(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 10 月 19 日 (19.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/197339 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/30 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/087253

(22) 国际申请日: 2022 年 4 月 16 日 (16.04.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 范杰 (FAN, Jie); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 王均星 (WANG, Junxing); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 周秋月 (ZHOU, Qiuyue); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 邹世辉 (ZOU, Shihui); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州坚果知识产权代理事务所 (普通合伙) (HANGZHOU JOYGO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国浙江省杭州市钱塘新区白杨街道2号大街501号1-710, Zhejiang 310018 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) **Title:** COMPOSITE OXIDE CONTAINING TUNGSTEN AND ALKALI METAL ELEMENTS, AS WELL AS PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种含钨和碱金属元素的复合氧化物、其制备方法和用途

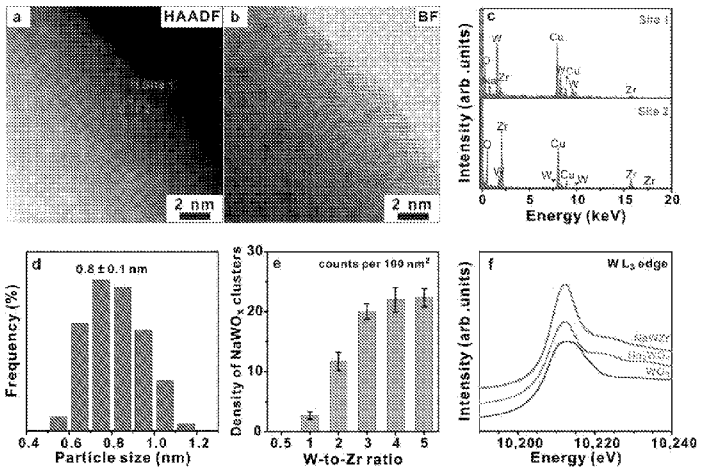


图 5

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the field of catalysts, and particularly relates to a cocatalyst in a methane oxidative coupling reaction, a catalyst composition thereof, and the use in a catalytic chemical reaction. The cocatalyst is a composite oxide containing tungsten and an alkali metal elements, the composite oxide comprising an alkali metal and/or alkaline earth element A, tungsten element W, an auxiliary agent element M and oxygen element O, and the alkali metal element A, the tungsten element W and the auxiliary agent element M all forming a composite with the oxygen element O. As a cocatalyst, the composite oxide can remarkably improve the C2 selectivity and C2 yield of a reaction in an OCM bed reactor into which methane and oxygen are co-fed, thereby having a great use value.

WO 2023/197339 A1

[见续页]

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明属于催化剂领域，具体涉及甲烷氧化偶联反应中的助催化剂及其催化剂组合物，以及在催化化学反应中的应用。所述助催化剂为含钨和碱金属元素的的复合氧化物，该复合氧化物包含碱金属和/或碱土元素A、钨元素W、助剂元素M以及氧元素O，且所述碱金属元素A、钨元素W、助剂元素M均与氧元素O形成复合物。该复合氧化物作为助催化剂可显著提高在甲烷和氧气共进气的OCM床层反应器中反应的C2选择性和C2收率，具有很大应用价值。

一种含钨和碱金属元素的复合氧化物、其制备方法和用途

技术领域

本发明属于催化剂领域，具体涉及一种含钨和碱金属元素的复合氧化物、其制备方法和用途。

背景技术

纳米团簇是几个到上千个乃至更多原子聚集而成的超微粒子，其直径通常小于 10 nm（*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1999, 145, 1-44）。在这一尺度范围下，物质经历着从微观原子分子向宏观凝聚态材料的转变，因此纳米团簇往往呈现出许多和宏观、微观都不相同的独特性质。过去几十年内，纳米团簇受到人们的广泛研究，其应用领域包括量子点、传感器、生物医药、催化等（*Nanoscale*, 2021, 13, 6283-6340; *Chemical Society Reviews* 2020, 49, 6443-6514）。

