольфрамата и/или предшественника полуперокси марганца (Mn_2O_3) с носителем и сложным оксидом марганца, имеющим структуру перовскита и/или структуру шпинели, в присутствии растворителя. Когда смешивание жидкого материала с твердыми материалами проводят с помощью добавления по каплям, жидкие материалы могут параллельно по каплям добавляться в твердый материал, можно также добавлять по каплям другой жидкий материал после полного добавления по каплям одного из жидких материалов; скорость добавления жидкого материала по каплям предпочтительно регулируют для поддержания температуры реакционной системы на уровне 10-30°C. Когда смешивание жидкого материала с твердыми материалами осуществляют путем пропитки, предпочтительной является ступенчатая пропитка. Ступенчатая пропитка включает стадии первой пропитки, которую проводят путем пропитки твердых материалов в одном растворе, после чего проводят вторую пропитку путем пропитки продукта, только что пропитанного на стадии первой пропитки, в другом растворе, причем тоже при поддержании температуры каждой стадии пропитки предпочтительно на уровне 30-60°C. Концентрацию раствора, используемого для пропитки, предпочтительно регулируют на уровне 35-55% (мас.). Последовательность ступенчатой пропитки можно менять.

В описании настоящего изобретения смешивание твердых веществ относится к физическому смешиванию твердофазных материалов в отсутствие растворителя.

В описании настоящего изобретения для описанного способа получения катализатора, последовательность смешивания предшественника вольфрамата и предшественника полуперокси марганца конкретно не указана, кроме того, что предшественник вольфрамата и предшественник полуперокси марганца заранее смешивают в растворителе и затем смешивают с другими сырьевыми материалами. В противном случае, когда предшественник полуперокси марганца и предшественник вольфрамата смешивают в присутствии растворителя, проходит реакция нейтрализации с избыточным осаждением, что вредно для образования активного компонента и его диспергирования. В результате, кристалличность и диспергируемость вольфраматного компонента и компонента полуперокси марганца на поверхности носителя оказываются затронутыми, что приводит к снижению активности катализатора.

Согласно пятому аспекту, описанный способ получения катализатора включает:

- 1) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем в твердой фазе с получением твердофазной смеси А;
- 2) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца с твердофазной смесью А, полученной на стадии 1), с получением смеси В;

3) после этого сушку и обжиг смеси В, полученной на стадии 2).

Согласно шестому аспекту, описанный другой способ получения катализатора включает:

- i) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полуперокси марганца с носителем в присутствии растворителя с получением смешанного продукта X;
- ii) сушку смешанного продукта X, полученного на стадии i), с получением высушенного продукта Y;
- iii) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с высушенным продуктом Y, полученным на стадии ii), в твердой фазе и затем обжиг полученного смешанного продукта.

Катализатор, полученный указанным выше способом, представляет собой полупероксид марганца и вольфрамат, нанесенные на носитель.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения, способ включает стадии:

- 1) смешивания сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем в твердой фазе с получением твердофазной смеси А;
- 2) смешивания предшественника вольфраматной соли и твердофазной смеси А со стадии 1) с получением густой пасты В в виде суспензии;
- 3) после этого сушку и обжиг густой пасты В в виде суспензии со стадии 2).

Катализатор, полученный указанным выше способом, представляет собой полупероксид марганца и вольфрамат, нанесенные на сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, способ включает стадии:

- i) смешивания предшественника вольфраматной соли с носителем в присутствии растворителя с получением густой пасты X в виде суспензии;
- ii) смешивания густой пасты X в виде суспензии со стадии i) с предшественником полуперокси марганца и сушку этой смеси с получением высушенной смеси Y;
- iii) смешивания сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с высушенной смесью Y и после этого обжиг этой смеси.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, чтобы равномерно смешивать материалы для обеспечения того, что полученная таким образом смесь имеет более высокую удельную поверхность, твердофазное смешивание предпочтительно проводят в условиях измельчения, что придает измельченной смеси размер частиц в диапазоне от 200 до 2000 мкм, еще более предпочтительно от 200 до 1000 мкм.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, чтобы равномерно смешивать материалы в случае применения растворителя для получения смеси, предпочтительно смешивание в присутствии растворителя представляет собой ступенчатую пропитку или ультразвуковое смешивание путем перемешивания, предпочтительно ультразвуковое смешивание путем перемешивания, причем более предпочтительно ультразвуковое смешивание путем перемешивания включает последовательно смешивание ультразвуком и в условиях перемешивания, причем условия ультразвука включают мощность ультразвука в диапазоне от 400 до 2500 Вт и частоту ультразвука в диапазоне от 20 до 60 кГц, время смешивания в условиях ультразвука составляет 0,5-1 ч и время смешивания в условиях перемешивания составляет 1-3 ч.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, чтобы тщательно высушить смесь, полученную путем смешивания густой пасты В в виде суспензии или густой пасты X в виде суспензии с предшественником полуперокси марганца, процесс сушки проводят при температуре в диапазоне от 80 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 2 ч. Чтобы полностью превратить эффективные компоненты в смеси в оксиды, удаляя при этом неизбежно образующие примеси, такие как углерод, обработку указанной выше высушенной смеси путем обжига проводят в кислородсодержащей атмосфере при температуре в диапазоне от 500 до 900°C в течение периода времени от 1 ч до 2 ч; более предпочтительно кислородсодержащая атмосфера представляет собой воздух.

Согласно способу получения, предложенному в настоящем изобретении, чтобы эффективно проявлять синергидный эффект компонентов в случае катализатора для окислительной димеризации метана, имеющего гораздо более хорошие каталитические свойства, в расчете на 100 мас.ч. от общего количества предшественника полуперокси марганца (в расчете на полупероксид марганца), предшественника вольфрамата, сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носителя, содержание предшественника полуперокси марганца (в расчете на полупероксид марганца) составляет от более 0 до менее 20 мас.ч. и предпочтительно от 1,5 до 18 мас.ч., содержание предшественника вольфрамата составляет от 1 до 20 мас.ч. и предпочтительно от 4 до 18 мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет от 1 до 40 мас.ч. и предпочтительно от 2 до 35 мас.ч., и содержание носителя составляет от 20 до 98 мас.ч. и предпочтительно от 29 до 90 мас.ч.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, предшественники вольфраматных солей являются водорастворимыми, и могут представлять собой, например, по меньшей мере одно веще-

ство из вольфрамата натрия, вольфрамата калия и вольфрамата рубидия и их кристаллогидратов.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, предшественники полупроводниковой окиси марганца являются водорастворимыми, они могут, например, представлять собой по меньшей мере одно вещество из нитрата марганца, ацетата марганца, хлорида марганца и сульфата марганца и их кристаллогидратов.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, растворитель нужен только для того, чтобы растворить предшественник вольфрамата и предшественник триоксида марганца, например, растворителем может быть вода. В присутствии растворителя концентрацию предшественника вольфрамата предпочтительно регулируют на уровне 35-45% (мас.), а концентрацию предшественника полупроводниковой окиси марганца предпочтительно регулируют на уровне 35-55% (мас.).

