



(21) 申請案號：113119401

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 24 日

(51) Int. Cl. :

*B01J21/04 (2006.01)**B01J23/00 (2006.01)**B01J23/04 (2006.01)**B01J23/20 (2006.01)**B01J23/42 (2006.01)**B01J32/00 (2006.01)**C07C2/10 (2006.01)**C07C2/84 (2006.01)**C07C11/02 (2006.01)**C07C11/08 (2006.01)**C07C11/107 (2006.01)**F23C13/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/05/26

美國

63/504,577

(71) 申請人：美商魯瑪斯科技有限責任公司 (美國) LUMMUS TECHNOLOGY LLC (US)

美國

(72) 發明人：波德瑞巴拉卡 蓋瑞 PODREBARAC, GARY (US)；劉贊 LIU, ZAN (CN)；阿扎姆

哈立德 AZZAM, KHALID (US)；羅森伯格 丹尼爾 ROSENBERG, DANIEL (GB)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：67 項 圖式數：9 共 58 頁

(54) 名稱

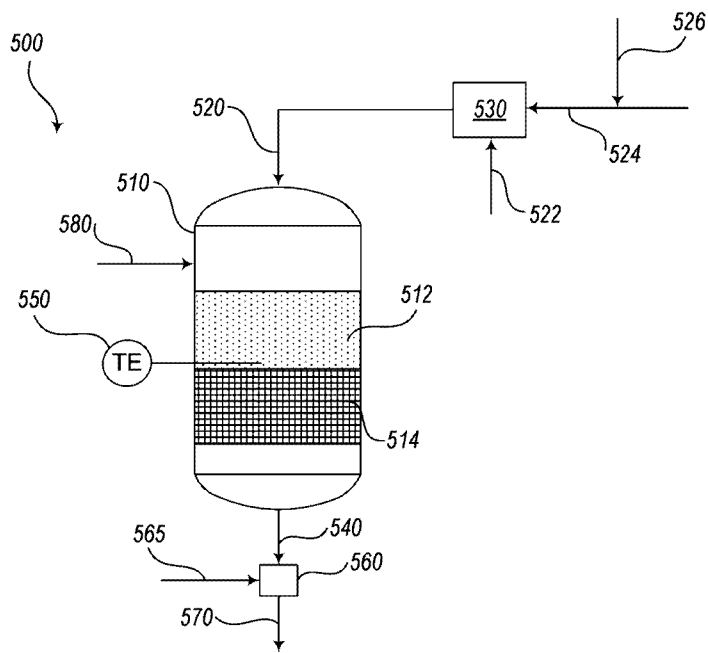
用於甲烷之催化氧化偶合的在黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑

(57) 摘要

本發明提供具有由黑鋁鈦鈣石型支撐物支撐之催化劑的催化材料。該等催化材料包括第一催化材料及第二選擇性氧化催化材料，該第一催化材料包含用於甲烷氧化偶合(OCM)之氧化偶合甲烷催化劑，且該第二選擇性氧化催化材料包含相對於甲烷優先氧化氫氣及一氧化碳之選擇性氧化催化劑。亦提供用於使用低溫原料氣體混合物進行 OCM 反應的包含該第一催化材料及該第二催化材料之系統以及使用該等系統製備 C₂₊化合物之方法。

Catalytic material having catalysts supported by hibonite-type supports are provided. The catalytic materials include a first catalytic material comprising an oxidative coupling methane catalyst for oxidative coupling of methane (OCM) and a second selective oxidation catalytic material comprising a selective oxidation catalyst that preferentially oxidizes hydrogen and carbon monoxide over methane. Systems comprising the first and second catalytic materials for performing an OCM reaction using a low temperature feedstock gas mixture and methods of using the same to prepare C₂₊ compounds are also provided.

指定代表圖：



【圖5】

符號簡單說明：

500:系統

510:OCM 反應器

512:選擇性氧化催化材料

514:OCM 催化材料

520:氣體混合物進料

522:烴流

524:氧化劑流

526:管線

530:混合裝置

540:OCM 流出物

550,TE:溫度元件

560:PBC 單元

565:外部烴

570:PBC 流出物

580:點燃組分

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於甲烷之催化氧化偶合的在黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑

【英文發明名稱】

CATALYSTS ON HIBONITE-TYPE SUPPORTS FOR CATALYTIC
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

【中文】

本發明提供具有由黑鋁鈦鈣石型支撐物支撐之催化劑的催化材料。該等催化材料包括第一催化材料及第二選擇性氧化催化材料，該第一催化材料包含用於甲烷氧化偶合(OCM)之氧化偶合甲烷催化劑，且該第二選擇性氧化催化材料包含相對於甲烷優先氧化氫氣及一氧化碳之選擇性氧化催化劑。亦提供用於使用低溫原料氣體混合物進行 OCM 反應的包含該第一催化材料及該第二催化材料之系統以及使用該等系統製備 C₂₊化合物之方法。

【英文】

Catalytic material having catalysts supported by hibonite-type supports are provided. The catalytic materials include a first catalytic material comprising an oxidative coupling methane catalyst for oxidative coupling of methane (OCM) and a second selective oxidation catalytic material comprising a selective oxidation catalyst that preferentially oxidizes hydrogen and carbon monoxide over methane. Systems comprising the first and second catalytic materials for performing an OCM reaction using a low temperature feedstock gas mixture and methods of using the same to prepare C₂₊ compounds are also provided.

【指定代表圖】 圖5

【代表圖之符號簡單說明】

- 500:系統
- 510:OCM 反應器
- 512:選擇性氧化催化材料
- 514:OCM 催化材料
- 520:氣體混合物進料
- 522:烴流
- 524:氧化劑流
- 526:管線
- 530:混合裝置
- 540:OCM 流出物
- 550,TE:溫度元件
- 560:PBC 單元
- 565:外部烴
- 570:PBC 流出物
- 580:點燃組分

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於甲烷之催化氧化偶合的在黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑

【英文發明名稱】

CATALYSTS ON HIBONITE-TYPE SUPPORTS FOR CATALYTIC
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

【技術領域】

發明領域

【0001】 本揭露內容大體上係關於支撐型催化劑，且更特定言之，係關於黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑，其適用於多種催化反應，諸如甲烷氧化偶合以產生 C₂₊ 烴。

【先前技術】

發明背景

【0002】 催化係藉助於催化劑提高或降低化學反應速率之過程。正催化劑降低了向過渡態轉變之速率限制自由能，且因此提高了給定溫度下化學反應之速度。負催化劑具有相反作用。提高催化劑活性之物質稱為促進劑或活化劑，且使催化劑去活化之物質稱為催化毒物或去活化劑。與其他試劑不同，催化劑不會被化學反應消耗，而是參與多種化學轉化。在正催化劑之情況下，催化反應通常比相應的非催化反應具有更低的向過渡態轉變之速率限制自由能，從而使得在相同溫度下之反應速率增加。因此，在給定溫度下，正催化劑往往會增加所需產物之產率，同時降低非所需副產物之產率。儘管催化劑不會被反應自身消耗，但其可能會被二次過程抑制、去活化或破壞，導致催化活性喪失。

【0003】 催化劑通常表徵為非均相或均相。非均相催化劑存在於與反應物不同的相中(例如，固體金屬催化劑及氣相反應物)，且催化反應通常發生在非均

相催化劑之表面上。因此，為了發生催化反應，反應物必須擴散至及/或吸附至催化劑表面上。反應物之此傳輸及吸附通常為非均相催化反應中之速率限制步驟。非均相催化劑通常亦可藉由常用技術，諸如過濾或蒸餾容易地自反應混合物中分離。

【0004】 一種具有商業潛力之非均相催化反應為甲烷與乙烯之氧化偶合 (OCM)： $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。參見例如 Zhang, Q., *Journal of Natural Gas Chem.*, **12**:81, 2003；Olah, G. 「Hydrocarbon Chemistry」, 第2版, John Wiley & Sons (2003)。此反應為放熱反應($\Delta H = -67 \text{ kcal/mol}$)，且通常已證明在極高溫 ($>700^\circ\text{C}$)下發生。OCM 過程包括非均相催化步驟，其涉及催化劑表面上之氧氣及甲烷的活化以生成甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)，及均相氣相步驟，其涉及甲基自由基與乙烷(C_2H_6)之偶合，然後脫氫為乙烯(C_2H_4)。將 O_2 在催化劑表面活化為所需物質係控制甲烷活化為甲基自由基以及後續乙烷氧化脫氫之關鍵步驟。

【0005】 非均相催化劑例如在 OCM 反應中之使用提出了許多挑戰，尤其在商業規模上。商業催化過程必須能夠在高氣體每小時空間速度下達成反應物 (例如烴)原料之高轉化率。然而，當使用非均相催化劑之固定床時，催化劑床之壓降阻礙了在商業操作所需之高氣體空間速度下之操作。另外，許多商業上重要的催化反應(諸如 OCM)係放熱的，且控制催化劑床內之放熱(亦即熱點)可能係困難的。最後，許多商業上重要的非均相催化劑含有昂貴及/或稀有金屬，因此通常需要減少給定過程中所用催化劑之量的方法。

【0006】 為應對此等挑戰，許多非均相催化劑與支撐物結合使用。使用支撐物提供某些優點。例如，支撐物提供催化劑鋪展之表面，增加催化劑之有效表面積且減少所需之催化劑負載量。支撐物亦可與催化劑協同相互作用以增強催化劑之催化特性。

【0007】 由於甲烷中四面體 C-H 鍵之高鍵強度(鍵解離能)，OCM 過程發生

在高溫(通常在 650°C與 950°C之間)、高壓及/或高水蒸氣壓之條件下。長時間暴露於高溫以及大量的氧氣且有時蒸汽，可導致催化劑因支撐物燒結而去活化。因此，持續需要能夠控制放熱且提高甲烷氧化偶合中之產率及選擇性之高活性及穩健的支撐型 OCM 催化劑。

【發明內容】

發明概要

【0008】簡言之，揭露了包含用於甲烷氧化偶合(OCM)的支撐於黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑的催化材料、包含用於相對於甲烷選擇性氧化氫氣及/或一氧化碳的支撐於黑鋁鈦鈣石型支撐物上之催化劑的催化材料、以及使用此類催化材料之 OCM 反應器及方法。

【0009】在一個態樣中，本文提供一種用於甲烷氧化偶合(OCM)之催化材料，其包含有包含鹼土金屬六鋁酸鹽之支撐物及與該支撐物接觸之 OCM 催化劑。OCM 催化劑包含稀土氧化物及至少一種摻雜劑。

【0010】亦提供一種在 OCM 反應中使用此類催化材料之方法。

【0011】在一個態樣中，本文提供一種用於相對於甲烷選擇性氧化至少氫氣之催化材料，其包含有包含鹼土金屬六鋁酸鹽之支撐物與該支撐物接觸之選擇性氧化催化劑(SOC)。SOC 包含貴金屬。

【0012】亦提供一種在催化選擇性氧化反應中使用此類催化材料之方法。

【0013】在一個態樣中，本文提供用於甲烷氧化偶合(OCM)之方法。該方法包含將包含甲烷、氧氣及氫氣之氣體混合物進料引入反應器中，其中該反應器包含選擇性氧化催化材料及 OCM 催化材料；使氣體混合物進料與選擇性氧化催化材料接觸以燃燒氣體混合物進料中之氫氣且產生具有能夠引發 OCM 反應之溫度的經加熱氣體混合物，選擇性氧化催化材料包含與第一支撐物接觸之選擇性氧化催化劑(SOC)；以及使經加熱氣體混合物與 OCM 催化材料接觸以引發

OCM 反應且產生包含 C_{2+} 化合物的 OCM 流出物，該等 C_{2+} 化合物包括乙烯，OCM 催化材料包含與第二支撐物接觸之 OCM 催化劑。第一支撐物及第二支撐物中之至少一者包含鹼土金屬六鋁酸鹽。

【0014】 本發明之此等及其他態樣將在參考以下詳細說明之後顯而易見。為此，本文闡述更詳細描述某些先前技術資訊、程序、化合物及/或組成物之各種參考文獻且該等參考文獻各以全文引用的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

【0015】 在圖式中，圖式中之元件之大小及相對位置未必係按比例繪製。舉例而言，各種元件及角度不按比例繪製，且此等元件中之一些經任意放大及定位以改良圖式可讀性。此外，所繪製元件之特定形狀並不意欲傳達關於特定元件之實際形狀的任何資訊，而僅僅已經選擇以易於在附圖中進行辨識。

【0016】 圖 1A 至圖 1D 繪示根據本揭露內容之實施例的例示性支撐物形狀之俯視圖。

【0017】 圖 2A 為根據本揭露內容之實施例的支撐物之側視圖。

【0018】 圖 2B 為展示根據本揭露內容之實施例的支撐物頂部之端視圖。

【0019】 圖 3 示意性地描繪金屬氧化物催化劑表面處之甲烷反應的氧化偶合。

【0020】 圖 4 繪示根據本揭露內容之實施例的用於甲烷氧化偶合之例示性系統。

【0021】 圖 5 繪示根據本揭露內容之實施例的用於甲烷氧化偶合之例示性系統。

【0022】 圖 6 繪示根據本揭露內容之實施例的用於甲烷氧化偶合之例示性系統。

【0023】 圖 7 展示在甲烷氧化偶合中黑鋁鈦鈣石支撐型催化劑及 α -氧化鋁

支撐型催化劑之水熱穩定性比較結果。

【0024】圖 8 展示根據本揭露內容之實施例的黑鋁鈦鈣石支撐之鉑催化劑在選擇性氧化反應中之燃燒選擇性。

【0025】圖 9 展示根據本揭露內容之實施例的比較 γ -氧化鋁支撐之鉑催化劑在選擇性氧化反應中之燃燒選擇性。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

【0026】在以下描述中，闡述某些特定細節以便提供對各個實施例之透徹理解。然而，熟習此項技術者應理解，可在無此等細節之情況下實踐本發明。在其他情況下，未展示或詳細描述熟知結構以避免不必要地混淆實施例之描述。除非上下文另有要求，否則在本說明書及隨後申請專利範圍中，詞語「包含 (comprise)」及其變化形式(諸如「包含(comprises 及 comprising)」)應視為開放的包涵含義，亦即視為「包括(但不限於)」。此外，本文中所提供之標題僅係為方便起見，且不解釋所主張本發明之範疇或含義。

【0027】貫穿本說明書，對「一個實施例」或「一實施例」的參考意謂結合實施例所描述的特定特徵、結構或特性包括於至少一個實施例中。因此，片語「在一個實施例中」或「在一實施例中」貫穿本說明書在各處之出現未必均指同一實施例。另外，可在一或多個實施例中以任何適合之方式組合特定特徵、結構或特性。另外，除非上下文另外明確指示，否則如本說明書及所附申請專利範圍中所使用，單數形式「一(a/an)」及「該(the)」包括複數個指示物。亦應注意，除非內容明確指定，否則術語「或」通常以其包括「及/或」之含義而採用。

定義

【0028】如本文所用，且除非上下文另外規定，否則以下術語具有如下所指定之含義。

【0029】「催化劑」意謂改變化學反應之速率的物質。催化劑可提高化學反應速率(亦即「正催化劑」)或降低反應速率(亦即「負催化劑」)。催化劑以循環方式參與反應，使得催化劑循環再生。「催化」意謂具有催化劑之特性。