目前绝大多数纳米团簇的合成都是针对金属纳米团簇和氧化物纳米团簇，而对于无机盐类的纳米团簇研究甚少。以含钨氧化物纳米团簇的复合氧化物为例，现有技术中（如 *Nature Chemistry*2009, 1, 722-728;*ACS Catal.* 2017, 7, 2181–2198），合成钨氧化物纳米团簇的方法可以总结为：通过浸渍法或者共沉淀法将可热分解的含钨化合物（偏钨酸铵、钨酸等）负载在载体（通常为氧化物或氢氧化物）上，然后通过高温焙烧让含钨化合物（钨酸或者钨酸盐）分解形成氧化钨（WO_x）。由于载体(如氧化锆、氧化铝)与 WO_x 之间存在强相互作用（可以形成 W-O-M 键，M 为载体中非氧元素，如 Zr, Al, Si, Ti），WO_x 能够以纳米团簇的形式稳定存在。含钨氧化物纳米团簇的复合氧化物（如 WO_3/ZrO_2, WO_3/Al_2O_3, WO_3/SiO_2）常作为固体酸催化剂，这主要是因为 WO_x 表面的 W^{6+}以畸变八面体构型（WO_6 ）存在，可以形成 Bronsted 酸性位点——$H^{\delta+}(WO_3)_n^{\delta-}$（*J. Catal.* 2004, 227, 479– 491）。由于碱金属钨酸盐（如 Na_2WO_4）不能通过高温焙烧分解形成 WO_x，且碱金属离子的存在会破坏化合物的酸性，为了避免让负载到载体上的含钨化合物含有碱金属离子，现有技术所用方法通常不使用碱溶液和碱金属钨酸盐原料。在极少数采用 Na_2WO_4 作为钨源的合成方法中（*Topics in Catalysis*1998, 6, 87–99; *Advances in Chemical Engineering and Science,* 2014, 4, 250-257），人们也会加入 HCl 溶液，让钨酸根离子以不含碱金属的钨酸形式负载在载体上，从而有助于分解形成 WO_x。值得一提的是，碱金属钨酸盐，如 Na_2WO_4 中 W 是以 WO_4 四配位形式存在（*J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6869-6879），这与 WO_x 中 WO_6 构型截然不同，因此碱金属钨酸盐与氧化物载体之间的相互作用也必然不同于 WO_x 与氧化物载体之间的相互作用。在此背景下，如何可控合成碱金属钨酸盐纳米团簇，特别是高浓度碱金属钨酸盐纳米团簇将充满挑战。此外，碱金属钨酸盐纳米团簇的用途也鲜有涉及。

钨锰催化剂是一类经典的 OCM 催化剂，其组成包括碱金属、钨、锰以及载体。该类催化剂最早于 1992 年由兰州化物所的李树本课题组所开发（《分子催化》 1992,6，427-433），其通常是以钨酸钠和锰盐为前驱体，通过浸渍等方法负载在到硅胶上，经高温焙烧后制得。该类催化剂具有较高的 OCM 催化性能和良好的热稳定性，受到人们的广泛关注（ACS Catalysis 2019, 9, 5912-5928）。典型的钨锰催化剂组成为 1.9wt%Mn-5wt%Na_2WO_4/SiO_2,其中 Mn 元素占催化剂质量的 1.9%，Na_2WO_4 占催化剂质量的 5%。该催化剂在 800°C,甲烷空速为 36000mL/g/h, CH_4:O_2:N_2=3:1:2.6 的实验条件下，甲烷的转化率为 36.8%，C2 烃的收率达到 23.9%。此外，钨锰催化剂的 OCM 性能还可通过元素掺杂、组成调控、反应条件调控等手段来进行优化（Applied Catalysis A: General 2012, 425, 53-61）。

此后，人们从元素掺杂、组成调控、反应条件调控等各种手段对钨锰催化剂的性能进行了优化（Applied Catalysis A: General 2012, 425, 53-61; AppliedCatalysis A: General 225 (2002) 271–284）。在钨锰催化剂中的制备中，Na 的作用主要是诱导载体 SiO_2 从无定形相变成方石英相，从而提高钨的分散度，Na 的主要来源通

常是钨源 Na_2WO_4 中所带的 Na（Applied Catalysis A: General 2012, 425, 53-61; AppliedCatalysis A: General 225 (2002) 271–284）。在少数不采用 Na_2WO_4 作为 Na 源的催化剂制备方法中，人们也不会采用碱性 Na 盐作为 Na 源，这主要是因为用碱性 Na 盐作为 Na 源会使锰元素以 Mn^{4+} 的形式而不是活性 Mn_2O_3 的形式存在，这会显著降低钨锰催化剂的 OCM 催化活性（Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 7077-7083）。