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, для сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из Ti, Fe, Co, Ni, Li, Pb, Cd, Sn, In, Ge, Ga, Sb, Bi, Te, Se, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ba, Mg, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Ca, Sr, Ba, K или их сочетаний.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, предпочтительно, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, представляет собой по меньшей мере одно вещество, выбранное из титаната марганца, феррита марганца, кобальтата марганца, никелата марганца, манганита лития, оксида лития-никеля-кобальта-марганца, плюмбита марганца, кадмиевокислого марганца, станната марганца, германата марганца, галлата марганца, антимоната марганца, висмутата марганца, теллулата марганца, селената марганца, цирконата марганца, гафната марганца, ванадата марганца, ниобата марганца, танталита марганца, хромата марганца, молибдата марганца, вольфрамата марганца, манганата бария, манганата магния, манганата церия, LnAFeMnO_6 ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Ce}$; $\text{A}=\text{Ca, Sr, Ba}$), $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-m}\text{Fe}_m\text{O}_3$, $\text{Ca}_\alpha\text{La}_\beta\text{K}_{1-\alpha-\beta}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{Ca}_p\text{La}_q\text{K}_{1-p-q}\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-n}\text{La}_n\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$, где $0 < m \leq 0,25$, например, m может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов, $0,1 \leq m \leq 0,22$, $0 < \alpha \leq 0,25$, например, α может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq \alpha \leq 0,2$, $0 < \beta \leq 0,25$, например, β может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq \beta \leq 0,2$, $0 < p \leq 0,25$, например, p может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq p \leq 0,2$, $0 < q \leq 0,25$, например, q может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq q \leq 0,2$, $0 < n \leq 0,25$, например, n может составлять 0,05, 0,1, 0,12, 0,15, 0,2, 0,22, 0,24, 0,25 и любое значение между любыми двумя указанными выше значениями пределов; предпочтительно $0,1 \leq n \leq 0,2$.

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, носитель может представлять собой различные неорганические термостойкие оксиды и/или карбид, которые не оказывают негативного влияния на катализатор, включая, но не ограничиваясь указанными, SiC, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO, SrO, MgO, SiO_2 или их сочетания. С одной стороны, SiO_2 является экономичным; с другой стороны, SiO_2 может быть превращен в кристобаллитную фазу, которая является предпочтительной для каталитической активности катализатора. Следовательно, в качестве носителя предпочтительно выбирают SiO_2 .

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, еще более предпочтительно от 100 до 1000 меш; предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие удельную поверхность в диапазоне от 10 до 1000 м²/г, еще более предпочтительно от 50 до 250 м²/г; предпочтительно, носитель содержит частицы, имеющие объем пор в диапазоне от 0,1 до 1,2 мл/г, еще более предпочтительно от 0,5 до 0,9 мл/г; предпочтительно носитель содержит частицы, имеющие наиболее вероятный размер пор, в диапазоне от 2,0 до 20 нм, еще более предпочтительно от 2,0 до 10,0 нм. Таким образом, можно обеспечить, что носитель имеет более высокую удельную площадь поверхности и обеспечивает более активные центры взаимодействия, тем самым обеспечивая улучшенную каталитическую эффективность катализатора. В описании настоящего изобретения удельная поверхность и объем пор относятся к ВЕТ удельной поверхности и объему пор, и наиболее вероятный размер пор рассчитывают по кривой адсорбции с помощью модели ВЖН (Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda)).

В способе получения, предложенном в настоящем изобретении, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, предпочтительно от 100 до 1000 меш.

В седьмом аспекте настоящего изобретения предложен также катализатор, полученный специфическим способом воплощения указанного выше способа получения.

Для катализатора, полученного способом получения, предложенным в настоящем изобретении, катализатор имеет состав, представленный общей формулой $x\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-yR}_2\text{WO}_4\text{-zMn}_p\text{M}_{s1}^1\text{M}_{s2}^2\cdots\text{M}_{sn}^n\text{O}_t\text{-}(100-$

x-y-2); Подложка, где R представляет собой элемент щелочного металла, выбранный из Na, K, и Rb; Подложка представляет собой носитель; $Mn_rM^1_{s1}M^2_{s2}\dots M^n_{sn}O_t$, в котором элементы расположены в любом порядке, представляет собой композицию сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, где M^1, M^2, \dots, M^n представляют элементы, за исключением марганца, в сложном оксиде марганца со структурой перовскита и/или структурой шпинели, и выбраны из по меньшей мере одного элемента из Ti, Fe, Co, Ni, Li, Pb, Cd, Sn, In, Ge, Ga, Sb, Bi, Te, Se, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mg, Ba, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Ca, Sr, Ba, K; в общей формуле для сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, g представляет число атомов марганца, s_1, s_2, \dots, s_n соответственно представляет число атомов M^1, M^2, \dots, M^n , t представляет число атомов кислорода, причем $0 < t \leq R, 0 \leq s_1 \leq 1, 0 \leq s_2 \leq 1, \dots, 0 \leq s_n \leq 1, 1 \leq t \leq 6$; где x, y и z соответственно представляют массовую долю, соответствующую полуторной окиси марганца, вольфрамату и сложному оксиду марганца, имеющему структуру перовскита и/или структуру шпинели; в общей формуле, символы соединения между компонентами не имеют особого значения, при этом последовательность соединения компонентов расположена не в любом порядке. Общая формула катализатора показывает только, что массовые доли x, y, z и $(100-x-y-z)$, соответственно, соответствуют полуторной окиси марганца (Mn_2O_3), вольфрамату (R_2WO_4), сложному оксиду марганца ($Mn_rM^1_{s1}M^2_{s2}\dots M^n_{sn}O_t$), имеющему структуру перовскита и/или структуру шпинели и носителю (Подложке). Поскольку каждый компонент, образующийся в процессе получения катализатора, не теряет массу каким-либо образом, массовую долю каждого компонента в катализаторе вычисляют в пересчете на подаваемое количество источника сырьевого материала для каждого компонента.

В восьмом аспекте настоящего изобретения предложено также применение указанного выше катализатора или катализатора, полученного путем конкретного воплощения указанного выше способа получения в окислительной димеризации метана.

В девятом аспекте настоящего изобретения предложен также способ окислительной димеризации метана, включающий: приведение катализатора в контакт с подаваемым потоком газа, содержащим метан и кислород, для взаимодействия метана с кислородом в условиях окислительной димеризации метана, где катализатор каждый раз выбран из указанных выше описанных катализаторов или катализаторов, полученных описанным выше способом получения.