【0030】「催化材料」係指多個催化劑粒子與支撐物之組合。

【0031】「擠出物」係指藉由迫使半固體狀態之此類材料通過適當形狀之模具或開口而製備之材料。擠出物可藉由此項技術中已知之常用方法以多種形狀及結構製備。

【0032】「粒料」或「壓製粒料」係指藉由對材料施加壓力(亦即，壓縮)為所需形狀而製備之材料。具有各種尺寸及形狀之粒料可根據此項技術中之常用技術製備。

【0033】「整料」或「整料支撐物」通常為由單一結構單元形成之結構，較佳具有以不規則或規則圖案穿過其中之通道，且具有分隔相鄰通道之多孔或無孔壁。此類整料支撐物之實例包括例如陶瓷或金屬泡沫樣或多孔結構。可替代或外加習知微粒或粒狀形式(例如粒料或擠出物)來使用單一結構單元。整料通常具有約 60%至 90%範圍內之多孔分數及顯著小於相似體積之填充床之流動阻力的流動阻力(例如，相似體積之填充床之流動阻力的約 10%至 30%)。

【0034】「活性」或「催化活性」係指在感興趣的反應中具有顯著活性之催化劑。例如，在一些實施例中，當催化劑用作 950°C或更低溫度下之甲烷氧化耦合的催化劑時，OCM 活性(亦即，在 OCM 反應中具有活性)的催化劑具有 5%或更高的 C2 選擇性及/或 5%或更高的甲烷轉化率。

【0035】「啟動溫度」為催化劑或催化材料具有足夠的催化活性以引發所需反應之溫度。在某些實施例中，例如對於如 OCM 之放熱反應，啟動溫度處於足夠的位準以不僅允許引發催化反應，且亦以熱自給自足的速率進行，例如產生足以維持反應溫度等於或高於引發溫度之熱能。

【0036】「摻雜劑」為添加至或併入催化劑基礎材料中以最佳化催化性能(例如增加或減少催化活性)之化合物。與未摻雜之催化劑相比，摻雜之催化劑可提高或降低由催化劑催化之反應的選擇性、轉化率及/或產率。增加催化活性之摻雜劑被稱為「促進劑」，而降低催化活性之摻雜劑被稱為「毒物」。摻雜劑可以任何形式存在於催化劑中且可衍生自任何適合之元素源(例如氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硝酸氧鹽、氧鹵化物、乙酸鹽、甲酸鹽、氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、醇鹽及其類似物)。

【0037】當在催化劑摻雜劑之上下文中使用時，「原子百分比」(at%或 at/at)或「原子比」係指基礎材料中摻雜劑原子總數與非氧原子總數之比率。例如，鋇摻雜之 La_2O_3 催化劑中摻雜劑之原子百分比係藉由計算鋇原子總數且除以鐳原子總數之和且乘以 100 來確定(亦即，摻雜劑原子百分比 = $[\text{Sr 原子}/\text{La 原子}] \times 100$)。

【0038】「金屬鹽」包括金屬酸及金屬酸之鹽。

【0039】「轉化率」意謂反應物轉化為一或多種產物之莫耳分數(亦即，百分比)。

【0040】「選擇性」係指轉化為特定產物之反應物的百分比，例如， C_2 選擇性為形成乙烷及乙烯之轉化甲烷的百分比， C_3 選擇性為形成丙烷及丙烯之轉化甲烷的百分比， CO 選擇性為形成 CO 之轉化甲烷的百分比。 C_{2+} 選擇性為 C_2 選擇性及 C_3 選擇性之和。

【0041】「產率」為獲得之產物相對於可獲得之理論最大產物之量度(例如百分比)。藉由將所得產物之量(以莫耳計)除以理論產率(以莫耳計)來計算產率。藉由將此值乘以 100 來計算產率百分比。 C_2 產率定義為反應器出口處之乙烷及乙烯莫耳流量之和乘以 2 且除以入口甲烷莫耳流量。 C_3 產率定義為反應器出口處之丙烷及丙烯莫耳流量之和乘以三且除以入口甲烷莫耳流量。 C_{2+} 產率為 C_2 產

率及 C₃ 產率之和。亦可藉由甲烷轉化率乘以相關選擇性計算產率，例如 C₂ 產率等於甲烷轉化率乘以 C₂ 選擇性。

【0042】「C₂」產率為乙烷及乙烯之總組合產率。

【0043】「C₂」選擇性為乙烷及乙烯之組合選擇性。

【0044】「氧化物」係指包含氧之金屬化合物。氧化物之實例包括但不限於金屬氧化物(M_xO_y)、金屬鹵氧化物(M_xO_yX_z)、金屬硝酸氧鹽(M_xO_y(NO₃)_x)、金屬磷酸鹽(M_x(PO₄)_y)及其類似物，其中 x、y 及 z 為 1 至 100 之數字。

【0045】「混合氧化物」或「混合金屬氧化物」係指包含二種或更多種氧化金屬及氧之化合物(亦即，M₁_xM₂_yO_z，其中 M₁ 及 M₂ 為相同或不同的金屬元素，O 為氧，且 x、y 及 z 為 1 至 100 之數字)。混合氧化物可包含呈各種氧化態之金屬元素且可包含超過一種類型之金屬元素。可以類似方式表示包含 2、3、4、5、6 種或更多種金屬元素之混合氧化物。混合氧化物亦包括羥基氧化物(例如 M_xO_yOH_z，其中 M 為金屬元素，O 為氧，x、y 及 z 為 1 至 100 之數字且 OH 為羥基)。混合氧化物在本文中可表示為 M₁-M₂，其中 M₁ 及 M₂ 各自獨立地為金屬元素。

【0046】「稀土氧化物」係指第 3 族元素、鑰系元素或鈷系元素之氧化物。稀土氧化物包括含有稀土元素之混合氧化物。稀土氧化物之實例包括但不限於 La₂O₃、Nd₂O₃、Yb₂O₃、Eu₂O₃、Sm₂O₃、Y₂O₃、Ce₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Ln₁_{4-x}Ln₂_xO₆、La_{4-x}Ln₁_xO₆、La_{4-x}Nd_xO₆ (其中 Ln₁ 及 Ln₂ 各自獨立地為鑰系元素，其中 Ln₁ 及 Ln₂ 不相同且 x 為大於 0 至小於 4 範圍內之數目)、La₃NdO₆、LaNd₃O₆、La_{1.5}Nd_{2.5}O₆、La_{2.5}Nd_{1.5}O₆、La_{3.2}Nd_{0.8}O₆、La_{3.5}Nd_{0.5}O₆、La_{3.8}Nd_{0.2}O₆、Y-La、Zr-La、Pr-La 及 Ce-La。

【0047】「催化劑前驅體」係指在形成金屬氧化物或金屬元素(藉由催化劑煅燒)之前用活性金屬鹽溶液浸漬之催化劑支撐物。催化劑前驅體為生產支撐型

催化劑中之穩定中間物。

OCM 催化材料

【0048】 在一個態樣中，本揭露內容提供用於甲烷氧化偶合之催化材料(亦稱為「OCM 催化材料」)。在一些實施例中，OCM 催化材料包含一或多種 OCM 催化劑與支撐物之組合。

【0049】 OCM 催化劑可為任何能夠促進 OCM 反應之催化劑組成物，諸如描述於例如以下各者中之催化劑：美國專利第 8,921,256 號、美國專利第 8,962,517 號、美國專利第 9,738,571 號、美國專利第 9,751,079 號及美國專利第 9,956,544 號，其全部揭露內容以全文引用之方式併入本文中。

【0050】 在一些實施例中，本文所揭露之 OCM 催化劑包含稀土氧化物(亦即，鑰系元素、鈷系元素及第 3 族)及摻雜劑。

【0051】 稀土氧化物可包含任何稀土元素，且在一些實施例中，稀土元素為鑰系元素，包括鑰(La)、鈾(Ce)、鐳(Pr)、釹(Nd)、釷(Sm)、鎔(Eu)、釷(Gd)、鐿(Yb)或釷(Y)。

【0052】 在一些實施例中，稀土氧化物可包含鑰系氧化物，包括氧化鑰(La_2O_3)、氧化鈾(IV) (CeO_2)、氧化鈾(III) (Ce_2O_3)、氧化鐳(Pr_2O_3)、氧化釹(Nd_2O_3)、氧化釷(Sm_2O_3)、氧化鎔(Eu_2O_3)、氧化釷(Gd_2O_3)、氧化鐿(Yb_2O_3)、氧化釷(Y_2O_3)或其組合。

【0053】 在一些實施例中，稀土氧化物為稀土混合氧化物，諸如 La_3NdO_6 、 LaNd_3O_6 、 $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$ 或其組合及其類似物。某些鑰系混合氧化物，諸如氧化鑰釷(LaYO_3)、氧化鑰鐳($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)或鑰-鈾($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$)亦可用作 OCM 反應中之 OCM 催化劑。

【0054】 在一些實施例中，摻雜劑係選自鹼土金屬元素。舉例而言，在一些實施例中，摻雜劑係選自鈹(Be)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)及其組合。

在一些更特定實施例中，摻雜劑為 Be。在一些更特定實施例中，摻雜劑為 Ca。在一些更特定實施例中，摻雜劑為 Sr。在一些更特定實施例中，摻雜劑為 Ba。在一些實施例中，OCM 催化劑可包含 Nd_2O_3 作為基底材料且包含 Sr 作為摻雜劑。在一些實施例中，OCM 催化劑可包含 Nd_2O_3 作為基底材料且包含 Mg 作為摻雜劑。

【0055】 在一些實施例中，鹼土金屬可呈氧化物形式。舉例而言，摻雜劑可為氧化鎂(MgO)、氧化鈣(CaO)、氧化鋇(SrO)、氧化鋇(BaO)或其組合。在一些實施例中，OCM 催化劑可包含 Nd_2O_3 作為基底材料且包含 SrO 作為摻雜劑。在一些其他實施例中，OCM 催化劑可包含 Nd_2O_3 作為基底材料且包含 MgO 作為摻雜劑。

【0056】 稀土氧化物可摻雜有不同量之鹼土金屬元素，以產生鹼土金屬摻雜之稀土氧化物。在一些實施例中，以 OCM 催化劑之重量計，摻雜劑可以至多 75% 存在於 OCM 催化劑中。舉例而言，以 OCM 催化劑之重量計，稀土氧化物可摻雜有約 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、35%、40%、45%、50%、55% 或 60% 之鹼土金屬。

【0057】 在其他實施例中，摻雜劑之濃度以原子百分比(at/at)來量測。在此等實施例中之一些實施例中，摻雜劑可以至多 75% at/at 存在於 OCM 催化劑中。舉例而言，在一個實施例中，鹼土金屬元素之濃度在以下範圍內：0.01% 至 1% at/at、1%-5% at/at、5%-10% at/at、10%-20% at/at、20%-30% at/at、30%-40% at/at 或 40%-50% at/at，例如約 1% at/at、約 2% at/at、約 3% at/at、約 4% at/at、約 5% at/at、約 6% at/at、約 7% at/at、約 8% at/at、約 9% at/at、約 10% at/at、約 11% at/at、約 12% at/at、約 13% at/at、約 14% at/at、約 15% at/at、約 16% at/at、約

17% at/at、約 18% at/at、約 19% at/at 或約 20% at/at。

【0058】本揭露內容之 OCM 催化劑可藉由感應耦合電漿質譜(ICP-MS)進行分析以測定催化劑之元素含量。ICP-MS 係一種質譜分析，其高度靈敏且能夠測定濃度低於 10^{12} 之一的一系列金屬及若干非金屬。ICP 基於將作為產生離子(電離)之方法的感應耦合電漿作為與作為分離及偵測離子之方法的質譜儀結合在一起。ICP-MS 方法為此項技術中熟知的。

【0059】OCM 催化材料中 OCM 催化劑之量可變化，例如 1 至 5 wt%、5 至 15 wt%、15 至 25 wt%、25 至 35 wt%、35 至 45 wt%或 45 至 55 wt%。在一些實施例中，OCM 催化劑以約 5 wt%、約 10 wt%、約 12.5 wt%、約 15 wt%、約 17.5 wt%或約 20 wt%之量存在。

【0060】OCM 催化劑安置於支撐物上及/或浸漬於支撐物中。在一些實施例中，OCM 催化劑浸漬於支撐物中。在一些實施例中，支撐物為黑鋁鈦鈣石型支撐物。在一些實施例中，黑鋁鈦鈣石型支撐物包含鹼土金屬六鋁酸鹽，諸如六鋁酸鈣(CaAl_2O_9)、六鋁酸鋇(BaAl_2O_9)或六鋁酸鋇(SrAl_2O_9)。

【0061】在一些實施例中，支撐物包含黑鋁鈦鈣石(CaAl_2O_9)，且催化材料包含由黑鋁鈦鈣石支撐之 SrO 摻雜之 Nd_2O_3 。在一些其他實施例中，支撐物包含黑鋁鈦鈣石，且催化材料包含由黑鋁鈦鈣石支撐之 MgO 摻雜之 Nd_2O_3 。

【0062】根據本揭露內容之支撐物可以任何數目之形式提供。在一些實施例中，支撐物可以聚集粒子，例如粒料或擠出物形式提供。在一些其他實施例中，支撐物可以整體形式提供，例如塊、蜂巢、箔、晶格等。在一些實施例中，支撐物被提供為擠出或粒化圓柱體、球體、棒體、三葉體、四葉體、環(rings)、環形(doughnuts)、星形、車輪或股線。

【0063】在一些實施例中，支撐物具有非鑲嵌形狀。非鑲嵌形狀在本揭露之實施例中係有利的，因為所得催化材料不能緊密地堆積在一起且在個別形成

之塊之間保留空隙空間。例如，非鑲嵌形狀在俯視圖中可為圓形、橢圓形或多邊形(規則或不規則)。

【0064】 在一些實施例中，非鑲嵌形狀為圓形(例如，圖 1A)。在一些實施例中，圓形具有以下範圍內之直徑：約 5 mm 至 30 mm，例如約 5 mm 至約 10 mm、約 10 mm 至約 20 mm 或約 20 mm 至約 30 mm。在一些更特定實施例中，圓形直徑為 5 mm、8 mm、10 mm、12 mm、14 mm、16 mm、18 mm、20 mm、22 mm、22 mm 或 26 mm。

【0065】 在其他實施例中，非鑲嵌形狀為橢圓形(例如，圖 1B)。在一些實施例中，橢圓形具有約 10 mm 至約 30 mm 範圍內之大徑及約 5 mm 至約 20 mm 範圍內之小徑。在其他實施例中，橢圓形具有約 20 mm 至約 30 mm 範圍內之大徑及約 6 mm 至約 18 mm 範圍內之小徑。舉例而言，在一些更特定實施例中，大徑範圍介於約 22 mm 至約 26 mm 且小徑範圍介於約 10 mm 至約 14 mm。

【0066】 在一些實施例中，非鑲嵌形狀為多邊形(例如，圖 1C)。多邊形可為不規則或規則多邊形。在一些實施例中，多邊形具有以下範圍內之有效直徑：約 5 mm 至約 50 mm，例如約 5 mm 至約 10 mm、約 10 mm 至約 20 mm、約 20 mm 至約 30 mm、約 30 mm 至約 40 mm 或約 40 mm 至約 50 mm。在一些更特定實施例中，有效直徑在約 22 至 26 mm 範圍內。在一些實施例中，多邊形為五邊形或六邊形。

【0067】 在一些實施例中，支撐物包含圓形或倒角邊緣。在一些實施例中，支撐物包括邊緣上之溝槽及/或凹槽(例如，圖 1D)。凹槽通常為切入支撐物外邊緣中之凸形(圓形)。在一些實施例中，支撐物包含一或多個凹槽邊緣。在一些其他實施例中，一或多個凹槽之直徑範圍為約 2 mm 至約 10 mm，例如約 6 mm。