甲烷氧化偶联（OCM）制乙烷和乙烯是甲烷直接利用的关键技术之一，是石化工业中实现天然气取代石油为原料新化工路线的技术基础（*Energy Conversion and Management*, 2019, 198, 111789; *Chinese Journal of Catalysis***2021**, 42, 1117-1125）。传统研究一般认为 OCM 反应遵循“多相-均相”催化反应机理，甲烷在催化剂表面活化产生甲基自由基后，在气相中发生均相偶联生成乙烷和乙烯等产物（*J. Am. Chem. Soc.*1987, 109, 7900-7901；*J. Mol. Catal. A: Chem.*2017, 426, 326-342）。这一反应机理的挑战在于催化剂仅在产生甲基自由基时发挥作用，而气相中甲基自由基的均相偶联无法通过催化剂优化来进行调控（*ACS Catal.* 2016, 6, 4340–4346）。受热力学驱动，甲基自由基和 C_2 物种倾向于与气相中的氧气发生反应，生成 CO_2 等完全氧化产物，因此传统 OCM 催化体系中 C_2 的选择性和收率很难实现突破（图 1）。Arutyunov 等人（*J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017 , 426,326）采用气相反应的动力学模拟得出了 C_2 物种产率的上限，他们指出只有当催化剂能够在甲基自由基偶联这一步发挥作用时，C_2 物种的收率才有可能超过 25%（图 3）。在过去几十年内，人们开发了 1000 多种催化剂，涉及 68 种元素，但其反应机制都未有突破（*ChemCatChem,*2011,3, 1935-1947）。现有技术中（*Appl. Catal. A* 2012, 425-426, 53-61）对 OCM 催化剂的优化方法可以总结为：通过元素替换/掺杂、助剂添加、催化剂形貌控制、载体调控等手段来调节催化剂表面氧气/甲烷的活化，进而优化甲基自由基生成、提高 OCM 反应性能。这些手段都是从甲烷活化催化剂的组成和结构入手，其最终调控的都是甲烷活化产生甲基自由基这一步，并没有实现甲基自由基的可控转化。理论上来说，如果能够开发出一种能够可控偶联甲基自由基的催化剂，将其与甲烷活化产生甲基自由基的催化剂耦合，就有望打破传统 OCM 反应机制的限制，实现其性能的突破。优异的甲基自由基可控转化催化剂必须满足以下条件：1）具有较强的吸附甲基自由基的能力，能够将气相中的甲基自由基富集到催化剂表面；2）富集到催化剂表面的甲基自由基能够高选择性转化为 C_2 产物；3）氧化能力弱（或难以活化氧气），不会在催化剂表面将甲基自由基和 C_2 产物转化为 CO 和 CO_2。从上述条件可以看出，优异的甲基自由基偶联催化剂本身必定不具备显著的 OCM 活性，因为它氧化能力弱，难以活化甲烷产生甲基自由基；同时由于它对甲基自由基具有较强的吸附作用，甲基自由基很难脱附到气相中，也不满足传统 OCM 反应机制对 OCM 催化剂的要求。在现有技术中，人们通常认为甲基自由基在 OCM 反应条件下（高温且有氧气存在）太过活泼，要实现甲基自由基在催化剂表面的可控偶联几乎是一个不可能完成的奇迹（*ACS Catal.* 2016, 6, 4340–4346）。因此，目前尚未有技术从甲基自由基可控表面偶联的角度来对设计和优化催化剂，也没有人通过往传统 OCM 催化剂中物理混合一种没有显著 OCM 性能的助催化剂来提升反应的 C_2 选择性和收率。

发明内容

为了打破传统甲烷氧化偶联(OCM)反应机制的限制，实现其性能（C_2 选择性和 C_2 收率）的突破，本发明进行了深入研究，开发出一种含钨和碱金属元素的复合氧化物，将其作为助催化剂用于可控偶联甲基自由基。该助催化剂本身虽不能单独作为催化剂催化 OCM 反应，不显著具有 OCM 活性，但其作为助催化剂与传统 OCM 催化剂复合在一起时，可将传统 OCM 催化剂的 C_2 选择性和 C_2 收率都提高 1.2 倍以上（图 4）。因此，本发明的效果在于，采取本发明开发的含钨和碱金属元素的复合氧化物作为助催化剂，其团簇富集指数达到必要的密度，则能够使得传统 OCM 催化剂（如 1.9wt%Mn-5wt%Na_2WO_4/SiO_2）在甲烷氧化偶联