Согласно способу окислительной димеризации метана, предложенному в настоящем изобретении, объемное отношение метана к кислороду в подаваемом потоке газа составляет 3:1-8:1; температура реакции составляет от 620 до 900°C, например 620°C, 630°C, 640°C, 650°C, 660°C, 670°C, 680°C, 690°C, 700°C, 720°C, 750°C, 780°C, 800°C, 820°C, 850°C, 880°C и 900°C и любую температуру между любыми двумя указанными выше пределами температур, предпочтительно от 620 до 800°C; давление реакции составляет от 0,1 до 2 МПа, предпочтительно от 0,1 до 1 МПа; в расчете на общее количество метана и кислорода, часовая объемная скорость газа составляет 3000-50000 мл·ч⁻¹·г⁻¹, предпочтительно 4000-8500 ч⁻¹·г⁻¹.

Согласно настоящему изобретению в процессе реакции окислительной димеризации метана между метаном и кислородом, можно использовать инертный газ для разбавления поступающего газа, состоящего из метана и кислорода, чтобы предотвратить быстрое повышение температуры в процессе реакции окислительной димеризации метана и для исключения теплового эффекта, причем инертный газ может представлять собой азот или гелий, причем азот является предпочтительным; более предпочтительно, объемное отношение метана, кислорода и инертного газа может составлять 3-8:1:3,5-4,5.

Согласно способу окислительной димеризации метана, предложенному в настоящем изобретении, в процессе реакции окислительной димеризации метана, поскольку используемый катализатор является указанным выше катализатором, предложенным в настоящем изобретении, или катализатором, полученным путем конкретного воплощения указанного выше способа получения, предложенного в настоящем изобретении, где температуру активации молекул кислорода в окислительной димеризации метана можно эффективно снизить, обеспечивая при этом значительное снижение температуры реакции от 800-900°C для обычных катализаторов до менее 700°C, предпочтительно 620-700°C.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно и полностью со ссылкой на воплощения и чертежи.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах титанат марганца имеет размер частиц 500 меш, феррит марганца имеет размер частиц 200 меш, кобальтат марганца имеет размер частиц 200 меш, $Ca_{0,2}La_{0,2}K_{0,6}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3$ имеет размер частиц 325 меш.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах носитель представляет собой SiO_2 , который имеет размер частиц 200 меш, площадь удельной поверхности 50-250 м²/г, объем пор 0,5-0,9 мл/г и наиболее вероятный размер пор 2,0-10,0 нм.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах анализ методом рентгеноструктурной дифракции проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV производства Japan Science Company; анализ параметров структуры пор носителя проводят на приборе Autosorb-3В газовой адсорбции производства Quantachrome Instruments; площадь удельной поверхности и объем пор образца измеряли способом БЭТ адсорбции азота; наиболее вероятный размер пор рассчитывали из кривой адсорбции с помощью модели ВЖН; загружаемое количество каждого активного

компонента в катализаторе измеряли с помощью стандартной рабочей кривой способа рентгеновской дифракции порошка, который проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV производства Japan Science Company.

В последующих примерах применения анализ компонентов продуктов реакции проводят на газовом хроматографе Agilent 7820A.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах диспергирование ультразвуком проводят с помощью ультразвукового гомогенизатора, приобретенного у Shanghai Kudos ultrasonic instrument Co., Ltd., с мощностью ультразвука 400-500 Вт и частотой ультразвука 25 кГц.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах смешивание сырьевых материалов проводят при комнатной температуре.

В последующих экспериментальных примерах и экспериментальных сравнительных примерах конверсия метана и селективность продуктов рассчитывали с помощью стандартного способа нормализации на основе баланса атомов углерода, как указано далее:

Конверсия =

$$\left[1 - \frac{C_{\text{метан,выход}}}{(C_{\text{метан,выход}} + C_{\text{CO,выход}} + C_{\text{CO}_2,\text{выход}} + 2C_{\text{общее количество этилена и этана,выход}} + 3C_{\text{общее количество пропилена и пропана,выход}})} \right] \times 100\%;$$

Селективность =

$$\left[n \times \frac{C_{\text{углеродсодержащий продукт,выход}}}{(C_{\text{CO,выход}} + C_{\text{CO}_2,\text{выход}} + 2C_{\text{общее количество этилена и этана,выход}} + 3C_{\text{общее количество пропилена и пропана,выход}})} \right] \times 100\%;$$

где n - количество атомов углерода в каждом углеродсодержащем продукте, С - объемная концентрация каждого углеродсодержащего продукта на выходе.

Пример 1.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}10\text{MnTiO}_3\text{-}77\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,54 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 200 м²/г, объем пор 0,9 мл/г, наиболее вероятный размер пор 2 нм) и 0,2 г порошка титаната марганца взвешивали, смешивали и тщательно измельчали, после чего смесь переносили в химический стакан на 100 мл. 0,2 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,54 г SiO_2 и 0,2 г титаната марганца, по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 3 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,272 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 3 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 550°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

На фиг. 1 представлена рентгенодифрактограмма $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}10\text{MnTiO}_3\text{-}77\text{SiO}_2$ катализатора, полученного в примере 1; как показано на фиг. 1, катализатор содержит три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и MnTiO_3 .

Пример 2.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $5\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}8\text{MnTiO}_3\text{-}82\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,64 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 235 м²/г, объем пор 0,8 мл/г, наиболее вероятный размер пор 6,0 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл. 0,1 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К высушенному порошку SiO_2 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,6 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,453 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по кап-

лям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 1 ч и после этого сушкой смеси при 90°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,16 г порошка титаната марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 650°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

На фиг. 2 представлена рентгенодифрактограмма $5\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}8\text{MnTiO}_3\text{-}82\text{SiO}_2$ катализатора, полученного в примере 2; как показано на фиг. 2, катализатор содержит три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и MnTiO_3 .

Пример 3.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $1,5\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}4\text{MnTiO}_3\text{-}86,5\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,73 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 220 м²/г, объем пор 0,9 мл/г, наиболее вероятный размер пор 7,0 нм) и 0,8 г порошка титаната марганца взвешивали соответственно и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,16 г $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,73 г SiO_2 и 0,8 г титаната марганца, по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 1 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,136 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 2 ч и после этого сушкой смеси при 80°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 500°C в течение 1,5 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и MnTiO_3 ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 4.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $10\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}5\text{MnTiO}_3\text{-}83\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,66 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 225 м/г, объем пор 0,5 мл/г, наиболее вероятный размер пор 10,0 нм) и 0,1 г порошка титаната марганца взвешивали соответственно и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,08 г $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,66 г SiO_2 и 0,1 г титаната марганца, по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,6 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2,5 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,906 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 3 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 700°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и MnTiO_3 ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 5.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $15\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}20\text{MnTiO}_3\text{-}53\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,06 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 210 м²/г, объем пор 0,6 мл/г, наиболее вероятный размер пор 5,5 нм) взвешивали и переносили в химический

стакан на 100 мл; 0,24 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный порошок SiO_2 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,7 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2,0 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 1,360 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 1,5 ч и после этого сушкой смеси при 80°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,16 г порошка титаната марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 800°C в течение 1 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и MnTiO_3 ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 6.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $18\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 15\text{MnTiO}_3 \cdot 52\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,04 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 205 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор 0,75 мл/г, наиболее вероятный размер пор 2,5 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,3 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный порошок SiO_2 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,9 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2,5 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 1,632 граммов водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 1 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,3 г порошка титаната марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 800°C в течение 2,5 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и MnTiO_3 ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 7.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{MnTiO}_3 \cdot 73\text{SiO}_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,46 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 215 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор 0,69 мл/г, наиболее вероятный размер пор 4,5 нм) и 0,14 г порошка титаната марганца взвешивали соответственно, тщательно измельчали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,36 грамма $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,46 г SiO_2 и 0,14 г титаната марганца по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,8 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 3 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,181 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 1,5 ч и после этого сушкой смеси при 90°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 650°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и

MnTiO₃ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 8.