【0068】 此外，由於跨催化劑床之壓降係需要考慮之重要因素，因此在某些實施例中，支撐物包含凸表面，而非傳統的平坦表面。凸表面允許填充之催化

劑床中有更多的空隙體積(亦即，形成之催化材料不會緊密地填充)。

【0069】支撐物可包括延伸穿過其之一或多個孔。在一些實施例中，支撐物具有 1 至 12 個、2 至 10 個、2 至 6 個、3 至 10 個、3 至 6 個、4 個或 10 個或 4 至 6 個延伸穿過其之孔。在一些實施例中，孔可等距間隔且關於支撐物之橫截面對稱地定位，以便使所得催化材料之強度最大化。因此，1 個孔可居中定位，3 個孔可為三角形圖案，4 個孔可為正方形圖案，5 個孔可為具有中心孔之正方形圖案，6 個孔可為六邊形圖案或具有中心孔之五邊形圖案，諸如此類。

【0070】圖 2A 及圖 2B 繪示可用於本揭露內容中之支撐物 200。參看圖 2A 及圖 2B，支撐物 200 呈具有高度 C 及直徑 D 之圓柱體 202 的形式。圓柱體 202 之一端或二端 204、206 為圓頂形的。在一些實施例中且如圖 2B 中所示，對於支撐物 200，圓柱體 202 之二端 204、206 均為具有凸表面 208 之圓頂形。圓頂端 204、206 具有可相同或不同之高度 A 及 B。在一些實施例中，高度 A 及 B 相同。

【0071】支撐物 200 之縱橫比，定義為總高度除以直徑，亦即 $(A+B+C)/D$ 可設定於 0.5 至 2.0 或 0.75 至 1.50 範圍內，以減少支撐物粒料堆疊之趨勢，同時提供減少的斷裂趨勢。

【0072】在一些實施例中，圓頂端 204、206 與支撐物 200 之圓柱形部分之比率(亦即， $(A+B)/C$)可設定於 0.4 至 3.0 或 0.5 至 2.5 範圍內。圓頂端 204、206 可在橫截面中形成圓形或橢圓形之區段，且理想地具有半徑 $R \geq D/2$ 。

【0073】在一些實施例中，圓柱體 202 具有 1 mm 至 25 mm 範圍內之高度 C 及 4 mm 至 40 mm 範圍內之直徑 D。

【0074】在一些實施例中，支撐物 200 具有延伸穿過其之五個對稱定位的孔 210。孔 210 之橫截面形狀為圓形。

【0075】支撐物包含 0.1 至 100 m^2/g 、1 至 100 m^2/g 、1 至 50 m^2/g 、1 至 20

m^2/g 、1 至 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1 至 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1 至 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1 至 $3 \text{ m}^2/\text{g}$, or from 1 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET (Brunauer, Emmett, Teller) 表面積，如藉由氮氣吸收所量測。在一些實施例中，支撐物具有 20 至 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面積。在一些實施例中，支撐物之至少 50%、60%、70%、80%、90%、95% 或 100% 表面積可與 OCM 催化劑直接接觸 (例如經其塗佈及/或浸漬)。

【0076】 支撐物包含大於約 0.1 立方公分/公克(cc/g)、大於約 0.2 cc/g、大於約 0.3 cc/g、大於約 0.4 cc/g、大於約 0.5 cc/g、大於約 0.6 cc/g、大於約 0.7 cc/g、大於約 0.8 cc/g、大於約 0.9 cc/g 或大於約 1.0 cc/g 之孔隙體積，如藉由注汞孔隙率測定法梭測定。在一些實施例中，支撐物包含 0.2 至 $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積。

【0077】 在一些更特定實施例中，支撐物具有 40% 與 60% 之間的孔隙度、0.2 cc/g 與 0.65 cc/g 之間的孔隙體積及 20 與 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的 BET 表面積。

【0078】 本文之各種實施例中所揭露之前述催化材料當用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑時，OCM 催化材料能夠在至少 100°C 、至少 200°C 、至少 300°C 、至少 400°C 、至少 450°C 、至少 480°C 、至少 490°C 、至少 500°C 、至少 510°C 、至少 520°C 、至少 550°C 、至少 600°C 、至少 650°C 、至少 700°C 、至少 750°C 、至少 800°C 、至少 850°C 、至少 900°C 或至少 950°C 之溫度下以至少 10%、至少 20%、至少 30%、至少 35%、至少 40%、至少 45%、至少 50%、至少 55%、至少 60%、至少 65% 或至少 70% 之 C_{2+} 選擇性將甲烷轉化為 C_{2+} 烴。在一些實施例中，OCM 催化劑以 35% 至 85% 之 C_{2+} 選擇性，包括 40% 至 85%、50% 至 85%、60% 至 85% 之 C_{2+} 選擇性，且亦包括 70% 至 85% 之 C_{2+} 選擇性將甲烷轉化為 C_{2+} 烴。

【0079】 本文之各種實施例中所揭露之前述催化材料當用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑時，OCM 催化材料能夠在至少 100°C 、至少 200°C 、至少 300°C 、至少 400°C 、至少 450°C 、至少 480°C 、至少 490°C 、至少 500°C 、至少 510°C 、

至少 520°C、至少 550°C、至少 600°C、至少 650°C、至少 700°C、至少 750°C、至少 800°C、至少 850°C、至少 900°C或至少 950°C之溫度下以至少 5%、至少 8%、至少 10%、至少 12%、至少 14%、至少 15%、至少 18%、至少 20%、至少 22%或至少 25%之甲烷轉化率將甲烷轉化為 C₂₊烴。

【0080】 本文之各種實施例中所揭露之前述催化材料當用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑時，OCM 催化材料能夠在至少 100°C、至少 200°C、至少 300°C、至少 400°C、至少 450°C、至少 480°C、至少 490°C、至少 500°C、至少 510°C、至少 520°C、至少 550°C、至少 600°C、至少 650°C、至少 700°C、至少 750°C、至少 800°C、至少 850°C或至少 900°C之入口溫度下以至少 10%、至少 20%、至少 30%、至少 35%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70%、至少 80%或至少 90%之產率將甲烷轉化為 C₂₊烴。

【0081】 本文之各種實施例中所揭露之前述催化材料當用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑時，OCM 催化材料能夠在至少高於 1 巴(g)、高於至少約 2 巴(g)、高於至少約 3 巴(g)、高於至少約 4 巴(g)、高於至少約 5 巴(g)、高於至少約 6 巴(g)、高於至少約 8 巴(g)或高於至少約 10 巴(g)之壓力下達到至少 10%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70%、至少 80%或至少 90%之 C₂₊選擇性。

【0082】 在一些更特定實施例中，當催化劑在至少 400°C之溫度及至少約 2 巴(g)之壓力下用作甲烷氧化偶合之非均相催化劑時，OCM 催化材料包含至少 20%之 C₂₊選擇性。

【0083】 在其他更特定實施例中，OCM 催化材料包含催化劑，當催化劑在至少 600°C之溫度及至少約 8 巴(g)之壓力下用作 OCM 中之非均相催化劑時，催化劑包含至少 20%之 C₂₊選擇性。

【0084】 本文之各種實施例中所揭露之 OCM 催化材料在 OCM 反應溫度

下之給定操作時間之後為穩定的。在一些實施例中，在用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑至少約 1,000 小時、至少約 2,000 小時、至少約 5,000 小時、至少約 10,000 小時或至少約 20,000 小時之後，OCM 催化材料可維持至少 90% 之 C₂₊ 選擇性。在一些其他實施例中，在催化劑於氣體每小時空間速度(GHSV)下用作甲烷氧化偶合中之非均相催化劑至少約 1,000 小時、至少約 2,000 小時、至少約 5,000 小時、至少約 10,000 小時或至少約 20,000 小時之後，OCM 催化材料可維持至少 90% 之 C₂₊ 選擇性。

OCM 催化材料之製備

【0085】 在一個態樣中，本揭露內容提供一種製備上文所述之 OCM 催化材料的方法。

【0086】 在一些實施例中，OCM 催化材料藉由在溶劑中混合基礎催化劑材料前驅體及摻雜劑前驅體以提供催化劑前驅體溶液來製備。溶劑之實例包括但不限於水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、乙腈、甲苯或其混合物。在一些實施例中，基礎催化劑材料前驅體包括選自以下之稀土金屬鹽：稀土金屬硝酸鹽、稀土金屬乙酸鹽、稀土金屬檸檬酸鹽、稀土金屬乳酸鹽、稀土金屬碳酸鹽或其組合。在一些實施例中，稀土金屬鹽為氮化鏷或硝酸釹。在一些實施例中，摻雜劑前驅體包括選自以下之鹼土金屬鹽：鹼土金屬硝酸鹽、鹼土金屬乙酸鹽、鹼土金屬檸檬酸鹽、鹼土金屬乳酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽或其組合。在一些實施例中，鹼土金屬鹽為硝酸鋇。在一些實施例中，藉由將硝酸釹(III)六水合物及硝酸鋇溶解於去離子水中來製備催化劑前驅體溶液。

【0087】 將催化劑前驅體溶液塗覆至支撐物粒料以提供包含基質催化劑前驅體及摻雜劑前驅體之支撐物粒料。在一些實施例中，催化劑前驅體溶液之施加係藉由將支撐物粒料浸入催化劑前驅體溶液中或藉由所謂的「初濕」浸漬來進行，其中所用溶液之體積大約等於支撐物粒料之孔隙體積。浸漬可在環境溫度或

高溫下以及在大氣壓或高壓下進行。在一些實施例中，在環境溫度(亦即 20°C 至 25°C)及大氣壓(約 1 巴(abs))下進行浸漬約一小時。

【0088】 浸漬後，將支撐物粒料自催化劑前驅體溶液中取出，且接著乾燥及煅燒以提供本揭露內容之 OCM 催化材料。乾燥溫度可為 80°C 至 120°C 且乾燥時間可為 1 分鐘至 6 小時。在一些實施例中，在對流烘箱中在 110°C 下乾燥支撐物粒料約四小時。烘箱溫度以 5°C/min 之速率自環境溫度升高至 110°C。在一些實施例中，支撐物粒料在無氣流之靜止空氣中乾燥。在乾燥之後，烘箱溫度以 5°C/min 之速率自例如 110°C 之乾燥溫度升高至煅燒溫度。煅燒溫度可為 400°C 至 900°C，其中煅燒時間在 5 分鐘至 5 小時範圍內。在一些實施例中，將催化劑前驅體浸漬之支撐物粒料在 800°C 下煅燒約 5 小時以將金屬鹽分解為金屬氧化物。在一些實施例中，煅燒將稀土金屬鹽分解為稀土氧化物，且將鹼土金屬鹽分解為鹼土金屬氧化物。

【0089】 在煅燒步驟之後，將包含 OCM 催化劑之支撐物粒料自 800°C 冷卻至環境溫度，得到支撐型 OCM 催化劑。

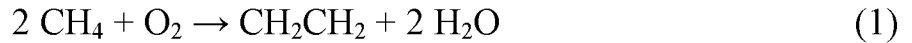
【0090】 在加熱步驟、冷卻步驟及維持溫度之步驟期間，支撐物粒料可暴露於包含氧氣之氛圍。該氛圍可包含 15 莫耳%至 25 莫耳%氧氣及 75 莫耳%至 85 莫耳%氮氣。在一些實施例中，該氛圍可為空氣。

【0091】 浸漬步驟及煅燒步驟可重複一或多次，以增加支撐物粒料上之 OCM 催化劑的量。

使用 OCM 催化材料進行甲烷氧化偶合之系統及方法

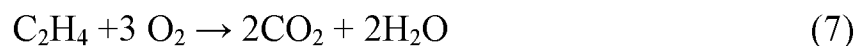
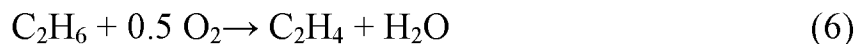
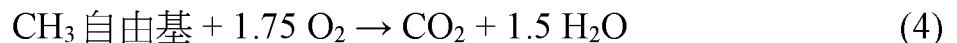
【0092】 在一個態樣中，本揭露內容提供用於提高 OCM 反應之產率、選擇性及/或轉化率之 OCM 催化材料。

【0093】 甲烷與乙烯之選擇性催化氧化偶聯(亦即，OCM 反應)由以下反應(1)展示：



【0094】圖 3 示意性地展示在金屬氧化物催化劑 300 之表面上發生之 OCM 反應的第一部分，隨後為氣相中之甲基自由基偶合。展示金屬原子 314 及氧原子 320 之晶格結構，其中摻雜劑 324 併入至晶格結構中。在此反應中，甲烷分子 328 與活性位點(例如，表面氧 330)接觸，且當氫原子 334 自甲烷分子 328 解離時變得活化。因此，甲基自由基 340 產生於催化表面上或附近。由此產生之二個甲基自由基可在氣相中偶合產生乙烷及/或乙烯，其統稱為「C₂」偶合產物。

【0095】C₂H₄ 及 C₂H₆ 之產率受到氣相中以及一定程度上催化劑表面上之進一步反應的限制。甲烷氧化過程中可能發生的一些反應如下展示為反應(2)至(8)：



【0096】本揭露內容之 OCM 催化材料具有高活性且可任擇地在低得多的溫度下操作。在一些實施例中，本文所揭露之 OCM 催化材料能夠在低於 900°C、低於 800°C、低於 700°C、低於 600°C、低於 550°C 或低於 500°C 之溫度下將甲烷有效轉化(亦即，高產率、轉化率及/或選擇性)為乙烯。在其他實施例中，亦可採用分階段的氧添加、設計的熱管理、快速淬滅及/或高級分離的使用。

【0097】因此，本揭露內容之一個態樣係一種用於製備乙烷及/或乙烯之方法，該方法包含在本文所揭露之 OCM 催化材料存在下將甲烷轉化為乙烷及/或

乙烯。OCM 反應通常藉由使包含烴或烴與氧氣之混合物的進料氣體流過包含 OCM 催化材料之催化劑床來進行。

【0098】 在一較佳實施例中，烴係主要為甲烷之烴(例如天然氣)之混合物。本揭露內容中所用之含氧氣體可為空氣、富氧空氣或氧氣。反應氣體混合物可進一步含有其他氣體，其限制條件為此等氣體不會不利地影響反應。此類其他氣體之實例包括二氧化碳、氮氣、氬氣及氫氣。氫氣可來自各種來源，包括來自其他化學過程(如乙烷裂化、甲醇合成或甲烷轉化為芳族物)之物料流。二氧化碳可獲自天然氣，或形成廢物或再循環氣流。

【0099】 反應放熱(自由能)遵循上述反應順序，且由於活性位點接近，將在機械上有利於乙烯形成，同時最大限度地減少形成 CO 及 CO₂ 之完全氧化反應。

【0100】 用於量測 OCM 催化材料在 OCM 反應中之效能的重要效能參數選自單程甲烷轉化率百分比(亦即，單程通過催化材料或催化床等時轉化之甲烷的百分比)、反應入口氣體溫度、反應操作溫度、總反應壓力、甲烷分壓、氣體-小時空間速度(GHSV)、O₂ 源、催化劑穩定性及乙烯與乙烷之比。

【0101】 根據本揭露內容操作 OCM 反應之典型溫度為 950°C 或更低、900°C 或更低、850°C 或更低、800°C 或更低、750°C 或更低、700°C 或更低、650°C 或更低、600°C 或更低、550°C 或更低、500°C 或更低、450°C 或更低、或 400°C 或更低。如本文所用，所呈現之操作溫度通常係指緊鄰反應器入口之溫度。應理解，在無整合溫度控制系統之情況下，OCM 反應之放熱性質可在整個反應器產生指示反應進程之溫度梯度，其中入口溫度範圍可為約 400°C 至約 600°C，而出口溫度範圍為約 700°C 至約 900°C。通常，此類溫度梯度可在約 100°C 至約 500°C 範圍內。通過分級絕熱反應器與級間冷卻系統，吾人可逐步完成更完整的催化反應，而不會產生極端溫度，例如超過 900°C。