（OCM）制乙烷和乙烯中的选择性达到 70%以上，同时收率达到 30%以上。

采取本发明开发的含钨和碱金属元素的复合氧化物与经典 OCM 催化剂 1.9wt%Mn-5wt%Na_2WO_4/SiO_2 作为催化剂组合物，在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥70%且 C_2 单程收率≥35%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥70%且 C_2 单程收率≥40%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥70%且 C_2 单程收率≥45%。

本发明一方面涉及一种含钨和碱金属元素的复合氧化物，所述复合氧化物包含碱金属或碱土金属元素 A、钨元素 W、助剂元素 M 以及氧元素 O，元素 A、钨元素 W 和助剂元素 M 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比分别为 5%~67%, 1%~60%和 20%~94%，

所述碱金属或碱土元素 A 选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 中的任意一种或多种，优选含有 Na；

所述助剂元素 M 选自 Si、Zr、Ti、Al、La、Ce、Co 中的任意一种或多种，优选含有 Zr 和/或 Al；

所述钨酸盐纳米团簇满足团簇富集指数，所述团簇富集指数是指在任意一个包含所述钨酸盐纳米团簇的 $10\times10nm^2$ 的区域内，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥3 个；优选的，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥5 个，进一步优选≥10 个，进一步优选≥20 个。本发明通过提高助催化剂中钨酸盐纳米团簇的富集指数，有助于提高助催化剂的性能。需要说明的是，本发明通过使用 Zr 和/或 Al，特别是使用 Zr 作为催化剂，有助于提高助催化剂中钨酸盐纳米团簇的富集指数。

在本发明的一个优选实施方式中，所述钨酸盐纳米团簇的平均粒径≤10.0 nm，优选为≤5.0 nm，进一步优选为≤2.0 nm，更进一步优选为≤1.0 nm。

在本发明的一个优选实施方式中，所述复合氧化物的比表面积为 0.1-10 g/m^2，进一步优选为 0.5-5g/m^2，进一步优选 1-2g/m^2。

在本发明的一个优选实施方式中，所述复合氧化物中 A 元素占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为 20%-30%；助剂元素 M 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 22%-92%上，进一步优选为 25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%。

本发明另一方面还涉及上述含钨和碱金属元素的复合氧化物的制备方法，包含如下步骤：

（1）制备溶液体系 1：将碱金属和/或碱土金属元素的前驱体溶于水中；

（2）制备溶液体系 2：a)将钨元素前驱体、助剂元素前驱体、适量水和/或醇混合并快速搅拌，形成溶液；

（3）反应：将溶液体系 1 加入到溶液体系 2 中，反应结束后去除溶剂，将得到的固体进行干燥；

（4）焙烧：将步骤 3）得到的固体产物焙烧后制得含钨和碱金属元素的复合氧化物。

出人意料的，本发明通过采用上述共沉淀法，有助于提高助催化剂中钨酸盐纳米团簇的富集指数。

在本发明的一个优选实施方式中，将步骤（3）所得产物不经处理，直接去除溶剂后，将得到的固体进行干燥，得到干燥的固体产物，具体地所述不经处理是指任何洗涤、离心、过滤步骤。

在本发明的一个优选实施方式中，所述焙烧的温度为 700-900℃，更优选为 750-850℃，更优选为 800 选；所焙烧的时间为 3-8 小时，优选为 4-6 小时；所述焙烧的升温速率为 2-10 ℃/分钟，更优选为 3-5℃/分钟。

在本发明的一个优选实施方式中，所述溶液体系 1 制备方法中的碱金属和/或碱土金属元素前驱体选自

氢氧化锂、氢氧化钠、碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、乙酸镁、氢氧化钙、乙酸钙、氢氧化锶和氢氧化钡任意一种或多种；

所述助剂元素前驱体选自硅酸钠、硝酸氧锆、硝酸锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、硝酸钛、硝酸铝、硝酸镧、乙酸镧、氯化镧、硝酸铈、乙酸铈、氯化铈、硝酸钴、乙酸钴中的任意一种或多种；所述钨元素前驱体选自钨酸钠、钨酸铯、乙醇钨、氧化钨铵、氧化钨铵水合物、钨酸锶、钨酸镁、钨酸钡、对五水合钨酸铵、偏钨酸铵水合物、钨酸钙、钨酸钡、钨酸锶的任意一种或多种；