Цель этого примера состоит в получении катализатора 12Mn₂O₃-10Na₂WO₄-2MnTiO₃-76SiO₂. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,52 г высушенного порошка SiO₂ (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 212 м²/г, объем пор 0,7 мл/г, наиболее вероятный размер пор 2,3 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,2 г Na₂WO₄·2H₂O взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный порошок SiO₂ по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,9 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 1,5 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 1,088 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 2,5 ч и после этого сушкой смеси при 85°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,04 г порошка титаната марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 900°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn₂O₃, Na₂WO₄, и MnTiO₃ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 9.

Цель этого примера состоит в получении катализатора 8Mn₂O₃-12Na₂WO₄-28MnTiO₃-52SiO₂. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,24 г высушенного порошка SiO₂ (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 300 м²/г, объем пор 1,2 мл/г, наиболее вероятный размер пор 12 нм) и 0,56 г порошка титаната марганца взвешивали соответственно, тщательно измельчали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,24 г Na₂WO₄·2H₂O взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,24 г SiO₂ и 0,56 г титаната марганца по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,5 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 1,5 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,725 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 2 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 750°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn₂O₃, Na₂WO₄, и MnTiO₃ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 10.

Цель этого примера состоит в получении катализатора: 18Mn₂O₃-18Na₂WO₄-35MnTiO₃-29SiO₂, Способ получения состоит в следующем.

1) 0,58 г высушенного порошка SiO₂ (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 245 м²/г, объем пор 0,6 мл/г, наиболее вероятный размер пор 12 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,36 г Na₂WO₄·2H₂O взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный порошок SiO₂ по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,6 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2,5 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 1,632 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим пе-

ремешиванием смеси в течение 2 ч и после этого сушкой смеси при 95°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,7 г порошка титаната марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 850°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , и $MnTiO_3$ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 11.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-10MnFe_2O_4-77SiO_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,54 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 205 м²/г, объем пор 1,1 мл/г, наиболее вероятный размер пор 6,5 нм) и 0,2 г порошка феррита марганца взвешивали соответственно, тщательно измельчали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,2 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,54 г SiO_2 и 0,2 г феррита марганца по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 3 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,272 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 3 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 550°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и $MnFe_2O_4$ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 12.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $5Mn_2O_3-5Na_2WO_4-8MnCo_2O_4-82SiO_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,64 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 234 м²/г, объем пор 0,8 мл/г, наиболее вероятный размер пор 5,5 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,1 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный порошок SiO_2 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,6 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,453 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 1 ч и после этого сушкой смеси при 90°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) смешивали с 0,16 г порошка кобальтата марганца, смесь измельчали в порошок и прокаливали в воздушной атмосфере при 650°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и $MnCo_2O_4$ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 13.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $1,5Mn_2O_3-8K_2WO_4-4MnLi_2O_4-86,5SiO_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,73 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 234 м²/г, объем пор 0,8 мл/г, наиболее вероятный размер пор 5,5 нм) и 0,8 г порошка манганата лития взвешивали соответственно, тщательно измельчали, и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,16 г $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,73 г SiO_2 и 0,8 г манганата лития по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при

регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 1 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,136 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 2 ч и после этого сушкой смеси при 80°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 500°C в течение 1,5 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , K_2WO_4 и $MnLi_2O_4$ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Пример 14.

Цель этого примера состоит в получении катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-10Ca_{0,2}La_{0,2}K_{0,6}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3-77SiO_2$. Способ получения состоит в следующем.

1) 1,54 г высушенного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 228 м²/г, объем пор 0,7 мл/г, наиболее вероятный размер пор 7,5 нм) и 0,22 г порошка $Ca_{0,2}La_{0,2}K_{0,6}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3$ (полученного золь-гелевым способом согласно Journal of Materials Science 2014, 49: 6883-6891) взвешивали соответственно, тщательно измельчали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,2 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. К указанной выше полученной высушенной смеси, содержащей 1,54 г SiO_2 и 0,22 г $Ca_{0,2}La_{0,2}K_{0,6}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3$ по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 3 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,272 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 3 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 550°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, три фазы Mn_2O_3 , Na_2WO_4 и $Ca_{0,2}La_{0,2}K_{0,6}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3$ ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме катализатора из настоящего примера.

Сравнительный пример 1.

Цель данного сравнительного примера состоит в обеспечении катализатора $3Mn_2O_3-10Na_2WO_4-87SiO_2$ согласно способу из примера 1, который отличается тем, что в способе получения не добавляют титанат марганца, в частности способ получения состоит в следующем.

1) 1,74 г высушенного аморфного порошка SiO_2 (размер частиц 200 меш, удельная площадь поверхности 200 м²/г, объем пор 0,9 мл/г, наиболее вероятный размер пор 2,0 нм) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,2 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В высушенный аморфный порошок SiO_2 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 1 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 3 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,272 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механическим перемешиванием смеси в течение 3 ч и после этого сушкой смеси при 100°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 550°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

Сравнительный пример 2.

Цель данного сравнительного примера состоит в обеспечении катализатора $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}87\text{Silicalite-1}$, согласно способу из примера 1, который отличается тем, что в способе получения не добавляют титанат марганца, а цеолит MFI-типа полностью из диоксида кремния силикалит-1 используют вместо SiO_2 в качестве носителя. В частности, способ получения состоит в следующем.