【0102】 在某些實施例中，由所揭露之 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中

之入口氣體溫度為<700°C、<675°C、<650°C、<625°C、<600°C、<575°C、<550°C、<525°C、<500°C、<490°C、<480°C、<470°C、<460°C、<450°C、<440°C、<430°C或<420°C。在某些實施例中，由所揭露之 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之反應操作溫度(亦即，出口溫度)為<950°C、<925°C、<900°C、<875°C、<850°C、<825°C、<800°C、<775°C、<750°C、<725°C、<700°C、<675°C、<650°C、<625°C、<600°C、<590°C、<580°C、<570°C、<560°C、<550°C、<540°C、<530°C、<520°C、<510°C、<500°C、<490°C、<480°C、<460°C或<450°C。

【0103】 由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之單次甲烷轉化率一般為>5%、>10%、>15%、>20%、>25%、>30%、>35%、>40%、>45%、>50%、>55%、>60%、>65%、>70%、>75%或甚至>80%。

【0104】 在某些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之入口反應壓力為>1 atm、>1.1 atm、>1.2 atm、>1.3 atm、>1.4 atm、>1.5 atm、>1.6 atm、>1.7 atm、>1.8 atm、>1.9 atm、>2 atm、>2.1 atm、>2.1 atm、>2.2 atm、>2.3 atm、>2.4 atm、>2.5 atm、>2.6atm、>2.7 atm、>2.8 atm、>2.9 atm、>3.0 atm、>3.5 atm、>4.0 atm、>4.5 atm、>5.0 atm、>5.5 atm、>6.0 atm、>6.5 atm、>7.0 atm、>7.5 atm、>8.0 atm、>8.5 atm、>9.0 atm、>10.0 atm、>11.0 atm、>12.0 atm、>13.0 atm、>14.0 atm、>15.0 atm、>16.0 atm、>17.0 atm、>18.0 atm、>19.0 atm 或>20.0 atm。

【0105】 在一些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之甲烷分壓為>0.3 atm、>0.4 atm、>0.5 atm、>0.6 atm、>0.7 atm、>0.8 atm、>0.9 atm、>1 atm、>1.1 atm、>1.2 atm、>1.3 atm、>1.4 atm、>1.5 atm、>1.6 atm、>1.7 atm、>1.8 atm、>1.9 atm、>2.0 atm、>2.1 atm、>2.2 atm、>2.3 atm、>2.4 atm、>2.5 atm、>2.6 atm、>2.7 atm、>2.8 atm、>2.9 atm、>3.0 atm、>3.5 atm、>4.0 atm、>4.5 atm、>5.0 atm、>5.5 atm、>6.0 atm、>6.5 atm、>7.0 atm、>7.5 atm、>8.0 atm、>8.5 atm、>9.0 atm、>10.0 atm、>11.0 atm、>12.0 atm、>13.0 atm、>14.0 atm、>15.0 atm、

>16.0 atm、>17.0 atm、>18.0 atm、>19.0 atm 或 >20.0 atm。

【0106】 在一些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之 GSHV 為 >5,000/hr、>10,000/hr、>15,000/hr、>20,000/hr、>50,000/hr、>75,000/hr、>100,000/hr、>120,000/hr、>130,000/hr、>150,000/hr、>200,000/hr、>250,000/hr、>300,000/hr、>350,000/hr、>400,000/hr、>450,000/hr、>500,000/hr、>750,000/hr、>1,000,000/hr、>2,000,000/hr、>3,000,000/hr 或 >4,000,000/hr。

【0107】 由所揭露之 OCM 催化材料催化之 OCM 反應可使用除純 O₂ 以外之 O₂ 源進行(且仍維持高 C₂+產率、C₂+選擇性、轉化率等)。舉例而言，在一些實施例中，由所揭露之 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之 O₂ 源為空氣、富氧空氣、純氧氣、用氮氣(或另一惰性氣體)稀釋之氧氣或用 CO₂ 稀釋之氧氣。在某些實施例中，O₂ 源係用 CO₂ 或惰性氣體(例如氮氣或氬氣)稀釋 >99%、>98%、>97%、>96%、>95%、>94%、>93%、>92%、>91%、>90%、>85%、>80%、>75%、>70%、>65%、>60%、>55%、>50%、>45%、>40%、>35%、>30%、>25%、>20%、>15%、>10%、>9%、>8%、>7%、>6%、>5%、>4%、>3%、>2% 或 >1% 之 O₂。

【0108】 所揭露之 OCM 催化材料亦在進行任何數目之催化反應(例如 OCM 反應)所需之條件下極穩定。OCM 催化材料之穩定性定義為催化劑將保持其催化效能而不顯著降低效能(例如 C₂ 產率、C₂+選擇性或轉化率等降低 >20%、>15%、>10%、>5% 或大於 1%)之時間長度。在一些實施例中，OCM 催化材料在 OCM 反應所需之條件下具有穩定性 >1 小時、>5 小時、>10 小時、>20 小時、>50 小時、>80 小時、>90 小時、>100 小時、>150 小時、>200 小時、>250 小時、>300 小時、>350 小時、>400 小時、>450 小時、>500 小時、>550 小時、>600 小時、>650 小時、>700 小時、>750 小時、>800 小時、>850 小時、>900 小時、>950 小時、>1,000 小時、>2,000 小時、>3,000 小時、>4,000 小時、>5,000 小時、>6,000 小時、>7,000 小時、>8,000 小時、>9,000 小時、>10,000 小時、>11,000 小時、

>12,000 小時、>13,000 小時、>14,000 小時、>15,000 小時、>16,000 小時、>17,000 小時、>18,000 小時、>19,000 小時、>20,000 小時、>1 年、>2 年、>3 年、>4 年或>5 年。

【0109】 在一些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中乙烯與乙烷之比為>0.3、>0.4、>0.5、>0.6、>0.7、>0.8、>0.9、>1、>1.1、>1.2、>1.3、>1.4、>1.5、>1.6、>1.7、>1.8、>1.9、>2.0、>2.1、>2.2、>2.3、>2.4、>2.5、>2.6、>2.7、>2.8、>2.9、>3.0、>3.5、>4.0、>4.5、>5.0、>5.5、>6.0、>6.5、>7.0、>7.5、>8.0、>8.5、>9.0、>9.5、>10.0。

【0110】 在一些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中甲烷之轉化率大於 5%、大於 10%、大於 20%、大於 30%、大於 40%、大於 50%、大於 60%、大於 75%或大於 90%。

【0111】 在一些實施例中，OCM 催化材料催化之 OCM 反應中之 C₂₊選擇性大於 30%、大於 35%、大於 40%、大於 45%、大於 50%、大於 55%、大於 60%、大於 65%、大於 70%或大於 75%。

【0112】 在一些實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中乙烯之產率大於 10%、大於 20%、大於 30%、大於 50%、大於 75%或大於 90%。在一些其他實施例中，由 OCM 催化材料催化之 OCM 反應中 C₂₊烴之產率大於 5%、大於 10%、大於 20%、大於 30%、大於 50%、大於 75%或大於 90%。

【0113】 在前述用於甲烷氧化偶合之方法的各種實施例中，提供一種用於在絕熱條件下將甲烷氧化偶合為 C₂₊烴之方法，該方法包含使包含甲烷之進料氣體以 1 m/s 或更高的線速度通過填充催化劑床，該填充催化劑床包含本文所述之任何 OCM 催化材料。

【0114】 在本文所描述之任一實施例中，OCM 方法中之線性速度介於約 0.1 m/s 至約 10 m/s，例如約 1 m/s 至約 10 m/s 或約 1 至約 5 m/s 範圍內。在一些

實施例中，線速度介於約 2 m/s 至約 10 m/s，例如約 2 m/s 至約 4 m/s 範圍內。

【0115】 在其他實施例中，甲烷轉化為 C_{2+} 烴之 C_{2+} 選擇性大於約 50%，例如大於約 55% 或甚至大於約 60%。

【0116】 在本文所述之 OCM 方法之一些實施例中，該方法產生乙烯，其用作起始物質以製造乙烯之下游產物。在本文所述之 OCM 方法之其他實施例中，最終產物為聚合物級乙烯產物(大於 99 wt% 乙烯，例如 99.96 wt% 或更高)。

【0117】 在一些實施例中，用於將甲烷氧化偶合為 C_{2+} 烴之方法包含將包含甲烷、氧氣及蒸汽之進料氣體注入含有所揭露之 OCM 催化材料之反應器部分中。進料氣體接觸所揭露之 OCM 催化材料以產生包含 C_{2+} 烴之產物氣體。

【0118】 在此類實施例中，所揭露之 OCM 材料能夠以如下之蒸汽與甲烷莫耳比達到上文所述之 C_{2+} 選擇性：高於至少約 0.25:1、高於至少約 0.5:1、高於至少約 0.75:1、高於至少約 1:1、高於至少約 1.5:1、高於至少約 2:1、高於至少約 3:1、高於至少約 4:1 或高於至少約 5:1。

【0119】 在此類實施例中，所揭露之 OCM 材料能夠以如下之蒸汽與甲烷莫耳比達到上文所述之甲烷轉化率：高於至少約 0.25:1、高於至少約 0.5:1、高於至少約 0.75:1、高於至少約 1:1、高於至少約 1.5:1、高於至少約 2:1、高於至少約 3:1、高於至少約 4:1 或高於至少約 5:1。

【0120】 在一些實施例中，所揭露之 OCM 催化材料可具有在高溫蒸汽存在下之 OCM 反應之經改良效能特徵，同時保持商業操作所需之最低物理強度特性。在其他實施例中，所揭露之 OCM 催化材料可將在高溫蒸汽存在下之 OCM 反應之效能特徵維持在與進料氣體中不存在蒸汽時相同的位準，同時維持商業操作所需之最低物理強度特性。在其他實施例中，所揭露之 OCM 催化材料可具有在高溫蒸汽存在下之 OCM 反應之經改良效能特徵，同時將其他效能特徵降低至低於習知催化劑之一定程度。

【0121】 在一些實施例中，向進料氣體中添加蒸汽可使 OCM 催化劑上之甲烷轉化率增加至少約 150%、至少約 200%、至少約 250%、至少約 300%或至少約 400%。

【0122】 參看圖 4，示出了根據本揭露內容的用於使用 OCM 催化材料進行 OCM 反應以產生包括乙烯(C_2H_4)之 C_{2+} 化合物的系統 400。在一些實施例中，系統 400 包括包含本揭露內容之 OCM 催化材料 412 之 OCM 反應器 410。在一些實施例中，OCM 催化材料 412 可在 OCM 反應器 410 中分層。在一些實施例中，系統 400 可包括串聯及/或並聯之一或多個 OCM 反應器 410。在一些實施例中，OCM 反應器 410 為絕熱反應器。在一些實施例中，OCM 反應器 410 在絕熱條件下操作。在一些實施例中，OCM 反應器 410 為等溫反應器。在一些實施例中，OCM 反應器 410 在等溫條件下操作。OCM 反應器 410 可在 0 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力，包括 100 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、250 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、500 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、700 kPa (表壓)至 1,500 kPa (表壓)之壓力且亦包括 750 kPa (表壓)至 1,250 kPa (表壓)之壓力下操作。

【0123】 如圖 4 中所示，氣體混合物進料 420 可經由進料入口進入 OCM 反應器 410。氣體混合物進料 420 包含甲烷(CH_4)及氧氣(O_2)。在一些實施例中，甲烷及氧氣經由單獨的入口進料至 OCM 反應器 410。氣體混合物進料 420 可藉由將烴流 422 及包含氧氣之氧化劑流 424 混合在一起而形成。可將反應物提供至 OCM 反應器 410，使得反應物在接觸 OCM 催化材料 412 之前在 OCM 反應器 410 中混合以形成反應物混合物。在一些實施例中，氧化劑流 424 由空氣分離單元產生之空氣流或氧氣流提供。在一些實施例中，氧化劑流 424 進一步包含蒸汽，其可經由管線 426 注入或以其他方式添加至氧化劑流 424 中。在一些實施例中，烴流 422 與氧化劑流 424 在混合裝置 430 中混合。

【0124】進料溫度應足夠高以允許 OCM 反應啟動。在一些實施例中，將氣體混合物進料 420 預熱至 450°C 至 800°C 之溫度。當與經加熱氣體混合物接觸時，OCM 催化材料 412 被活化且引發 OCM 反應以產生 OCM 流出物 440，其包含 C₂₊化合物(包括 C₂H₄ 及 C₂H₆)及非 C₂₊雜質，該等雜質包含 CO、CH₄、H₂ 及 CO₂ 中之一或多者。由於 OCM 反應係放熱的，因此進行及/或維持 OCM 反應之溫度通常高於用於活化或啟動 OCM 催化劑之經加熱氣體混合物之溫度。在一些實施例中，OCM 反應在以下溫度下進行及/或維持：450°C 至 950°C，例如 500°C 至 950°C、550°C 至 950°C、600°C 至 950°C、650°C 至 950°C、700°C 至 950°C、750°C 至 950°C、800°C 至 950°C、850°C 至 950°C 之溫度，且亦包括 875°C 至 925°C 之溫度。在一些實施例中，可將 OCM 催化材料 412 及氣體混合物進料 420 加熱至大致相同溫度。OCM 流出物 440 可經由產物出口 428 離開 OCM 反應器 410。

選擇性氧化催化材料

【0125】達成商業上可行的 OCM 製程需要克服的主要障礙之一為進行 OCM 反應所需之高點燃及反應溫度。進行 OCM 反應之習知方法通常利用高溫爐將反應物進料預熱至點燃或「啟動」OCM 催化劑以引發 OCM 反應所需之溫度。高溫爐之操作可能相當昂貴，且亦產生排放源，因為高溫爐燃燒燃料(例如天然氣)以產生所需熱量。

【0126】此外，在啟動 OCM 催化劑且進行 OCM 反應所需之高溫下混合反應物進料(亦即，含甲烷進料及含氧進料)可能會產生潛在的製程安全及操作問題。例如，在高溫下混合反應物進料可使得混合之反應物氣體進料在到達 OCM 催化劑床之前點燃。此類過早點燃會對反應器以及 OCM 催化劑床造成損壞。催化劑損壞可阻礙催化劑啟動及引發 OCM 反應之能力。此外，由於甲烷轉化為二氧化碳及一氧化碳而非所需 C₂₊產物，混合反應氣體進料之過早點燃可降低 OCM 反應之選擇性。另外，多種製程擾動(例如流量擾動、溫度偏差)可導致混合反應

氣體進料過早點燃。因此，在啟動 OCM 催化劑及進行 OCM 反應所需之高溫下混合反應物進料可導致製程安全問題。

【0127】 在一些實施例中，OCM 催化材料可與選擇性氧化催化材料組合以使用低溫氣體混合物進料進行 OCM 反應，以產生 C₂₊化合物。在一些實施例中，當除了本揭露內容之 OCM 催化材料之外亦使用選擇性氧化催化材料時，OCM 反應可利用溫度小於或等於 375°C，例如小於或等於 350°C、小於或等於 325°C、或小於或等於 300°C 之氣體混合物進料進行。選擇性氧化催化材料可藉由避免與在高溫(例如 450°C 或更高)下混合甲烷及氧氣相關之問題而有助於提高 OCM 製程之整體安全性。另外，選擇性氧化催化材料可幫助消除對習知 OCM 製程中通常使用之高溫爐或預熱器的需要，從而消除過程中相關的爐/預熱器空氣排放。此外，選擇性氧化催化材料可藉由在氣體混合物進料中相對於甲烷優先燃燒氫氣、一氧化碳或二者來幫助促進 OCM 反應之 C₂₊選擇性。