所述钨元素前驱体选自钨酸钠、氯化钨的任意一种或两种；助剂元素前驱体选自正硅酸四乙酯、硝酸锆、正丁醇锆、硝酸氧锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、钛酸四丁酯、仲丁醇铝、异丙醇铝、硝酸镧、硝酸铝、硝酸铈、硝酸钴中的任意一种或多种；

所述醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的任意一种或多种。

本发明另一方面还涉及一种催化剂组合物，所述的催化剂组合物包含如前所述任意一种含钨和碱金属元素的复合氧化物和至少一种具有 OCM 活性的催化剂 $OCM_{catalyst}$；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述含钨和碱金属元素的复合氧化物的质量比为 0.1-50.0；更优选的，所述的质量比为 0.5～20.0∶1.0；更优选的，所述的质量比为 1.0～10.0∶1.0；更优选的，所述的质量为 2.0～4.0∶1.0；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 选自钨锰催化剂、稀土金属氧化物、钙钛矿类化合物、碱金属和碱土金属氧化物以及上述催化剂的衍生物中的任意一种或多种；更优选为钨锰催化剂、氧化镧、氧化钐、Li/MgO、Ca/CeO_2；优选的，所述钨锰催化剂为 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$。

本发明还涉及一种甲烷氧化偶联催化反应方法，所述方法以甲烷和氧气为原料气，在床层反应器上进行反应，其产物包括 C_2 烃、碳氧化合物和 C_3 烃；所述催化反应以如前所述的催化剂组合物作为催化剂。

其中所述的复合物的解释：在所述复合氧化物中，碱金属 A、钨元素 W 和助剂元素 M 的化合价均为正价，它们都通过与化合价为负价的氧元素结合来实现电荷平衡。碱金属 A、钨元素 W 和助剂元素 M 与氧元素形成的化合物均可写成氧化物形式。例如，Na_2WO_4 可以写成 $Na_2O{\cdot}WO_3$；ZrW_2O_8 可以写成 $ZrO_2{\cdot}2WO_3$。检测手段：碱金属元素 A、钨元素 W、助剂元素 M 以及氧元素的化合价可以通过 X 射线光电子能谱（XPS）进行测定，所述复合氧化物的晶型结构可通过 X 射线粉末衍射（XRD）来确定。

其中，此处所述原子百分比（包括 A，W 以及 M），原子百分比不包含氧，所述复合氧化物中某元素的原子百分比定义如下：

$$\text{某元素的原子百分比} = \frac{\text{该元素的总原子数}}{\text{碱金属 A 的总原子数} + \text{钨元素 W 的总原子数} + \text{助剂元素 M 的总原子数}} * 100\%$$

所述原子百分比是指采用 X 射线荧光光谱分析干燥催化剂，测得的该催化剂中所有元素按照原子比的百分比例，允许的测试误差为±10%，优选为±5%。

其中，所述钨酸盐纳米团簇的通式为 A_xWO_y，其中，$0<x\leq 2$，y 代表满足通式电荷平衡所需的氧原子的数目。例如：当 A 为 Na, x=2 时，Na 为+1 价，W 为+6 价，O 为-2 价，所有正电荷为 2*1+1*6=8，所有负电荷为 2*y,根据电荷平衡，正电荷=负电荷，因此 2*y = 8, 得出 y=4; 当 A 为 Mg, x=1 时，Mg 为+2 价，W 为+6 价，O 为-2 价，所有正电荷为 1*2+1*6=8，所有负电荷为 2*y,根据电荷平衡，正电荷=负电荷，因此 2*y = 8, 得出 y=4。

更优选的，所述钨酸盐纳米团簇的粒径≤10.0 nm，优选为≤5.0 nm，进一步优选为≤2.0 nm，更进一步优选为≤1.0 nm。所述钨酸盐纳米团簇的粒径是指纳米团簇的平均直径；检测方法为：将该复合氧化物在高

分辨透射电镜下进行观察，随机选取 100 个钨酸盐纳米团簇，对其直径进行统计，取平均值。所述高分辨透射电镜观察时的放大倍数为 200 万-3000 万倍, 优选为 500 万-1000 万倍。

所述单程 C_2 选择性是指原料气单次经过催化剂床层所获的 C_2 选择性，所述 C_2 选择性指的是产物乙烷和乙烯的选择性，其计算方法：

C_2 选择性=（$2*n_{C2H6}+2*n_{C2H4}$）/（$2*n_{C2H6}+2*n_{C2H4}+n_{CO}+n_{CO2}+3*n_{C3H8}+3*n_{C3H6}$）；