1) 1,74 г высушенного порошка цеолита MFI-типа полностью из диоксида кремния силикалит-1 (размер частиц 1000 меш, удельная площадь поверхности 320 м²/г, объем пор 0,2 мл/г) взвешивали и переносили в химический стакан на 100 мл; 0,2 г $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и растворяли в 5,0 мл деионизированной воды с получением водного раствора вольфрамата натрия. В порошок цеолита MFI-типа полностью из диоксида кремния силикалит-1 по каплям добавляли свежеприготовленный водный раствор вольфрамата натрия, с последующим диспергированием смеси ультразвуком в течение 0,6 ч и последующим механическим перемешиванием в течение 2 ч, чтобы получить консистенцию густой пасты в виде суспензии;

2) 0,272 г водного раствора нитрата марганца с концентрацией 50% (мас.) взвешивали и разбавляли до 5 мл путем добавления деионизированной воды. В густую пасту в виде суспензии со стадии 1) по каплям добавляли водный раствор нитрата марганца при перемешивании при регулируемой скорости добавления, чтобы поддерживать систему при уровне температуры 10-30°C, последующим механической гомогенизацией смеси механически в течение 1 ч и после этого сушкой смеси при 90°C с получением высушенной смеси;

3) высушенную смесь со стадии 2) измельчали в порошок и измельченный порошок прокаливали в воздушной атмосфере при 650°C в течение 2 ч с получением катализатора согласно настоящему примеру.

На фиг. 3 представлены рентгенодифрактограммы (а) $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}87\text{SiO}_2$ катализатора, полученного в сравнительном примере 1, и (б) $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}87\text{Silicalite-1}$ катализатора, полученного в сравнительном примере 2. Как показано на фиг. 3, только Mn_2O_3 и Na_2WO_4 фазы, а не фаза MnTiO_3 регистрируются методом рентгеновской дифракции порошка для этих двух образцов катализаторов сравнения.

Сравнительный пример 3.

Со ссылкой на пример 2 из CN 201410001437,7, цель этого сравнительного примера состоит в получении катализатора $4,2\text{MnO}_2\cdot 1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot 5,5\text{WO}_3\cdot 2,9\text{TiO}_2\cdot 85,9\text{SiO}_2$.

Как показано методом рентгеноструктурной дифракции порошка, только такие же дифракционные пики, как для цеолита Ti-MWW, а не другие, ясно наблюдали на рентгенодифрактограмме порошка катализатора согласно данному сравнительному примеру.

Пример применения 1.

Оценку реакционной способности катализатора проводили в ректоре с непрерывным потоком с неподвижным слоем катализатора в кварцевых трубках, с прямой цилиндрической трубкой диаметром 400 мм и внутренним диаметром 16 мм. Высота слоя катализатора составляет 10 мм. Катализатор нагревали до заданной температуры реакции и подвергали прямому воздействию без предварительной обработки, причем подаваемый газ затем вводили в слой катализатора для реакции. После димеризации и отделения конденсируемых продуктов из хвостового газа реакции с помощью вымораживания этанольно-водяной баней (30% этанола), отходящий газ анализировали с помощью онлайн газового хроматографа, снабженного термокондуктометрическим детектором (TCD), при использовании колонки 60 м DM-Plot Msieve 5A (DКМА, для отделения N_2 , O_2 , CO и CH_4) и капиллярной колонки 30 м DM-Plot Q (DКМА, для отделения CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 и C_3H_8) одновременно.

Цель этого примера применения состоит в исследовании каталитических свойств катализаторов, полученных в примерах и сравнительных примерах, в окислительной димеризации метана при различных температурах реакции. Оценку катализатора проводили при атмосферном давлении при 620-700°C и часовой объемной скорости газа (GHSV) 8000 мл·ч⁻¹·г⁻¹ (вычислено с помощью метана и кислорода), с помощью газовой смеси $\text{CH}_4\text{:O}_2\text{:N}_2=5\text{:}1\text{:}4$ (об./об./об.); концентрация CH_4 составляет 50%) в качестве подаваемого газа. Катализатор из сравнительного примера 3 также оценивали при 750°C при сохранении неизменными других условий.

В таблице приведены результаты реакций окислительной димеризации метана, катализируемой катализаторами из примеров и сравнительных примеров.

Таблица

Катализатор	Темп.	конверсия (%)	Селективность (%)			Выход C ₂ - C ₃ (%)	этилен/этан (моль/моль)
	(°C)		C ₂	C ₃	C ₂ -C ₃		
Пример 1	620	14,8	45,7	4,8	50,5	7,5	1,45
	640	22,0	57,1	5,8	62,9	13,8	1,66
	650	24,3	62,6	5,0	67,6	16,4	1,65
	680	25,5	68,2	5,6	73,8	18,8	1,74
	700	26,7	70,7	5,8	76,5	20,4	1,78
Пример 2	620	12,5	46,3	3,9	50,2	6,3	1,47
	650	21,7	62,1	5,2	67,3	14,6	1,62
	700	26,4	68,5	6,8	75,3	19,9	1,77
Пример 3	620	13,3	43,7	4,6	48,3	6,4	1,46
	650	22,8	59,8	5,3	65,1	14,8	1,62
	700	25,9	69,1	5,8	74,9	19,4	1,72
Пример 4	620	14,2	44,6	4,1	48,7	6,9	1,44
	650	23,5	61,4	4,8	66,2	15,6	1,67
	700	25,8	70,0	5,8	75,8	19,6	1,72
Пример 5	620	14,6	44,0	5,2	49,2	7,2	1,45
	650	23,7	60,6	6,4	67,0	15,9	1,63
	700	25,8	68,9	6,8	75,7	19,5	1,76
Пример 6	620	13,8	44,2	4,7	48,9	6,7	1,39
	650	22,6	60,3	5,4	65,7	14,8	1,43
	700	24,9	69,7	5,9	75,6	18,8	1,68
Пример 7	620	14,2	44,7	4,6	49,3	7,0	1,42
	650	23,5	59,8	6,0	65,8	15,5	1,60
	700	25,8	69,5	6,5	76,0	19,6	1,75
Пример 8	620	13,7	44,2	4,7	48,9	6,7	1,40
	650	24,0	59,9	5,9	65,8	15,8	1,56
	700	25,5	68,9	6,4	75,3	19,2	1,75
Пример 9	620	14,5	44,3	4,6	48,9	7,1	1,45
	650	23,7	60,4	5,8	66,2	15,7	1,60
	700	26,0	69,9	6,1	76,0	19,8	1,73
Пример 10	620	15,0	44,3	4,9	49,2	7,4	1,43
	650	24,2	61,0	5,5	66,5	16,1	1,57
	700	25,9	69,9	5,8	75,7	19,6	1,73
Пример 11	620	11,3	44,8	3,1	47,9	5,4	1,35
	650	19,9	63,2	4,2	67,4	13,4	1,46
	700	22,5	68,7	5,5	74,2	16,7	1,63
Пример 12	620	13,5	45,2	4,6	49,8	6,7	1,40
	650	19,3	58,4	5,7	64,1	12,4	1,68
	700	23,7	67,9	6,2	74,1	17,6	1,72
Пример 13	620	12,7	44,7	3,8	48,5	6,2	1,38
	650	20,4	57,5	5,3	62,8	12,8	1,59
	700	21,9	65,2	6,6	71,8	15,7	1,66
Пример 14	620	14,2	45,1	4,4	48,6	6,4	1,39
	650	21,4	60,5	5,0	63,5	12,5	1,67
	700	23,8	68,8	5,4	72,3	18,8	1,70
Сравнительный пример 1	620	0	0	0	0	0	0
	650	2,6	0	0	0	0	0
	700	3,5	0	0	0	0	0
Сравнительный пример 2	620	0	0	0	0	0	0
	650	3,5	0	0	0	0	0
	700	4,7	0	0	0	0	0
Сравнительный	650	3,6	0	0	0	0	0
пример 3	680	7,8	15,3	3,0	18,3	1,4	1,18
	700	20,7	56,2	5,9	62,1	12,8	1,66
	750	23,2	61,9	6,8	68,7	15,9	1,93