【0128】 在本揭露內容之一個態樣中，提供一種用於至少氫氣之選擇性氧化反應之催化材料(亦稱為「選擇性氧化催化材料」)。藉由採用選擇性氧化催化材料與上述 OCM 催化材料之組合，本揭露內容允許使用低溫氣體混合物進料進行 OCM 反應。

【0129】 在一些實施例中，選擇性氧化催化材料包含支撐物上之選擇性氧化催化劑(SOC)。在一些實施例中，支撐物為包含上述鹼土金屬六鋁酸鹽之黑鋁鈦鈣石型支撐物。在一些其他實施例中，支撐物為二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化鈾、二氧化鉛、堇青石、碳化矽、氫氧化鋁、鋁酸一鈣、鋁酸三鈣及沸石(例如 ZSM-5 沸石、Y 沸石、MCM-41 沸石)。

【0130】 SOC 可為能夠相對於甲烷選擇性或優先氧化氫氣及/或 CO 之任何催化劑組成物。在一些實施例中，SOC 包含金屬、金屬氧化物或混合金屬氧化物中之至少一者。適用作本揭露內容之 SOC 之例示性金屬、金屬氧化物及混合

金屬氧化物包括但不限於鉑、氧化鉑、鉻、氧化鉻(II)、氧化鉻(III)、氧化鉻(VI)、銅、氧化銅(I)、氧化銅(II)、氧化銅(III)、鈀、氧化鈀(II)、鈷、氧化鈷(II)、氧化鈷(III)、鐵、氧化鐵(II)、氧化鐵(III)、錳、氧化錳(II)、氧化錳(III)、金、氧化金(III)、銻、氧化銻(IV)、錫、氧化錫(II)、氧化錫(IV)、鉍、氧化鉍(III)、銱、氧化銱(III)、鉬、氧化鉬(IV)、氧化鉬(VI)、銻、氧化銻(III)、鏷、氧化鏷(III)、鋁、銀、鐵、鎢、鉛、鋅、鎳、銻、鈦、鈷、碲、鎳、釷、Bi₂Mo₃O₁₂、In₂Mo₃O₁₂、Al₂Mo₃O₁₂、Fe₂Mo₃O₁₂、Cr₂Mo₃O₁₂、La₂Mo₃O₁₂、Ce₂Mo₃O₁₂ 或其組合。

【0131】 在一些實施例中，SOC 包含至少一種選自由以下組成之群的貴金屬：銀(Ag)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銻(Rh)、鈦(Ru)、金(Au)、銻或鐵(Os)，及其組合。在一些更特定實施例中，SOC 包含鈀或鉑。

【0132】 選擇性氧化催化材料中 SOC 之量可如下變化：例如 0.001 重量% 至 5 重量%，諸如約 0.001 重量%至約 0.005 重量%、約 0.005 重量%至約 0.01 重量%、約 0.01 重量%至約 0.05 重量%、約 0.05 重量%至約 0.1 重量%、約 0.1 重量%至約 0.5 重量%、約 0.5 重量%至約 1 重量%、約 1 重量%至約 2 重量%、約 2 重量%至約 3 重量%、約 3 重量%至約 4 wt%或約 4 重量%至約 5 重量%。在一些實施例中，SOC 催化劑如下之量存在：約 0.001 重量%、約 0.002 重量%、約 0.005 重量%、約 0.008 重量%、約 0.01 重量%、約 0.02 重量%、約 0.05 重量%、約 0.1 重量%、約 0.2 重量%、約 0.5 重量%、約 1 重量%、約 1.5 重量%、約 2 重量%、約 2.5 重量%、約 3.0 重量%、約 3.5 重量%、約 4 重量%、或約 4.5 wt%、或約 5 重量%。

選擇性氧化催化材料之製備

【0133】 在一個態樣中，本揭露內容提供一種製備上文所述之選擇性氧化催化材料的方法。

【0134】 在一些實施例中，藉由將 SOC 金屬鹽溶解於溶劑中以提供催化劑

前驅體溶液來製備選擇性氧化催化材料。溶劑之實例包括但不限於水、甲醇、乙醇、丙醇或異丙醇、丁醇、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基乙烷、乙腈、甲苯或其混合物。在一些實施例中，SOC 金屬鹽包括金屬氯化物、金屬硝酸鹽、金屬乙酸鹽、金屬檸檬酸鹽、金屬乳酸鹽、金屬碳酸鹽或其組合。在一些實施例中，金屬鹽為鈀酸。在一些實施例中，催化劑前驅體溶液係藉由將硝酸四銨鉑 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) 溶解於去離子水中來製備。

【0135】 將催化劑前驅體溶液塗覆至支撐物粒料以提供包含基質催化劑前驅體及摻雜劑前驅體之支撐物粒料。在一些實施例中，催化劑前驅體溶液之施加係藉由將支撐物粒料浸入催化劑前驅體溶液中或藉由所謂的「初濕」浸漬來進行，其中所用溶液之體積大約等於支撐物粒料之孔隙體積。浸漬可在環境溫度或高溫下以及在大氣壓或高壓下進行。在一些實施例中，在環境溫度(亦即 20°C 至 25°C)及大氣壓(約 1 巴(abs))下進行浸漬約一小時。

【0136】 浸漬後，將支撐物粒料自催化劑前驅體溶液中取出，且接著乾燥及煅燒以提供本揭露內容之選擇性氧化催化材料。乾燥溫度可為 80°C 至 120°C 且乾燥時間可為 1 分鐘至 6 小時。在一些實施例中，在對流烘箱中在 110°C 下乾燥支撐物粒料約四小時。烘箱溫度以 5°C/min 之速率自環境溫度升高至 110°C。在一些實施例中，支撐物粒料在無氣流之靜止空氣中乾燥。在乾燥之後，烘箱溫度以 5°C/min 之速率自例如 110°C 之乾燥溫度升高至煅燒溫度。煅燒溫度可為 400 至 900°C，例如 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 或 900°C，其中煅燒時間在 5 分鐘至 5 小時範圍內。在一些實施例中，將催化劑前驅體浸漬之支撐物粒料在 600°C 下煅燒約 4 小時以將金屬鹽分解為金屬元素。

【0137】 在煅燒步驟之後，將包含 SOC 之支撐物粒料自 600°C 冷卻至環境溫度以製備支撐型 SOC。

【0138】 在加熱步驟、冷卻步驟及維持溫度之步驟期間，支撐物粒料可暴

露於包含氧氣之氛圍。該氛圍可包含 15 莫耳%至 25 莫耳%氧氣及 75 莫耳%至 85 莫耳%氮氣。在一些實施例中，該氛圍可為空氣。

【0139】浸漬步驟及煨燒步驟可重複一或多次，以增加支撐物粒料上之 SOC 的量。

使用選擇性氧化及 OCM 催化材料進行甲烷氧化偶合之系統及方法

【0140】現參看圖 5，示出了根據本揭露內容的用於使用選擇性氧化及 OCM 催化材料進行 OCM 反應以產生包括乙烯(C_2H_4)之 C_{2+} 化合物的系統 500。系統 500 包括 OCM 反應器 510，其包含選擇性氧化催化材料 512 及 OCM 催化材料 514。在某些實施例中，系統 500 可包括串聯及/或並聯之一或多個 OCM 反應器 510。在某些實施例中，OCM 反應器 510 為絕熱反應器。在一些實施例中，OCM 反應器 510 在絕熱條件下操作。在某些實施例中，OCM 反應器 510 為等溫反應器。在某些實施例中，OCM 反應器 510 在等溫條件下操作。OCM 反應器 510 可在 0 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力，包括 100 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、250 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、500 kPa (表壓)至 2,000 kPa (表壓)之壓力、700 kPa (表壓)至 1,500 kPa (表壓)之壓力且亦包括 750 kPa (表壓)至 1,250 kPa (表壓)之壓力下操作。

【0141】如圖 5 中所示，OCM 反應器 510 在 OCM 反應器 510 之入口處接收氣體混合物進料 520。氣體混合物進料 520 包含甲烷(CH_4)、氧氣(O_2)、氫氣(H_2)及一氧化碳(CO)。氣體混合物進料 520 可藉由將包含 CH_4 、 H_2 及 CO 之煙流 522 與包含 O_2 之氧化劑流 524 混合在一起而形成。在一些實施例中，氧化劑流 524 由空氣分離單元產生之空氣流或 O_2 流提供。在一些實施例中，氧化劑流 524 進一步包含蒸汽，其可經由管線 526 注入或以其他方式添加至氧化劑流 524 中。在一些實施例中，煙流 522 與氧化劑流 524 在混合裝置 530 中混合。混合裝置 530 可為適合於將包含煙之第一氣流及包含氧氣之第二氣流混合在一起之任何已知

裝置，諸如美國專利第 3,706,534 號中所述之混合裝置。在某些態樣中，混合裝置 530 包含製程管道或混合三通。

【0142】 在一些實施例中，將氣體混合物進料 520 在低於或等於 375°C，例如低於或等於 350°C、低於或等於 325°C或低於或等於 300°C之溫度下引入 OCM 反應器 510 中。在一些實施例中，將氣體混合物進料 520 在 200 kPa (表壓) 至 1,400 kPa (表壓)之壓力，包括 500 kPa (表壓)至 1,200 kPa (表壓)、600 kPa (表壓)至 1,100 kPa (表壓)、700 kPa (表壓)至 1,000 kPa (表壓)之壓力，且亦包括 750 kPa (表壓)至 950 kPa (表壓)之壓力下引入 OCM 反應器 510 中。在一些實施例中，氣體混合物進料 520 在 OCM 反應器 510 之入口處具有 15°C至 375°C範圍內之溫度，包括在 OCM 反應器 510 之入口處具有 15°C至 50°C、50°C至 75°C、75°C至 100°C、100°C至 125°C、125°C至 150°C、150°C至 175°C、175°C至 200°C、200°C至 225°C、225°C至 250°C、250°C至 275°C、275°C至 300°C、300°C至 325°C、325°C至 350°C、或 350°C至 375°C範圍內之溫度。在一些實施例中，OCM 反應器 510 之入口處之氣體混合物進料 520 的溫度為 15°C至 250°C。在一些實施例中，用於形成氣體混合物進料 520 之煙流 522 具有小於或等於 375°C之溫度，包括在以下範圍內之溫度：15°C至 50°C、50°C至 75°C、75°C至 100°C、100°C至 125°C、125°C至 150°C、150°C至 175°C、175°C至 200°C、200°C至 225°C、225°C至 250°C、250°C至 275°C、275°C至 300°C、300°C至 325°C、325°C至 350°C或 350°C至 375°C。在一些實施例中，用於形成氣體混合物進料 520 之氧化劑流 524 具有在 0°C至 250°C範圍內之溫度，包括在以下範圍內之溫度：0°C至 10°C、10°C至 20°C、20°C至 30°C、30°C至 40°C、40°C至 50°C、50°C至 100°C、100°C至 150°C、150°C至 200°C或 200°C至 250°C。

【0143】 藉由在相對較低溫度下向 OCM 反應器 510 提供氣體混合物進料 520，本揭露內容之實施例藉由基本上消除氣體混合物進料 520 過早點燃之風險

來提高 OCM 製程之安全性。雖然有益，但氣體混合物進料 520 之低溫對成功地進行 OCM 反應(亦即，達成啟動或活化 OCM 催化材料 514 以引發 OCM 反應所需之最低溫度)造成障礙。取決於 OCM 催化材料 514，需要至少 450°C (例如 450°C至 700°C)且更通常 500°C至 700°C之最低溫度來達成啟動及引發 OCM 反應。

【0144】 因此，為克服此障礙，本揭露內容之實施例利用選擇性氧化催化材料 512 來自熱加熱 OCM 反應器 510 內之氣體混合物進料 520。當與氣體混合物進料 520 接觸時，選擇性氧化催化材料 512 促進氣體混合物進料 520 中氫氣之燃燒，以產生溫度為至少 450°C之經加熱氣體混合物。在一些實施例中，當與氣體混合物進料 520 接觸時，選擇性氧化催化材料 512 促進氣體混合物進料 520 中氫氣之燃燒，以產生經加熱氣體混合物，其具有 450°C至 950°C範圍內之溫度，包括 450°C至 500°C、500°C至 550°C、550°C至 600°C、600°C至 650°C、650°C至 700°C、700°C至 750°C、750°C至 800°C、800°C至 850°C、850°C至 900°C或 900°C至 950°C範圍內之溫度。在一些實施例中，經加熱氣體混合物具有 500°C至 800°C範圍內之溫度。因此，選擇性氧化催化材料 512 可用於在 OCM 反應器 510 之入口處之氣體混合物進料 520 之溫度與經加熱氣體混合物之溫度之間產生溫度差。在一些實施例中，溫度差介於 75°C至 600°C範圍內，包括介於以下範圍內之溫度差：75°C至 100°C、100°C至 150°C、150°C至 200°C、200°C至 250°C、250°C至 300°C、300°C至 350°C、350°C至 400°C、400°C至 450°C、450°C至 500°C、500°C至 550°C、或 550°C至 600°C。

【0145】 藉由使用選擇性氧化催化材料 512，當自熱升高氣體混合物進料 520 之溫度時，氣體混合物進料 520 中更少的 CH₄被消耗或燃燒，其導致更多的 CH₄可用於參與 OCM 反應。結果，可維持或提高用於將 CH₄轉化為 C₂₊化合物之 OCM 反應的選擇性(亦即，C₂₊選擇性)。在一些實施例中，OCM 反應具有至

少 35%、至少 40%、至少 45%、至少 50%、至少 55%、至少 60%、至少 65%或至少 70%之 C₂₊選擇性。在一些實施例中，OCM 反應具有 35%至 85%之 C₂₊選擇性，包括 40%至 85%、50%至 85%、60%至 85%之 C₂₊選擇性，且亦包括 70%至 85%之 C₂₊選擇性。

【0146】 除了選擇性氧化催化材料 512 以外，OCM 反應器 510 亦包括本揭露內容之 OCM 催化材料 514 以促進 OCM 反應以產生 OCM 流出物 540，其包含包括 C₂H₄ 及 C₂H₆ 之 C₂₊化合物及包含 CO、CH₄、H₂ 及二氧化碳(CO₂)中之一或多者的非 C₂₊雜質。當與經加熱氣體混合物接觸時，OCM 催化材料 514 被活化(亦即，達成啟動)且引發 OCM 反應以產生 OCM 流出物 540，其包含 C₂₊化合物(包括 C₂H₄ 及 C₂H₆)及非 C₂₊雜質，該等雜質包含 CO、CH₄、H₂ 及 CO₂ 中之一或多者。由於 OCM 反應係放熱的，因此進行及/或維持 OCM 反應之溫度通常高於用於活化或啟動 OCM 催化材料 514 之經加熱氣體混合物之溫度。在一些實施例中，OCM 反應在以下範圍內之溫度下進行及/或維持：450°C至 950°C，包括 500°C至 950°C、550°C至 950°C、600°C至 950°C、650°C至 950°C、700°C至 950°C、750°C至 950°C、800°C至 950°C、850°C至 950°C範圍內之溫度，且亦包括 875°C至 925°C範圍內之溫度。離開 OCM 反應器 510 之 OCM 流出物 540 通常將具有對應於 OCM 反應溫度之溫度(亦即，450°C至 950°C)且可被引導至下游單元及/或分離子系統用於如本文所述之額外處理。