C_2 收率=C_2 选择性*CH_4 转化率得到，所述 CH_4 转化率指的是甲烷转化效率，其计算方法为：

$$\text{甲烷转化率}=1-\frac{nCH4}{nCH4+2*nC2H6+2*nC2H4+nCO+nCO2+3*nC3H8+3*nC3H6}$$

如果没有特别说明，后续内容中所提到的甲烷转化率、C2 选择性和 C2 收率均为在甲烷和氧气共进气的床层反应器中单程 OCM 反应的结果。

本发明提供一种含钨和碱金属元素的复合氧化物，所述复合氧化物包含碱金属元素 A、钨元素 W、助剂元素 M 以及氧元素 O，且所述碱金属元素 A、钨元素 W、助剂元素 M 均与氧元素 O 形成复合物，

所述碱金属元素 A 选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 中的任意一种或多种，

所述助剂元素 M 选自 Si、Zr、Ti、Al、La、Ce、Co 中的任意一种或多种，

所述碱金属元素 A 的原子百分比为 5%-67%；所述钨元素 W 的原子百分比为 1%-60%；助剂元素 M 的原子百分比为 20%-94%；所述复合氧化物中氧元素的含量为满足碱金属元素 A、钨元素 W、M 电荷平衡所需的氧原子数的总和；

所述某元素的原子百分比按照以下公式计算，

$$\text{某元素的原子百分比}=\frac{\text{该元素的总原子数}}{\text{碱金属 A 的总原子数+钨元素 W 的总原子数+助剂元素 M 的总原子数}}\times 100\%;$$

其中，所述钨酸盐纳米团簇由所述碱金属元素 A、钨元素 W 和氧元素 O 所组成，所述钨酸盐纳米团簇的通式为 A_xWO_y，其中，$0<x\leq 2$，y 代表满足通式电荷平衡所需的氧原子的数目；且所述钨酸盐纳米团簇满足团簇富集指数，所述团簇富集指数是指在任意一个包含所述钨酸盐纳米团簇的 $10\times 10nm^2$ 的区域内，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥3 个；优选的，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥5 个，进一步优选≥10 个，进一步优选≥20 个；

优选的，所述团簇富集指数检测方法：将所述复合氧化物在高分辨透射电镜下进行观察，在含有碱金属元素 A、钨元素 W 和氧元素 O 三种元素的钨酸盐纳米团簇的区域内，随机选取 5 个 $10\times 10\ nm^2$ 的区域，统计该区域所含的钨酸盐纳米团簇的个数，取平均值；优选的，所述高分辨透射电镜观察时的放大倍数为 200 万-3000 万倍，优选为 500 万-1000 万倍；优选的，所述钨酸盐纳米团簇的平均粒径≤10.0 nm，优选为≤5.0 nm，进一步优选为≤2.0 nm，更进一步优选为≤1.0 nm；

优选的，所述复合氧化物的比表面积为 0.1-10 g/m^2，进一步优选为 0.5-5g/m^2，进一步优选 1-2g/m^2；

优选的，所述钨酸盐纳米团簇中碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O 三种元素均匀分布，所述均匀分布是指钨酸盐团簇中任意区域均含有碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O；优选的，所述均匀分布的检测方法为：将所述复合氧化物在高分辨透射电镜下观察，采用 X 射线能谱仪（EDS）面扫模式对所述钨酸盐纳米团簇进行成分分析，随机选取 10 个团簇，所述团簇中任意区域均含有碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O；更优选的，所述高分辨透射电镜观察时的放大倍数为 200 万-3000 万倍, 优选为 500 万-1000 万倍；

优选的，所述复合氧化物中碱金属元素 A 的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步

优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为 20%-30%；助剂元素 M 的原子百分比为 22%-92%上，进一步优选为 25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%；

优选的，所述钨酸盐纳米团簇中钨元素以四配位钨酸盐的形式存在，所述四配位是指一个钨原子有且仅有四个氧原子与其结合；更优选的，所述四配位结构的检测方法为：对所述复合氧化物进行 X 射线精细结构谱测试，采集复合物中钨元素的 L_1-edge 和 L_3-edgeX 射线吸收近边结构谱（XANES）和扩展 X 射线吸收谱精细结构（EXAFS），通过定性分析和数据拟合得出钨原子的配位数；