Как показано в таблице, катализаторы, представленные в настоящем описании, или катализаторы, полученные способом получения, предложенном в настоящей заявке, достигают беспрецедентной низкотемпературной активности и селективности для окислительной димеризации метана, благодаря присутствию сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, в активных компонентах. Такие катализаторы способны осуществлять конверсию 27% метана с высокой селективностью к C₂-C₃ углеводородам 76% даже при низкой температуре реакции порядка 620-700°C и нормальном давлении. Более конкретно, в сравнительных примерах, катализаторы становятся практически неактивными ниже 700°C и при этом тем более невозможно говорить о селективности. Таким образом, в сравнении с уровнем техники настоящее изобретение обеспечивает значительные преимущества и не-

ожиданный технический результат.

Фиг. 4 представлен график, показывающий зависимость конверсии метана и C_2 - C_3 селективности для окислительной димеризации метана, катализируемой, соответственно, $3Mn_2O_3$ - $10Na_2WO_4$ - $10MnTiO_3$ - $77SiO_2$ катализатором, полученным в примере 1, и $3Mn_2O_3$ - $10Na_2WO_4$ - $87SiO_2$ катализатором, полученным в сравнительном примере 1, от температуры; на фиг. 5 представлен график, показывающий зависимость конверсии метана и C_2 - C_3 селективности для окислительной димеризации метана, катализируемой, соответственно, $5Mn_2O_3$ - $5Na_2WO_4$ - $8MnTiO_3$ - $82SiO_2$ катализатором, полученным в примере 2, и $3Mn_2O_3$ - $10Na_2WO_4$ - $87SiO_2$ катализатором, полученным в сравнительном примере 2, от температуры. Как показано на фиг. 4 и 5, в сравнении с обычными катализаторами, катализаторы, представленные в настоящем описании, или катализаторы, полученные способом получения, предложенном в настоящей заявке, достигают перспективной низкотемпературной активности и селективности для окислительной димеризации метана, поэтому настоящее изобретение обеспечивает значительные преимущества в сравнении с уровнем техники.

Пример применения 2.

Оценку реакционной способности катализатора и система для анализа продуктов реакции были такими же, как в примере применения 1.

Цель этого примера применения состоит в исследовании стабильности катализаторов, полученных в примерах, в реакции окислительной димеризации метана. Испытание стабильности катализатора в течение 300 ч проводили при атмосферном давлении при $650^\circ C$ и часовой объемной скорости газа (GHSV) $8000 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (вычислено для метана и кислорода) для газовой смеси $CH_4:O_2:N_2=5:1:4$ (об./об./об.; концентрация CH_4 составляет 50%) в качестве подаваемого газа, при использовании 0,8 грамма $3Mn_2O_3$ - $10Na_2WO_4$ - $10MnTiO_3$ - $77SiO_2$ катализатора из примера 1, с результатами, показанными на фиг. 6. Как указано на фиг. 6, катализатор по изобретению имеет хорошую стабильность в реакции, достигая прекрасного сохранения реакционной способности при конверсии метана около 24% и C_2 - C_3 селективностью около 67% в течение всех 300 ч испытания.

В заключение, следует отметить, что выше приведены лишь некоторые предпочтительные воплощения настоящего изобретения, которые не должны рассматриваться как ограничение объема защиты настоящего изобретения. Некоторые несущественные улучшения и модификации, которые могут быть сделаны специалистами в данной области техники в соответствии с приведенным выше содержанием настоящего изобретения, все относятся к объему защиты настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор, содержащий полуторную окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носитель,

в котором полуторная окись марганца, вольфрамат, сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, нанесены на носитель, или

полуторная окись марганца и вольфрамат нанесены на смесь указанного сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и указанного носителя,

причем в расчете на 100 мас.ч. катализатора содержание полуторной окиси марганца составляет а мас.ч., содержание вольфрамата составляет b мас.ч., содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет с мас.ч. и содержание носителя составляет d мас.ч. и при этом $0 < a \leq 20$, $1 \leq b \leq 20$, $1 \leq c \leq 40$, $20 \leq d < 98$,

в котором сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, представляет собой по меньшей мере один, выбранный из титаната марганца, феррита марганца, кобальтата марганца, никелата марганца, манганита лития, оксида лития-никеля-кобальта-марганца, плюмбита марганца, кадмиевокислого марганца, станната марганца, германата марганца, галлата марганца, манганата висмута, теллуриата марганца, селената марганца, манганата ванадия, ниобата марганца, танталита марганца, хромата марганца, манганата бария, манганата магния, $LnAFeMnO_6$, $La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{1-m}Fe_mO_3$, $Ca_\alpha La_\beta K_{1-\alpha-\beta}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3$, $Ca_\beta La_\alpha K_{1-p-q}Mn_{0,78}Fe_{0,22}O_3$, $Bi_{0,5}Ca_{0,5-n}La_nFe_{0,3}Mn_{0,7}O_3$ или их сочетаний; где $0 < m \leq 0,25$, $0 < \alpha \leq 0,25$, $0 < \beta \leq 0,25$, $0 < p \leq 0,25$, $0 < q \leq 0,25$, $0 < n \leq 0,25$,

где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ce; A = Ca, Sr, Ba,

в котором вольфрамат представляет собой вольфрамат натрия,

в котором носитель выбран из SiC, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO, SrO, MgO, SiO_2 или их сочетаний.

2. Катализатор по п.1, который состоит из полуторной окиси марганца, вольфрамата, сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носителя,

в котором в расчете на 100 мас.ч. катализатора содержание полуторной окиси марганца находится в диапазоне от более 0 мас.ч. до меньше или равно 20 мас.ч.,

предпочтительно находится в диапазоне от 1,5 до 18 мас.ч.;

содержание вольфрамата находится в диапазоне от 1,0 до 20 мас.ч., предпочтительно в диапазоне от 4 до 18 мас.ч.;

содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, находится в диапазоне от 1 до 40 мас.ч., предпочтительно в диапазоне от 2 до 35 мас.ч.;

остальное представляет собой носитель.

3. Катализатор по п.1 или 2,

в котором сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, более предпочтительно от 100 до 1000 меш.