【0147】 選擇性氧化催化材料 512 及 OCM 催化材料 514 可以多種方式佈置於 OCM 反應器 510 內。例如，在一些實施例中，OCM 反應器 510 可包括含有選擇性氧化催化材料 512 之第一催化劑床及位於第一催化劑床下游的含有 OCM 催化材料 514 之第二催化劑床，如圖 5 中所繪示。在一些實施例中，OCM 反應器 510 可包括單個催化劑床，其包含至少一層選擇性氧化催化材料 512 及至少一層 OCM 催化材料 514。在一些實施例中，OCM 反應器 510 可包括單個催

化劑床，其包含選擇性氧化催化材料 512 及 OCM 催化材料 514 之混合物。OCM 反應器 510 亦可包括一或多層惰性材料或一或多個惰性材料床(未示出)，其可充當催化劑床中催化材料 512、514 之物理支撐物。例示性惰性材料包括但不限於二氧化矽、氧化鋁及氧化鋯。在一些實施例中，OCM 反應器 510 可包括含有選擇性氧化催化材料 512 及惰性材料(作為一或多個不同層或作為混合物)之第一催化劑床，及含有 OCM 催化材料 514 之第二催化劑床。

【0148】 繼續參看圖 5，OCM 反應器 510 可包含一或多個溫度元件 550 以提供 OCM 反應器 510 內之溫度的指示。溫度元件 550 可為任何適合之溫度量測裝置，包括但不限於熱電偶及電阻式溫度偵測器(RTD)。如圖 5 中所見，溫度元件 550 位於 OCM 催化材料 514 上游之選擇性氧化催化材料 512 中。例如，當 OCM 反應器 510 包括包含選擇性氧化催化材料 512 之第一催化劑床及包含 OCM 催化材料 514 之第二催化劑床時，溫度元件 550 位於第一催化劑床之端部附近及第二催化劑床之上游。在另一實例中，當 OCM 反應器 510 包括包含位於一層 OCM 催化材料 514 上游之一層選擇性氧化催化材料 512 的單個催化劑床時，溫度元件 550 位於該層選擇性氧化催化材料 512 中靠近該層選擇性氧化催化材料層 512 與該層 OCM 催化材料 514 之間的界面處。溫度元件 550 可用於在經加熱氣體混合物接觸 OCM 催化材料 514 之前提供指示經加熱氣體混合物之溫度的一或多個信號。溫度元件 550 可為控制系統之一部分，該控制系統可操作以藉由例如控制或以其他方式調節烴流 522、氧化劑流 524 或二者之溫度來將經加熱氣體混合物之溫度維持於所需設定點(例如，最小 OCM 催化劑啟動溫度)。

【0149】 在一些實施例中，本揭露內容之實施例包括用於由烷烴(例如 C_2H_6 、 C_3H_8)產生烯烴(例如 C_2H_4)之床後裂化(PBC)單元 560。PBC 單元 560 可安置於 OCM 反應器 510 下游，如圖 5 中所繪示。PBC 單元 560 可為單獨的反應器，或 PBC 單元 560 可被包括為 OCM 反應器 510 之一部分(例如，同一容器中

OCM 催化材料 514 下游之部分)。由於 OCM 反應係放熱的且產生熱量，因此 OCM 反應產生之熱量可用於將烷烴(例如 C_2H_6)裂化為烯烴(例如 C_2H_4)。PBC 單元 560 可在以下範圍內之溫度下進行裂化：600°C至 1,000°C，包括 700°C至 1,000°C、750°C至 1,000°C、775°C至 1,000°C範圍內之溫度，且亦包括 800°C至 950°C範圍內之溫度。

【0150】 PBC 單元 560 可用於裂化除了 OCM 流出物 540 中所含之彼等以外之額外外部烷烴 565 (例如 C_2H_6 、 C_3H_8)。OCM 流出物 540 中之熱容量可足以裂化一些量之額外外部烷烴 565。額外外部烷烴 565 可由該製程之再循環流或完全獨立的烷烴源提供。外部烷烴 565 可在注入 PBC 單元 560 之前經加熱。外部烷烴 565 可藉由例如與 OCM 反應器 510 及/或 OCM 流出物 540 或另一製程流之熱交換來加熱。PBC 流出物 570 離開 PBC 單元 560 且與 OCM 流出物 540 相比包括更高濃度之烯烴(例如 C_2H_4)及 H_2 。

【0151】 在一些實施例中，本揭露內容之實施例包括將點燃組分 580 注入 OCM 反應器 510 中。點燃組分 580 可以為具有比 CH_4 更低的自燃溫度之任何物質，諸如二甲醚或甲醇。點燃組分 580 可作為額外手段(亦即，經由點燃組分 580 之燃燒)提供至 OCM 反應器 510 以增加氣體混合物進料 520 之溫度。儘管圖 5 繪示將點燃組分 580 直接注入 OCM 反應器 510 中，但點燃組分 580 亦可添加至氣體混合物進料 520、烴流 522 或氧化劑流 524 中之一或多者中。

【0152】 現參看圖 6，示出了根據本揭露內容的用於使用選擇性氧化及 OCM 催化材料進行 OCM 反應以產生包括乙烯(C_2H_4)之 C_{2+} 化合物的系統 600。圖 6 中繪示之系統 600 與圖 5 中描繪之系統 500 類似，且相同標號在圖 6 中用於鑑定相同組件。圖 6 中所繪示之系統 600 與圖 5 中所繪示之系統 500 之間的主要差異為 OCM 反應器 610 包括包含選擇性氧化催化材料及 OCM 催化材料之單個催化劑床。

【0153】如圖 6 中所示，OCM 反應器 610 包括單個催化劑床 618，其包含選擇性氧化催化材料 512 及 OCM 催化材料 514。在一些實施例中，催化劑床 618 可包含至少一層選擇性氧化催化材料 512 及至少一層 OCM 催化材料 514。在一些實施例中，催化劑床 618 可包含選擇性氧化催化材料 512 及 OCM 催化材料 514 之混合物。

下游產物

【0154】如上文所指出，本文所揭露之催化材料可用於製備多種有價值的烴化合物之反應。舉例而言，在一個實施例中，催化材料可用於經由 OCM 反應自甲烷製備乙烯。乙烯可轉化為各種化合物，包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、二氯化乙烯、環氧乙烷、乙苯、直鏈醇、乙酸乙烯酯、烷烴、 α 烯烴、各種以烴為主之燃料、乙醇及其類似物。此等化合物可隨後使用一般熟習此項技術者熟知之方法進一步加工以獲得其他有價值的化學品及消費型產品。丙烯可類似地轉化成各種化合物及消費品，包括聚丙烯、環氧丙烷、丙醇及其類似物。

【0155】因此，在一些實施例中，本揭露內容提供一種製備乙烯下游產物之方法。該方法包含藉由乙烯之低聚合將乙烯轉化為乙烯下游產物，其中乙烯已經由 OCM 反應製備，該反應使用單獨或與本文所揭露之 SOC 材料組合之本文所揭露之 OCM 催化材料。在一些實施例中，乙烯下游產物為低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、二氯化乙烯、環氧乙烷、乙苯、乙醇或乙酸乙烯酯。在其他實施例中，乙烯下游產物為烴燃料，諸如天然汽油或 C_4 - C_{14} 烴，包括烷烴、烯烴及芳族物。一些特定實例包括 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、己烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯及其類似物。

【0156】乙烯低聚合成高級烴(例如 C_4 - C_{14})可藉由使用熟習此項技術者已知之任何數目之催化劑來實現。此類催化劑之實例包括催化沸石、結晶硼矽酸鹽分子篩、均相金屬鹵化物催化劑、具有吡咯配位體之 Cr 催化劑或其他催化劑。

乙烯轉化為高級烴產物之例示性方法揭露於以下參考文獻中：Catalysis Science & Technology (2011), 1(1), 69-75；Coordination Chemistry Reviews (2011), 255(7-8), 861-880；Eur. Pat. Appl. (2011), EP 2287142 A1 20110223；Organometallics (2011), 30(5), 935-941；Designed Monomers and Polymers (2011), 14(1), 1-23；Journal of Organometallic Chemistry 689 (2004) 3641-3668；Chemistry--A European Journal (2010), 16(26), 7670-7676；Acc. Chem. Res. 2005, 38, 784-793；Journal of Organometallic Chemistry, 695 (10-11): 1541-1549 2010 年 5 月 15 日；Catalysis Today 第 6 卷, 第 3 期, 1990 年 1 月, 第 329-349 頁；美國專利第 5,968,866 號；美國專利第 6,800,702 號；美國專利第 6,521,806 號；美國專利第 7,829,749 號；美國專利第 7,867,938 號；美國專利第 7,910,670 號；美國專利第 7,414,006 號及 Chem. Commun., 2002, 858-859，其各自特此以全文引用之方式併入。

【0157】 以下實例係出於說明而非限制之目的提供。

實例

實例 1

黑鋁鈦鈣石支撐型 SrO/Nd₂O₃ OCM 催化劑之製備

【0158】 為製備此 OCM 催化材料，該材料包含黑鋁鈦鈣石支撐物上之 SrO 摻雜 Nd₂O₃，具有 15.0 wt% Nd₂O₃-0.5 wt% SrO，藉由 BET (Brunauer, Emmett, Teller)量測來量測黑鋁鈦鈣石粒料之表面積，且藉由注汞孔隙率測定法(MIP)來量測孔隙體積。計算黑鋁鈦鈣石粒料之平均孔隙體積，且估算可被黑鋁鈦鈣石粒料吸收之催化劑前驅體溶液的量。接下來，藉由將六水合硝酸鈳(II) (177.8 g)及硝酸鋇(4.19 g)溶解於去離子(DI)水(100ml)中而在室溫下製備催化劑前驅體溶液。攪拌催化劑前驅體溶液直至六水合硝酸鈳(II)及硝酸鋇完全溶解。將 42.28 g 黑鋁鈦鈣石粒料放入鋼絲籃中，且將籃浸入催化劑前驅體溶液中且浸泡一小時，以使黑鋁鈦鈣石粒料吸收約 11 ml 催化劑前驅體溶液。接著將浸泡過的黑鋁鈦鈣

石粒料自籃中移出且放入陶瓷坩堝中，且在對流烘箱中，藉由將對流烘箱之溫度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率自環境溫度升至 110°C ，且在靜止空氣(無氣流)中於 110°C 下保持 4 小時來乾燥。隨後，將對流烘箱之溫度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率自 110°C 升至 800°C 。藉由在 800°C 下保持 5 小時而將浸泡過的黑鋁鈦鈣石粒料在對流烘箱中煅燒，且接著以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率冷卻至室溫。將 $\text{SrO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 浸漬之黑鋁鈦鈣石粒料研磨且篩分，使其粒度範圍為 $200\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 。

實例 2

黑鋁鈦鈣石支撐型 $\text{SrO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ OCM 催化劑之水熱穩定性

【0159】 在 2 mm 反應器中測試實例 1 之黑鋁鈦鈣石支撐型 $\text{SrO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ OCM 催化劑之水熱穩定性。將黑鋁鈦鈣石支撐型 OCM 催化材料裝入反應器後，將反應器加熱至 700°C 。由約 63 mol% CH_4 、7.1 mol% O_2 及 25 mol% H_2O (與 He 平衡)組成之氣體混合物進料以 $6167\ \text{h}^{-1}$ 之空間速度(GHSV)及 8 巴(g)之壓力流過催化劑床。

【0160】 圖 7 顯示黑鋁礦支撐型 OCM 催化劑及 α 氧化鋁支撐型 OCM 催化劑之水熱穩定性作為運行時間(TOS)之函數的比較結果。如圖 7 中所示，本揭露內容之黑鋁鈦鈣石支撐型 OCM 催化劑比 α 氧化鋁支撐型 OCM 催化劑具有更高的水熱穩定性。在將 α 氧化鋁支撐型 OCM 催化劑暴露於氣體混合物進料 670 分鐘後，該催化劑之甲烷轉化效率迅速降低。相比之下，在將催化劑暴露於氣體混合物進料 770 分鐘後，黑鋁鈦鈣石支撐型 OCM 催化劑之甲烷轉化效率保持相同。

實例 3

0.2 wt% Pt-黑鋁鈦鈣石選擇性氧化催化材料之製備

【0161】 為製備在黑鋁鈦鈣石支撐物上包含 0.2 wt%位準之 Pt 的此選擇性氧化催化材料，藉由 BET (Brunauer, Emmett, Teller)量測來量測黑鋁鈦鈣石粒料

之表面積，且藉由注汞孔隙率測定法(MIP)來量測孔隙體積。計算黑鋁鈦鈣石粒料之平均孔隙體積，且估算可被黑鋁鈦鈣石粒料吸收之催化劑前驅體溶液的量。接下來，藉由將六氯鉑酸(3.18 g)溶解於去離子水(150 ml)中來製備催化劑前驅體溶液。攪拌催化劑前驅體溶液直至六氯鉑酸完全溶解。將黑鋁鈦鈣石粒料(199.6 g)放入鋼絲籃中，且將籃浸入催化劑前驅體溶液中且浸泡一小時，以使黑鋁鈦鈣石粒料吸收約 51 ml 催化劑前驅體溶液。接著將摻雜之黑鋁鈦鈣石粒料自籃中移出且放入陶瓷坩堝中。藉由將對流烘箱之溫度以 5°C/min 之升溫速率自環境溫度升高至 110°C，且在靜止空氣中(無氣流)在 110°C 下保持 4 小時而將摻雜之黑鋁鈦鈣石粒料在對流烘箱中乾燥。隨後，將對流烘箱之溫度以 5°C/min 之升溫速率自 110°C 升至 600°C。藉由在 600°C 下保持 5 小時而將浸泡過的黑鋁鈦鈣石粒料在對流烘箱中煅燒，且接著以 20°C/min 之速率冷卻至室溫。將 Pt 浸漬之黑鋁鈦鈣石粒料研磨且篩分，使其粒度範圍為 200 μm 至 500 μm 。

實例 4

0.1 wt% Pt-黑鋁鈦鈣石選擇性氧化催化材料之製備

【0162】 為製備在黑鋁鈦鈣石支撐物上包含 0.1 wt% 位準之 Pt 的此選擇性氧化催化材料，藉由 BET (Brunauer, Emmett, Teller) 量測來量測黑鋁鈦鈣石粒料之表面積，且藉由注汞孔隙率測定法(MIP)來量測孔隙體積。計算黑鋁鈦鈣石粒料之平均孔隙體積，且估算可被黑鋁鈦鈣石粒料吸收之催化劑前驅體溶液的量。接下來，藉由將六氯鉑酸(3.18 g)溶解於去離子水(150 ml)中來製備催化劑前驅體溶液。攪拌催化劑前驅體溶液直至六氯鉑酸完全溶解。將黑鋁鈦鈣石粒料(199.8 g)放入鋼絲籃中，且將籃浸入催化劑前驅體溶液中且浸泡一小時，以使黑鋁鈦鈣石粒料吸收約 51 ml 催化劑前驅體溶液。接著將浸泡之黑鋁鈦鈣石粒料自籃中移出且放入陶瓷坩堝中。藉由將對流烘箱之溫度以 5°C/min 之升溫速率自環境溫度升高至 110°C，且在靜止空氣中(無氣流)在 110°C 下保持 4 小時而將浸泡之黑鋁

鈦鈣石粒料在對流烘箱中乾燥。隨後，將對流烘箱之溫度以 5°C/min 之升溫速率自 110°C 升至 600°C。藉由在 600°C 下保持 5 小時而將浸泡過的黑鋁鈦鈣石粒料在對流烘箱中煨燒，且接著以 20°C/min 之速率冷卻至室溫。將 Pt 浸漬之黑鋁鈦鈣石粒料研磨且篩分，使其粒度範圍為 200 μm 至 500 μm 。