优选的，所述复合氧化物在 800℃下空气中焙烧 6h 之后，钨酸盐纳米团簇的粒径变化值Δ 1≤20%，进一步优选为Δ 1≤10%；计算公式如下：

$$\Delta 1 = \frac{|\text{焙烧后钨酸盐纳米团簇的粒径} - \text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的粒径}|}{\text{焙烧前纳米团簇的平均粒径}} \times 100\%$$

焙烧后钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数变化值Δ 2≤20%；进一步优选为Δ 2≤10%；计算公式如下：

$$\Delta 2 = \frac{|\text{焙烧后钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数} - \text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数}|}{\text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数}} \times 100\%。$$

进一步的，所述碱金属元素 A 至少是 Na，所述助剂元素 M 至少是 Zr 或者 Al，所述含钨和碱金属元素的复合氧化物分别表述为 NaWZr 或 NaWAl，所述钨酸盐纳米团簇由碱金属元素 Na、钨元素 W 和氧元素 O 所组成，所述钨酸盐纳米团簇的通式为 Na_xWO_y，0<x≤2，y 代表满足通式电荷平衡所需的氧原子的数目；

所述复合氧化物中 Na 的原子百分比为 5%-67%；所述钨元素 W 的原子百分比为 1%-60%；助剂元素 M 的原子百分比为 20%-94%；

优选的，所述复合氧化物中 Na 的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为 20%-30%；助剂元素 Zr 或者 Al 的原子百分比为 22%-92%上，进一步优选为 25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%；

优选的，所述复合氧化物中 0<Na:W 的摩尔比≤5，优选的，0.1≤Na:W 的摩尔比≤4，进一步优选为 0.8≤Na:W 的摩尔比≤3.5；进一步优选为 1.0≤Na:W 的摩尔比≤3.0;进一步优选为 1.5≤Na:W 的摩尔比≤2.0；进一步优选为 1.4≤Na:W 的摩尔比≤1.6；

优选的，所述复合氧化物中 W:Zr 的摩尔比≥0.1；优选的，0.2≤W:Zr 的摩尔比≤100；进一步优选为 0.23≤W:Zr 的摩尔比≤10;进一步优选为 0.3≤W:Zr 的摩尔比≤1;进一步优选为 0.4≤W:Zr 的摩尔比≤0.5。

本发明还提供一种含钨和碱金属元素的复合氧化物的制备方法，包含如下步骤：

1）分别制备溶液体系 1 和溶液体系 2，所述溶液体系 1 和溶液体系 2 均为透明溶液，其中所述透明溶液是指溶液中没有显在的悬浊物，且溶液不会分层，当光线透过该溶液时，不会产生丁达尔效应；

2）对溶液体系 2 进行搅拌的情况下，将溶液体系 1 在 2-200 分钟内完全加入到溶液体系 2 中，直至呈现浊液，将所述浊液继续搅拌 1 小时以上，优选 2 小时以上，更优选为 3 小时以上；优选的，所述滴加时间为 2-200 分钟，优选为 10-100 分钟，更优选为 20-60 分钟；优选的，所述的搅拌为快速搅拌，所述快速搅拌的转速为 500-1000 转/分钟，更优选为 750-900 转/分钟；优选的，所述搅拌的时间为 10 分钟-2 小时，更优选的搅拌时间为 30 分钟-1 小时；

3）将步骤 2）所得产物不经处理，直接去除溶剂后，将得到的固体进行干燥，得到干燥的固体产物，具体地所述不经处理是指任何洗涤、离心、过滤步骤；

优选的，去除溶剂的方法为将溶剂烘干，优选的，烘干的方法为将步骤 2）所得产物置于温度为 30-50℃的氛围中烘至溶液挥发；优选的，所述温度为 40℃；

优选的，将固体进行干燥的温度为 60-100℃，更优选为 80-90℃；优选的，所述干燥的时间为 12 小时以上，更优选的时间为 24 小时以上；

4）将步骤 3）得到的固体产物焙烧后制得含钨和碱金属元素的复合氧化物，优选的，所述焙烧的温度为 700-900℃，更优选为 750-850℃，更优选为 800 选；所焙烧的时间为 3-8 小时，优选为 4-6 小时；所述焙烧的升温速率为 2-10 ℃/分钟，更优选为 3-5℃/分钟；

所述溶液体系 1 的制备方法为：将含有该元素的化合物原料的碱金属元素前驱体溶于适量水中，充分搅拌下使其形成透明溶液，即得到溶液体系 1，所述透明溶液 pH 大于 7，更优选为 pH≥10；