4. Катализатор по любому из пп.1-3, в котором носитель представляет собой SiO_2 ; предпочтительно носитель имеет размер частиц в диапазоне от 100 до 2000 меш, еще более предпочтительно от 100 до 1000 меш;

при этом носитель имеет удельную поверхность в диапазоне от 10 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 50 до 250 $\text{м}^2/\text{г}$;

при этом носитель имеет объем пор в диапазоне от 0,1 до 1,2 $\text{мл}/\text{г}$, предпочтительно от 0,5 до 0,9 $\text{мл}/\text{г}$;

при этом носитель имеет наиболее вероятный размер пор в диапазоне от 2,0 до 20,0 нм, предпочтительно от 2,0 до 10,0 нм.

5. Катализатор по любому из пп.1-4, где катализатор представляет собой катализатор для окислительной димеризации метана, состоящий из трех активных компонентов: полоторной окиси марганца, вольфрамата натрия, титаната марганца, и носителя из диоксида кремния,

причем катализатор имеет состав, представленный следующей формулой: $x\text{Mn}_2\text{O}_3-y\text{Na}_2\text{WO}_4-z\text{MnTiO}_3-(100-x-y-z)\text{SiO}_2$,

где x, y и z соответственно представляют массовую долю, соответствующую полоторной окиси марганца, вольфрамату натрия, титанату марганца в катализаторе, и в котором $0 < x \leq 20$, $1 \leq y \leq 20$, $1 \leq z \leq 40$, предпочтительно в котором $1,5 \leq x \leq 18$, $4 \leq y \leq 18$ и $2 \leq z \leq 35$.

6. Способ получения катализатора по п.1, включающий:

1) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с носителем в твердой фазе с получением твердофазной смеси А;

2) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полоторной окиси марганца с твердофазной смесью А, полученной на стадии 1), с получением смеси В;

3) после этого сушку и обжиг смеси В, полученной на стадии 2),

в котором сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, представляет собой по меньшей мере один, выбранный из титаната марганца, феррита марганца, кобальтата марганца, никелата марганца, манганита лития, оксида лития-никеля-кобальта-марганца, плюмбита марганца, кадмиевокислого марганца, станната марганца, германата марганца, галлата марганца, манганата висмута, телурита марганца, селената марганца, манганата ванадия, ниобата марганца, танталита марганца, хромата марганца, манганата бария, манганата магния, LnAFeMnO_6 , $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-m}\text{Fe}_m\text{O}_3$, $\text{Ca}_\alpha\text{La}_\beta\text{K}_{1-\alpha-\beta}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{Ca}_p\text{La}_q\text{K}_{1-p-q}\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-n}\text{La}_n\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$ или их сочетаний; где $0 < m \leq 0,25$, $0 < \alpha \leq 0,25$, $0 < \beta \leq 0,25$, $0 < p \leq 0,25$, $0 < q \leq 0,25$, $0 < n \leq 0,25$,

где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ce; A = Ca, Sr, Ba,

в котором вольфраматная соль представляет собой вольфрамат натрия,

в котором носитель выбран из SiC , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO , SrO , MgO , SiO_2 или их сочетаний.

7. Способ получения катализатора по п.1, включающий:

i) смешивание предшественника вольфраматной соли и предшественника полоторной окиси марганца с носителем в присутствии растворителя с получением смешанного продукта X;

ii) сушку смешанного продукта X, полученного на стадии i), с получением высушенного продукта Y;

iii) смешивание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, с высушенным продуктом Y, полученным на стадии ii), в твердой фазе и затем обжиг полученного смешанного продукта,

в котором сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, представляет собой по меньшей мере один, выбранный из титаната марганца, феррита марганца, кобальтата марганца, никелата марганца, манганита лития, оксида лития-никеля-кобальта-марганца, плюмбита марганца, кадмиевокислого марганца, станната марганца, германата марганца, галлата марганца, манганата висмута, телурита марганца, селената марганца, манганата ванадия, ниобата марганца, танталита марганца, хромата марганца, манганата бария, манганата магния, LnAFeMnO_6 , $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-n}\text{Fe}_n\text{O}_3$, $\text{Ca}_\alpha\text{La}_\beta\text{K}_{1-\alpha-\beta}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{Ca}_p\text{La}_q\text{K}_{1-p-q}\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-n}\text{La}_n\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$ или их сочетаний;

где $0 < m \leq 0,25$, $0 < \alpha \leq 0,25$, $0 < \beta \leq 0,25$, $0 < p \leq 0,25$, $0 < q \leq 0,25$, $0 < n \leq 0,25$, где

Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ce; A = Ca, Sr, Ba,

в котором вольфраматная соль представляет собой вольфрамат натрия, в котором носитель выбран из SiC , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CaO , SrO , MgO , SiO_2 или их сочетаний.

8. Способ получения по п.6 или 7, в котором смешивание твердой фазы проводят в условиях измельчения, что позволяет измельченной смеси иметь размер частиц в диапазоне от 200 до 2000 меш, предпочтительно от 200 до 1000 меш,

предпочтительно смешивание в присутствии растворителя представляет собой постадийную пропитку или смешивание при перемешивании ультразвуком;

и более предпочтительно смешивание при перемешивании ультразвуком,

и еще более предпочтительно смешивание при перемешивании ультразвуком включает последовательно смешивание в условиях ультразвука и перемешивания, причем условия ультразвука включают мощность ультразвука в диапазоне от 400 до 2500 Вт и частоту ультразвука в диапазоне от 20 до 60 кГц, время смешивания в условиях ультразвука составляет 0,5-1 ч, а время смешивания в условиях перемешивания составляет 1-3 ч;

и еще более предпочтительно растворитель представляет собой воду, предшественники вольфраматных солей и предшественники полоторной окиси марганца являются водорастворимыми;

и еще более предпочтительно процесс сушки осуществляют при температуре в диапазоне от 80 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 2 ч; обработку обжигом проводят в кислородсодержащей атмосфере при температуре в диапазоне от 500 до 900°C в течение периода времени от 1 до 2 ч.

9. Способ получения по любому из пп.6-8, в котором, в расчете на 100 мас.ч. общего количества предшественника полоторной окиси марганца, которое дано в пересчете на полоторную окись марганца, предшественника вольфрамата, сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, и носителя, содержание предшественника полоторной окиси марганца, которое дано в пересчете на полоторную окись марганца, составляет от более 0 до менее 20 мас.ч. и предпочтительно от 1,5 до 18 мас.ч.,

содержание предшественника вольфрамата составляет от 1 до 20 мас.ч. и предпочтительно от 4 до 18 мас.ч.,

содержание сложного оксида марганца, имеющего структуру перовскита и/или структуру шпинели, составляет от 1 до 40 мас.ч. и предпочтительно от 2 до 35 мас.ч.,

и содержание носителя составляет от 20 до 98 мас.ч. и предпочтительно от 29 до 90 мас.ч.