實例 5

催化劑支撐物對燃燒選擇性之影響

【0163】 使用黑鋁鈦鈣石支撐型 Pt SOC 及比較 γ -氧化鋁支撐型 Pt SOC 評估催化劑支撐物對燃燒選擇性之影響。在氫燃燒反應期間將反應器加熱至 250°C。由約 73.3 mol% CH_4 、12.1 mol% O_2 、4.5 mol% H_2 及 3.7 mol% CO 組成之氣體混合物進料以 37,400 h^{-1} 之空間速度(GHSV)及 8 巴(g)之壓力流過催化劑床。

【0164】 圖 8 展示根據實例 3 製備之黑鋁鈦鈣石支撐型 Pt SOC 之燃燒選擇性。圖 8 展示 γ -氧化鋁支撐型 Pd SOC 之燃燒選擇性。如圖 8 中所示，黑鋁鈦鈣石支撐型 Pt SOC 可相對於 CH_4 選擇性地氧化 CO 及 H_2 。相比之下，如圖 9 中所示， γ -氧化鋁支撐型 Pt SOC 在 SOC 反應期間亦消耗 O_2 ，此降低 SOC 反應效率。

【0165】 可組合上述各種實施例以提供其他實施例。本說明書中所提及及/或本申請案資料表中所列之所有美國專利、美國專利申請公開案、美國專利申請案、外國專利、外國專利申請案及非專利公開案，包括 2023 年 5 月 26 日申請之美國臨時專利申請案第 63/504,577 號均以全文引用之方式併入本文中。必要時，可修改實施例之態樣以採用各種專利、申請案及公開案之概念，從而提供其他實施例。可鑒於以上實施方式對實施例進行此等及其他改變。一般而言，在以下申請專利範圍中，所用術語不應解釋為將申請專利範圍限於說明書及申請專利範圍中所揭露的特定實施例，而應解釋為包括所有可能實施例以及此類申請專利範圍有權主張的等效物之完整範疇。因此，申請專利範圍不受本發明限制。

【符號說明】

【0166】

- 200:支撐物
- 202:圓柱體
- 204,206:端/圓頂端
- 208:凸表面
- 210:孔
- 300:金屬氧化物催化劑
- 314:金屬原子
- 320:氧原子
- 324,D:摻雜劑
- 328:甲烷分子
- 330:表面氧
- 334:氫原子
- 340:甲基自由基
- 400,500,600:系統
- 410,510,610: OCM 反應器
- 412,514:OCM 催化材料
- 420,520:氣體混合物進料
- 422,522:煙流
- 424,524:氧化劑流
- 426,526:管線
- 428:產物出口
- 430,530:混合裝置

440,540: OCM 流出物

512:選擇性氧化催化材料

550,TE:溫度元件

560: PBC 單元

565:外部烷烴

570: PBC 流出物

580:點燃組分

618:催化劑床

A,B,C:高度

D:直徑

M:金屬

O:氧氣

C2:乙烷或乙烯

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於甲烷氧化偶合(OCM)之催化材料，其包含：

包含鹼土金屬六鋁酸鹽之一支撐物；及

與該支撐物接觸之一 OCM 催化劑，其中該 OCM 催化劑包含稀土氧化物及至少一種摻雜劑。

【請求項2】 如請求項 1 之催化材料，其中該稀土氧化物包含 La_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 或其組合。

【請求項3】 如請求項 1 之催化材料，其中該稀土氧化物為選自以下之稀土混合氧化物： La_3NdO_6 、 LaNd_3O_6 、 $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$ 、 LaYO_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項之催化材料，其中該摻雜劑包含呈元素或氧化物形式之鹼土金屬。

【請求項5】 如請求項 4 之催化材料，其中該摻雜劑包含選自 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之鹼土金屬氧化物。

【請求項6】 如請求項 4 之催化材料，其中摻雜劑包含選自 Mg 、 Ca 、 Sr 及 Ba 之鹼土金屬元素。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項之催化材料，其中該 OCM 催化劑以 1 wt% 至 25 wt% 之量存在於該催化材料中。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項之催化材料，其中該 OCM 催化劑安置於該支撐物上、浸漬於該支撐物中或其組合。

【請求項9】 如請求項 1 至 8 中任一項之催化材料，其中該支撐物包含六鋁酸鈣($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$)或其組合。

【請求項10】 如請求項 9 之催化材料，其中該支撐物包含 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。

【請求項11】 如請求項1至10中任一項之催化材料，其中該支撐物呈擠出或

造粒的圓柱體、球體、棒體、三葉體、四葉體、環(rings)、環形(doughnuts)、星形、車輪或股線之形式。

【請求項12】如請求項 1 至 11 中任一項之催化材料，其中該支撐物具有選自圓形、橢圓形或多邊形之一非鑲嵌形狀。

【請求項13】如請求項 1 至 12 中任一項之催化材料，其中該支撐物包含延伸穿過其之一或多個孔。

【請求項14】一種用於甲烷氧化偶合(OCM)之方法，該方法包含使包含甲烷及氧氣之一氣體混合物進料與如請求項 1 至 13 中任一項之催化材料接觸。

【請求項15】如請求項 14 之方法，其中該氣體混合物進料進一步包含蒸汽。

【請求項16】一種用於相對於甲烷選擇性氧化至少氫氣之催化材料，其包含：

包含鹼土金屬六鋁酸鹽之一支撐物；及

與該支撐物接觸之一選擇性氧化催化劑(SOC)，其中該 SOC 包含貴金屬。

【請求項17】如請求項 16 之催化材料，其中該 SOC 包含銀、鈮、鉑、銻、鈦、金、銻或鐵。

【請求項18】如請求項 16 或 17 之催化材料，其中該 SOC 以 0.001 wt%至 5 wt%範圍內之量存在於該催化材料中。

【請求項19】如請求項 16 至 18 中任一項之催化材料，其中該 SOC 安置於該支撐物上、浸漬於該支撐物中或其組合。

【請求項20】如請求項 16 至 19 中任一項之催化材料，其中該支撐物包含六鋁酸鈣(CaAl_2O_9)、六鋁酸鋇(BaAl_2O_9)或六鋁酸鋇(SrAl_2O_9)。

【請求項21】如請求項 20 之催化材料，其中該支撐物包含 CaAl_2O_9 。

【請求項22】如請求項 16 至 21 中任一項之催化材料，其中該支撐物呈擠出或造粒的圓柱體、球體、棒體、三葉體、四葉體、環、環形、星形、車輪或股

線之形式。

【請求項23】如請求項 16 至 23 中任一項之催化材料，其中該支撐物具有選自圓形、橢圓形或多邊形之一非鑲嵌形狀。

【請求項24】如請求項 15 至 23 中任一項之催化材料，其中該支撐物包含延伸穿過其之一或多個孔。

【請求項25】一種用於催化燃燒反應之方法，該方法包含使一第一溫度之包含甲烷、氧氣及氫氣之一氣體混合物進料與如請求項 16 至 24 中任一項之催化材料接觸，其中該催化材料相對於甲烷促進該氣體混合物中氫氣之燃燒，以產生具有高於該第一溫度之一第二溫度之一經加熱氣體混合物。

【請求項26】如請求項 25 之方法，其中該氣體混合物進料進一步包含一氧化碳，其中該催化材料相對於甲烷促進氫氣及一氧化碳之燃燒。

【請求項27】如請求項 25 之方法，其中該第一溫度不超過 375°C。

【請求項28】如請求項 25 之方法，其中該第二溫度為至少 450°C。

【請求項29】一種用於甲烷氧化偶合(OCM)之方法，其包含：

將包含甲烷、氧氣及氫氣之一氣體混合物進料引入至一反應器中，其中該反應器包含一選擇性氧化催化材料及一 OCM 催化材料；

使該氣體混合物進料與該選擇性氧化催化材料接觸以燃燒該氣體混合物進料中之氫氣且產生具有能夠引發 OCM 反應之溫度之一經加熱氣體混合物，該選擇性氧化催化材料包含與一第一支撐物接觸之一選擇性氧化催化劑(SOC)；及

使該經加熱氣體混合物與該 OCM 催化材料接觸以引發 OCM 反應且產生包含 C₂₊化合物之一 OCM 流出物，該等 C₂₊化合物包括乙烯，該 OCM 催化材料包含與一第二支撐物接觸之一 OCM 催化劑，

其中該第一支撐物及該第二支撐物中之至少一者包含鹼土金屬六鋁酸鹽。

【請求項30】如請求項 29 之方法，其中該 OCM 催化劑包含稀土氧化物及

至少一種摻雜劑。

【請求項31】如請求項 30 之方法，其中該稀土氧化物包含 La_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 或其組合。

【請求項32】如請求項 30 之方法，其中該稀土氧化物為選自以下之稀土混合氧化物： La_3NdO_6 、 LaNd_3O_6 、 $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{2.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{2.5}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_6$ 、 $\text{La}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_6$ 、 LaYO_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 。

【請求項33】如請求項 30 至 32 中任一項之方法，其中該摻雜劑包含呈元素或氧化物形式之鹼土金屬。

【請求項34】如請求項 33 之方法，其中該摻雜劑包含選自 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之鹼土金屬氧化物。

【請求項35】如請求項 33 之方法，其中該摻雜劑包含選自 Mg 、 Ca 、 Sr 及 Ba 之鹼土金屬元素。

【請求項36】如請求項 29 至 35 中任一項之方法，其中該 OCM 催化劑以 1 wt%至 25 wt%之量存在於該 OCM 催化材料中。

【請求項37】如請求項 29 至 36 中任一項之方法，其中該第一支撐物及該第二支撐物中之至少一者包含選自六鋁酸鈣($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$)及其組合之鹼土金屬六鋁酸鹽。

【請求項38】如請求項 37 之方法，其中該第一支撐物中之至少一者包含 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。

【請求項39】如請求項 29 至 36 中任一項之方法，其中該第一支撐物及該第二支撐物中之各者包含選自六鋁酸鈣($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$)、六鋁酸鋇($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$)及其組合之鹼土金屬六鋁酸鹽。

【請求項40】如請求項 39 之方法，其中該第一支撐物中之各者包含 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。

在該反應器之一入口處具有小於 300°C之溫度。

【請求項53】如請求項 52 之方法，其中該氣體混合物進料在該反應器之一入口處具有 15°C至 250°C之溫度。

【請求項54】如請求項 29 至 53 中任一項之方法，其中該經加熱氣體混合物進料具有至少 450°C之溫度。

【請求項55】如請求項 29 至 54 中任一項之方法，其中該經加熱氣體混合物具有 500°C至 800°C範圍內之溫度。

【請求項56】如請求項 29 至 55 中任一項之方法，其中該 OCM反應在 450°C至 950°C範圍內之溫度下進行。

【請求項57】如請求項 29 至 56 中任一項之方法，其中該 OCM 反應對 C₂₊化合物具有至少 35%之選擇性。

【請求項58】如請求項 39 至 56 中任一項之方法，其中該 OCM 反應具有大於 20%之甲烷轉化率。

【請求項59】如請求項 29 至 58 中任一項之方法，其中該 OCM 反應具有大於 10%之 C₂₊產率。

【請求項60】如請求項 29 至 59 中任一項之方法，其中該反應器包含置放該選擇性氧化催化材料之一第一催化劑床及置放該 OCM 催化材料之一第二催化劑床，其中該第二催化劑床位於該第一催化劑床下游。

【請求項61】如請求項 29 至 59 中任一項之方法，其中該反應器包含單個催化劑床，其包含該選擇性氧化催化材料及該 OCM 催化材料之混合物。

【請求項62】如請求項 29 至 59 中任一項之方法，其中該反應器包含單個催化劑床，其包含至少一層該選擇性氧化催化材料及至少一層該 OCM 催化材料。

【請求項63】一種用於製備乙烯下游產物之方法，該方法包含將乙烯轉化

為乙烯下游產物，其中該乙烯係藉由如請求項 14 至 15 中任一項之方法或藉由如請求項 29 至 62 中任一項之方法製備。

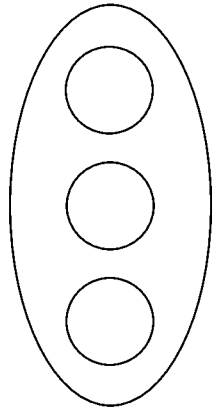
【請求項64】如請求項 63 之方法，其中該乙烯下游產物為低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、二氯化乙烯、環氧乙烷、乙苯、乙醇或乙酸乙烯酯。

【請求項65】如請求項 64 之方法，其中該乙烯下游產物為天然汽油。

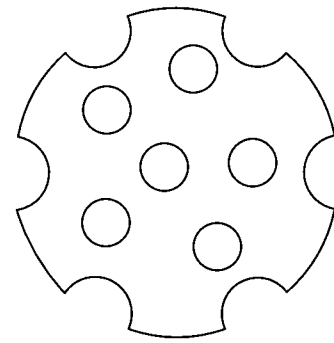
【請求項66】如請求項 65 之方法，其中該乙烯下游產物包含 1-己烯、1-辛烯、己烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯或其組合。

【請求項67】如請求項 66 之方法，其中將該乙烯轉化為該乙烯下游產物包含使該乙烯發生低聚合。

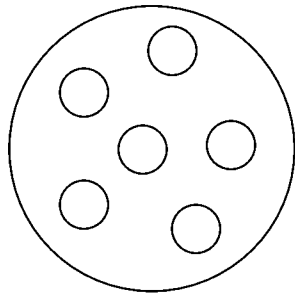
【發明圖式】



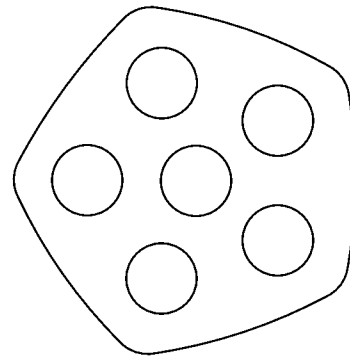
【圖1B】



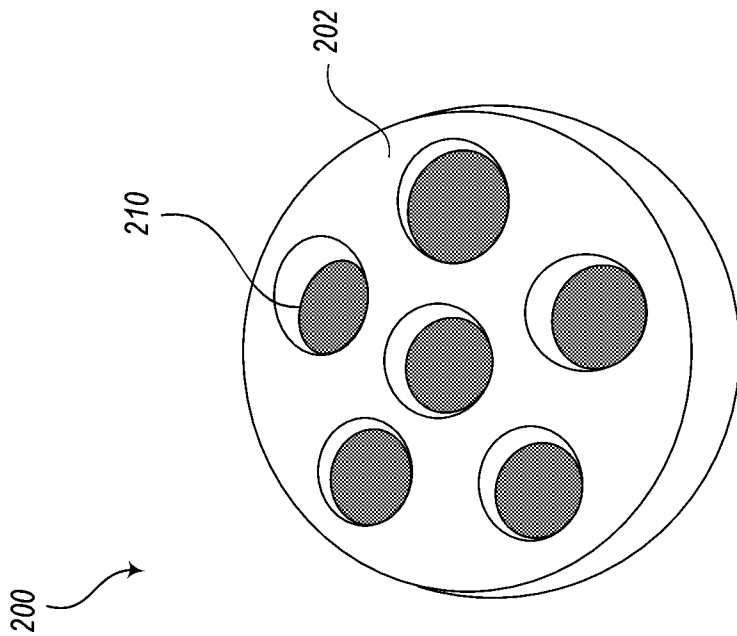
【圖1D】



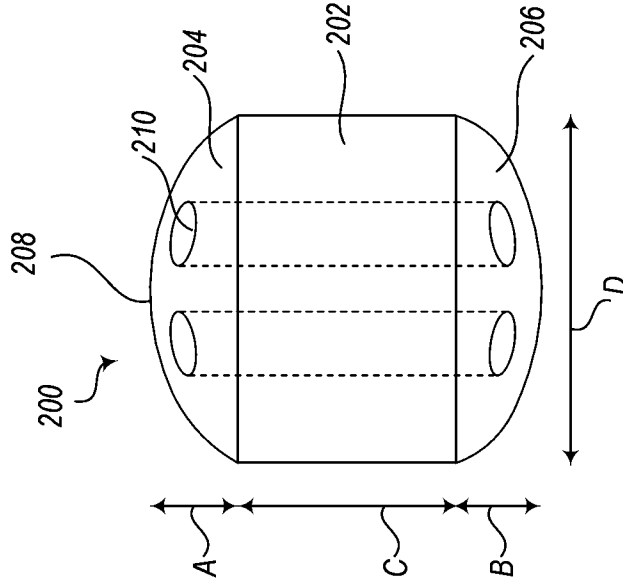
【圖1A】



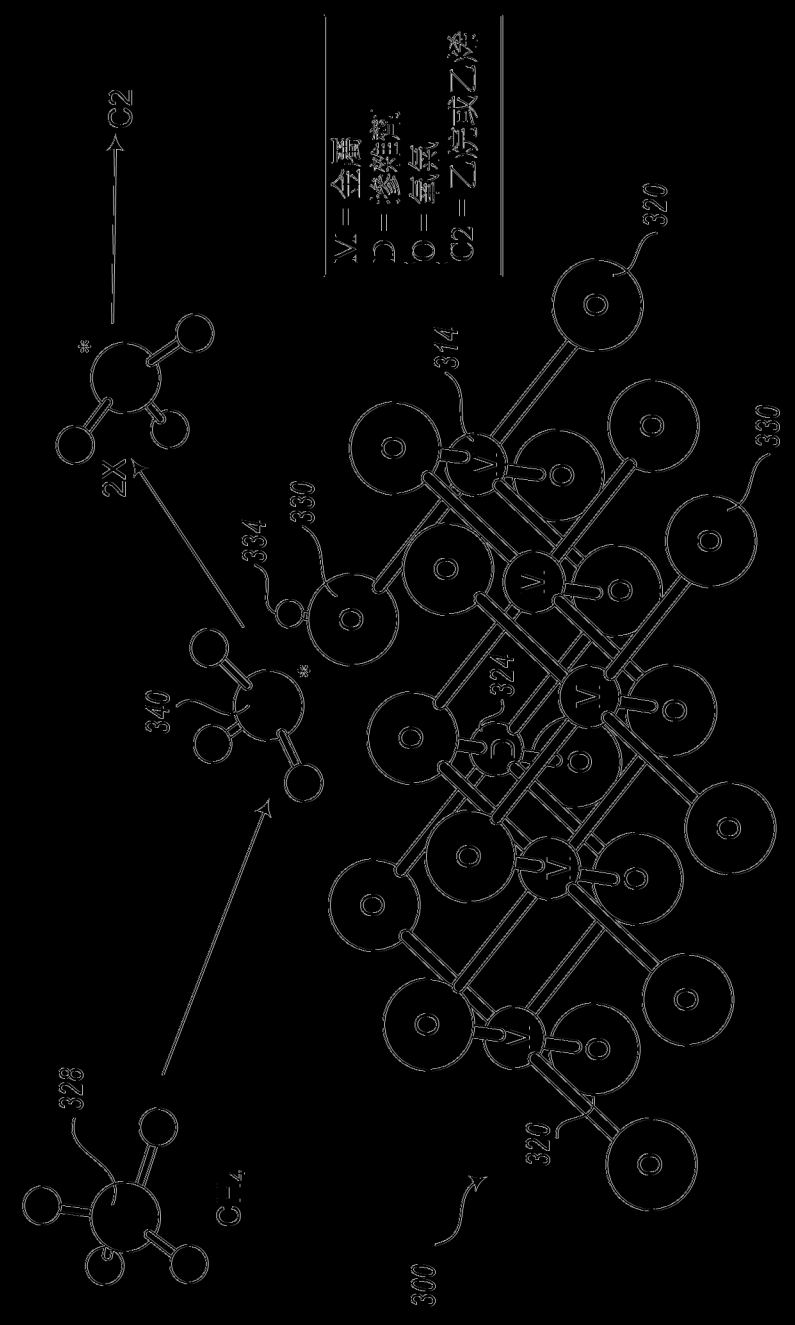
【圖1C】



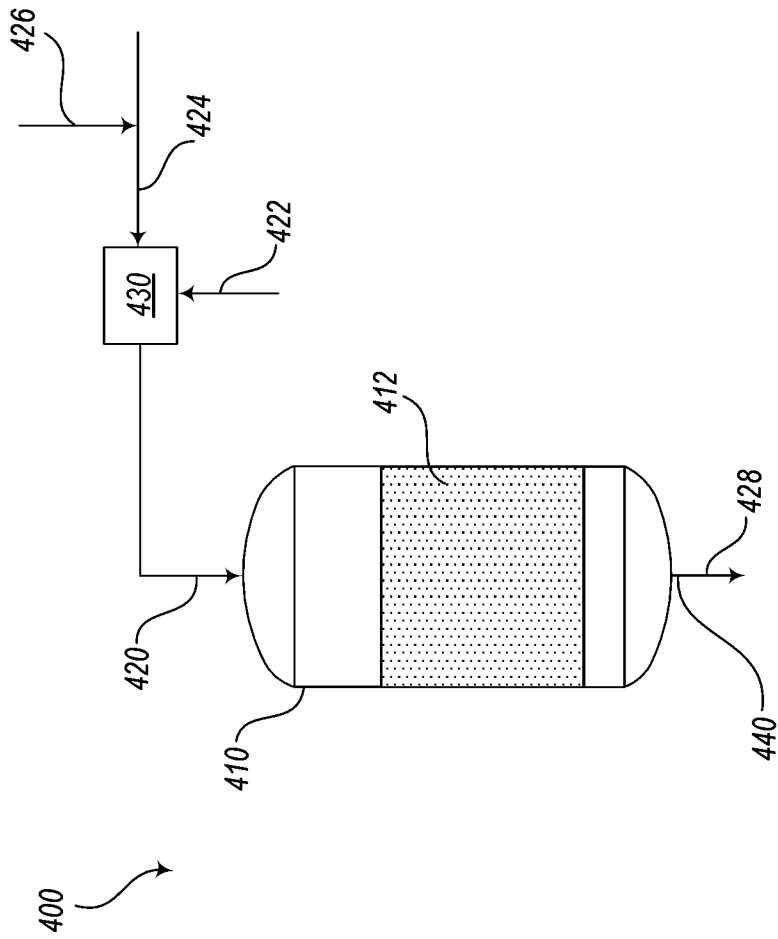
【圖2A】



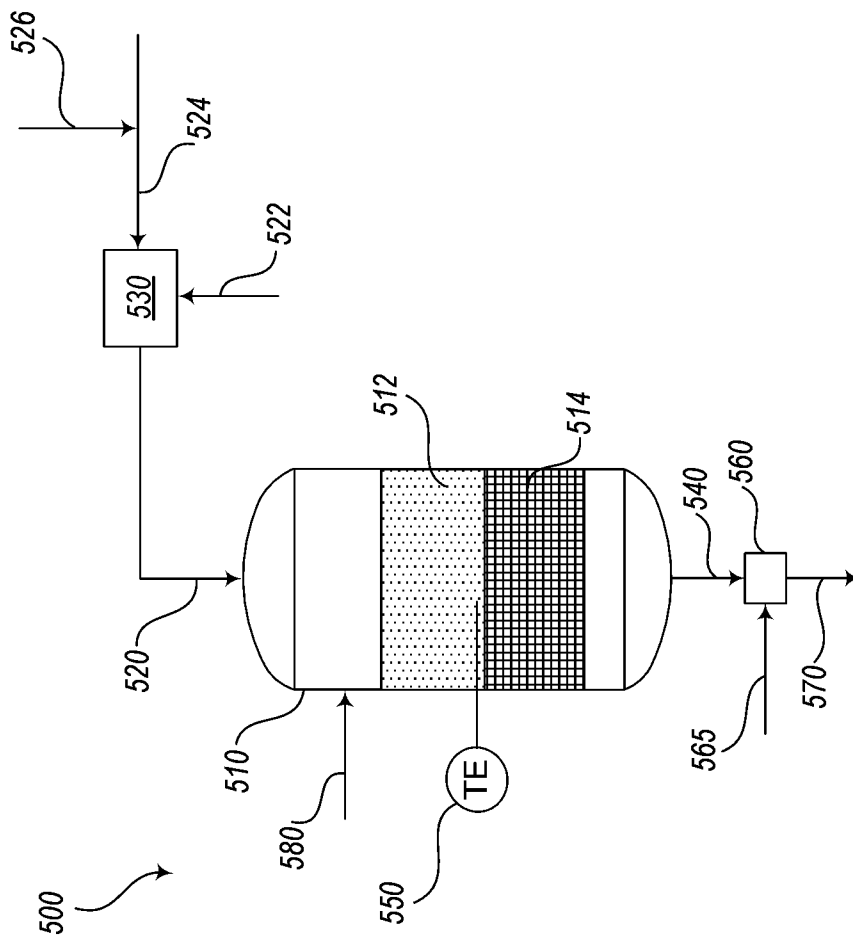
【圖2B】



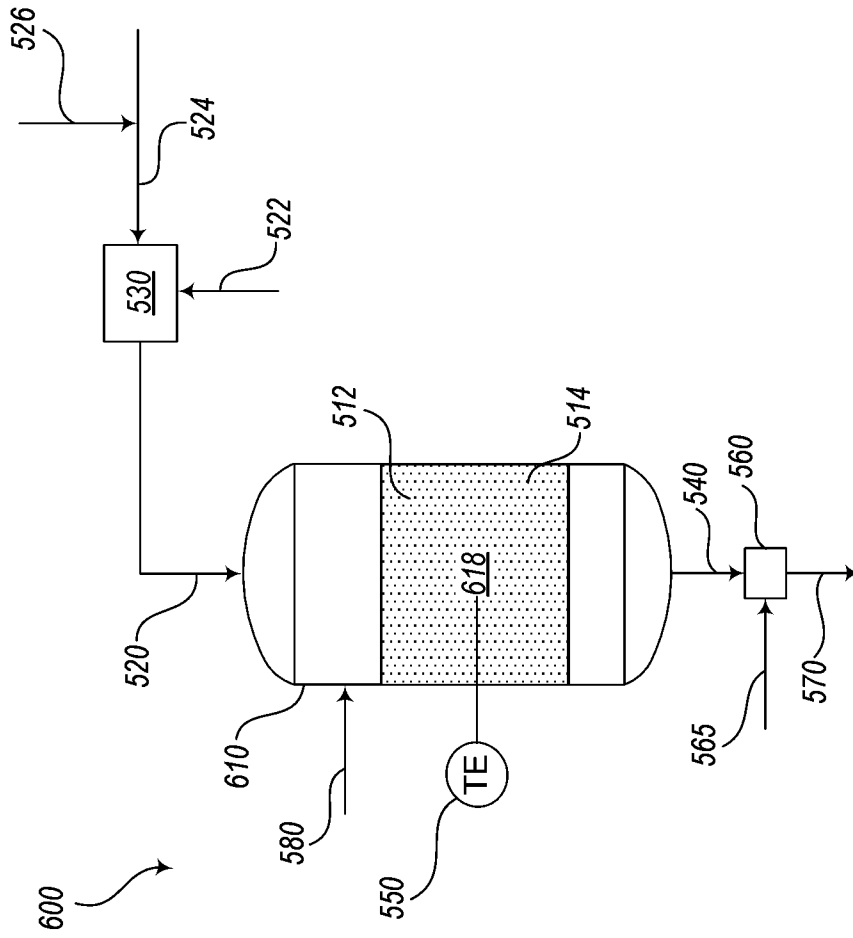
(圖3)



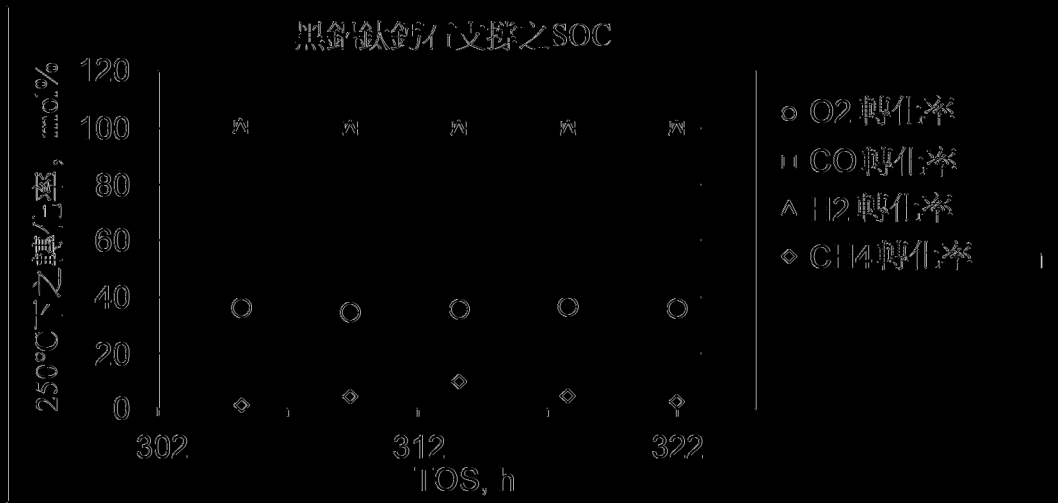
【圖4】



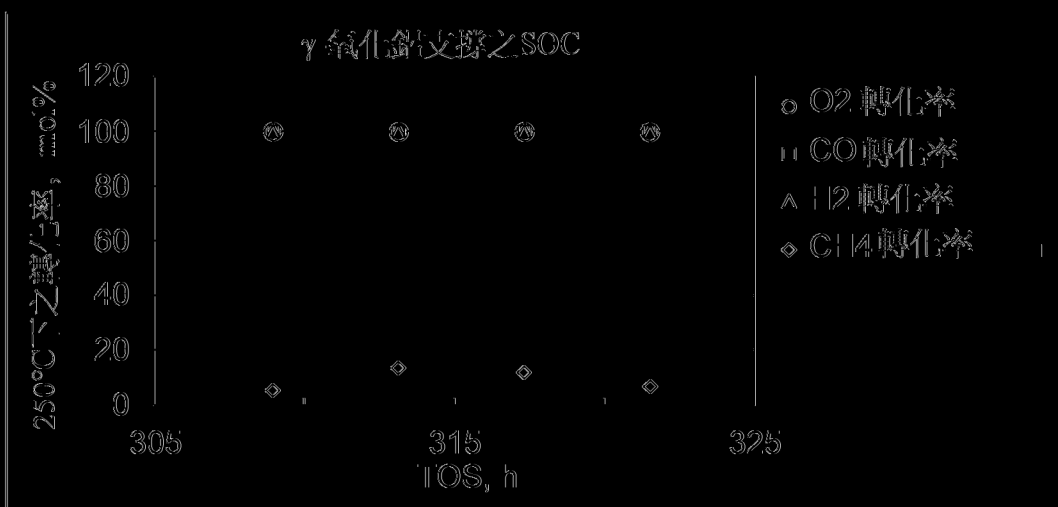
【圖5】



【圖6】



(圖8)



(圖9)