10. Способ получения по любому из пп.6 - 9, в котором сложный оксид марганца, имеющий структуру перовскита и/или структуру шпинели, содержит частицы, имеющие размер в диапазоне от 100 до 2000 меш, еще более предпочтительно от 100 до 1000 меш.

11. Способ получения по любому из пп.6-10, в котором носитель представляет собой SiO₂;

предпочтительно носитель имеет размер частиц в диапазоне от 100 до 2000 меш, еще более предпочтительно от 100 до 1000 меш;

при этом носитель имеет удельную поверхность в диапазоне от 10 до 1000 м²/г, предпочтительно от 50 до 250 м²/г;

при этом носитель имеет объем пор в диапазоне от 0,1 до 1,2 мл/г, предпочтительно от 0,5 до 0,9 мл/г;

при этом носитель имеет наиболее вероятный размер пор в диапазоне от 2,0 до 20,0 нм, предпочтительно от 2,0 до 10,0 нм.

12. Способ получения по любому из пп.6 или 8-11, включающий:

а) тщательное измельчение MnTiO₃ и SiO₂ с образованием однородной порошковой смеси;

б) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na₂WO₄ в смесь MnTiO₃ и SiO₂, полученную на стадии а), и затем ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;

в) добавление по каплям водного раствора Mn(NO₃)₂ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии б), при перемешивании при комнатной температуре;

продолжение перемешивания смеси в течение 1-3 ч и затем сушка при 80-100°C;

г) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии в), в порошок; обжиг измельченного порошка в воздушной атмосфере при 500-900°C в течение 1-2 ч,

13. Способ получения по любому из пп.7-11, включающий:

А) добавление по каплям при комнатной температуре водного раствора Na₂WO₄ в SiO₂; ультразвуковое диспергирование в течение 0,5-1 ч и последующее механическое перемешивание в течение 1-3 ч с получением густой пасты в виде суспензии;

В) добавление по каплям водного раствора Mn(NO₃)₂ в густую пасту в виде суспензии, полученную на стадии А), при перемешивании при комнатной температуре; продолжение перемешивания смеси в течение 1-3 ч и затем сушка при 80-100°C;

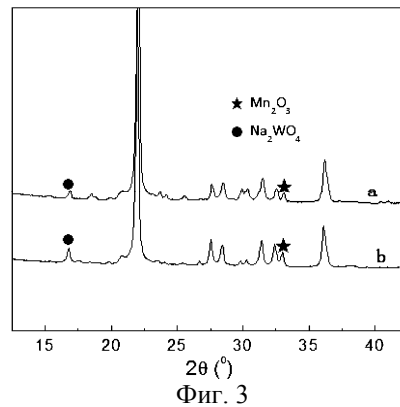
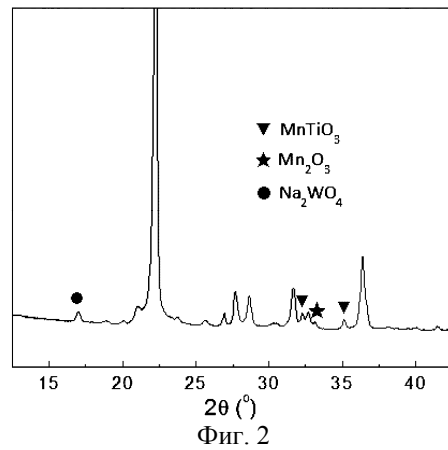
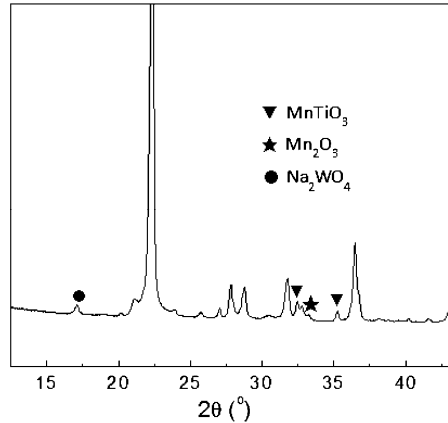
С) измельчение высушенного продукта, полученного на стадии В), с MnTiO₃ в гомогенный порошок, обжиг измельченного гомогенного порошка в воздушной атмосфере при 500-900°C в течение 1-2 ч.

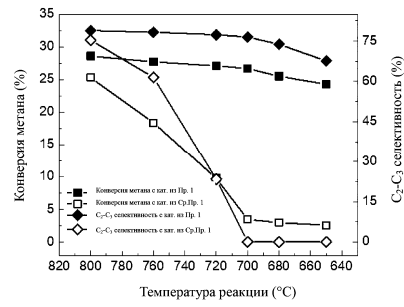
14. Применение катализатора по любому из пп.1-5 в окислительной димеризации метана.

15. Способ окислительной димеризации метана, включающий приведение катализатора в контакт с потоком подаваемого газа, содержащим метан и кислород, для взаимодействия метана с кислородом в условиях окислительной димеризации метана, в котором катализатор является любым катализатором

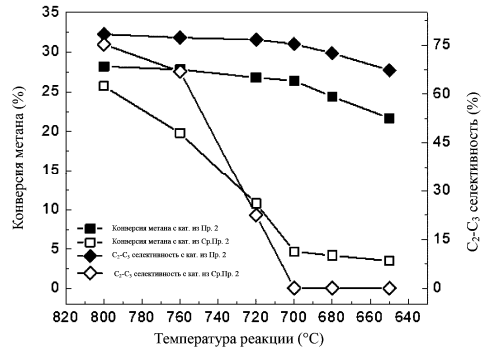
согласно любому пп.1-5, в котором объемное отношение метана к кислороду в потоке подаваемого газа составляет 3:1-8:1; температура реакции составляет от 620 до 900°C; давление реакции составляет от 0,1 до 2 МПа; в расчете на общее количество метана и кислорода, часовая объемная скорость газа составляет 3000-50000 мл·ч⁻¹·г⁻¹.

16. Способ по п.15, в котором объемное отношение метана к кислороду в потоке подаваемого газа составляет 3:1-8:1; температура реакции составляет 620 до 800°C; давление реакции составляет от 0,1 до 1 МПа; в расчете на общее количество метана и кислорода, часовая объемная скорость газа составляет 4000-8500 мл·ч⁻¹·г⁻¹.

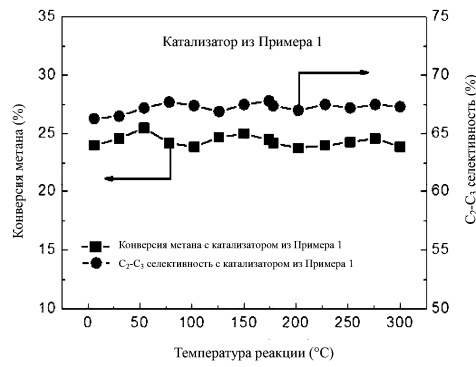




Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