所述溶液体系 2 的制备方法选自以下任意一种：a)将钨元素前驱体、助剂元素前驱体和适量水混合并快速搅拌，形成透明溶液，即得到溶液体系 2-1； b)将钨元素前驱体、助剂元素前驱体和适量醇混合并快速搅拌，形成透明溶液，即得到溶液体系 2-2；

其中，溶液体系 1 和溶液体系 2 中加入的碱金属元素前驱体、钨元素前驱体、助剂元素前驱体的配比符合以下公式：

溶液体系 1 和溶液体系 2 中，按下述公式计算某元素的原子百分比，

某元素的原子百分比

$$= \frac{\text{该元素的总原子数}}{\text{碱金属 A 的总原子数} + \text{钨元素 W 的总原子数} + \text{助剂元素 M 的总原子数}} \times 100\%$$

所述碱金属元素 A 的原子百分比为 5%-67%；所述钨元素 W 的原子百分比为 1%-60%；助剂元素 M 的原子百分比为 20%-94%；

优选的，所述复合氧化物中碱金属元素 A 的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为 20%-30%；助剂元素 M 的原子百分比为 22%-92%上，进一步优选为 25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%。

优选的，所述溶液体系 1 中碱金属元素前驱体的浓度为 1-40 wt% , 优选为 10-30 wt%, 更优选为 15-25 wt%; 优选的，所述溶液体系 2-1 和 2-2 中钨元素前驱体的浓度为 1-30 wt%, 优选为 5-25 wt%, 更优选为 10-20 wt%; 优选的，所述溶液体系 2-1 和 2-2 中助剂元素前驱体的浓度为 1-50 wt%, 优选为 10-40 wt%, 更优选为 20-35 wt%；

优选的，所述溶液体系 1 制备方法中的碱金属元素前驱体选自氢氧化锂、氢氧化钠、碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、乙酸镁、氢氧化钙、乙酸钙、氢氧化锶和氢氧化钡任意一种或多种；

优选的，所述溶液体系 2-1 制备方法中的助剂元素前驱体选自硅酸钠、硝酸氧锆、硝酸锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、硝酸钛、硝酸铝、硝酸镧、乙酸镧、氯化镧、硝酸铈、乙酸铈、氯化铈、硝酸钴、乙酸钴中的任意一种或多种；所述钨元素前驱体选自钨酸钠、钨酸铯、乙醇钨、氧化钨铵、氧化钨铵水合物、钨酸锶、钨酸镁、钨酸钡、对五水合钨酸铵、偏钨酸铵水合物、钨酸钙、钨酸钡、钨酸锶的

任意一种或多种；

优选的，溶液体系 2-2 制备方法中的钨元素前驱体选自钨酸钠、氯化钨的任意一种或两种；助剂元素前驱体选自正硅酸四乙酯、硝酸锆、正丁醇锆、硝酸氧锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、钛酸四丁酯、仲丁醇铝、异丙醇铝、硝酸镧、硝酸铝、硝酸铈、硝酸钴中的任意一种或多种；醇溶液选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的任意一种或多种。

进一步的，所述碱金属元素前驱体为钠元素前驱体，所述助剂元素前驱体选自锆元素前驱体或者铝元素前驱体，制得的所述含钨和碱金属元素的复合氧化物为 NaWZr 或 NaWAl，所述钨酸盐纳米团簇由碱金属元素 Na、钨元素 W 和氧元素 O 所组成，所述钨酸盐纳米团簇的通式为 Na_xWO_y，$0<x\leq 2$，y 代表满足通式电荷平衡所需的氧原子的数目；

优选的，所述溶液体系 1 制备方法中的碱金属前驱体选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的任意一种或多种；

优选的，所述溶液体系 2-1 制备方法中的助剂元素前驱体选自硝酸氧锆、硝酸锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、硝酸铝中的任意一种或多种；所述钨元素前驱体选自钨酸钠、钨酸铯、乙醇钨、氧化钨铵、氧化钨铵水合物、钨酸锶、钨酸镁、钨酸钡、对五水合钨酸铵、偏钨酸铵水合物、钨酸钙、钨酸钡、钨酸锶的任意一种或多种；

优选的，所述溶液体系 2-2 中的钨元素前驱体选自钨酸钠、氯化钨的任意一种或两种；助剂元素前驱体选自硝酸锆、正丁醇锆、硝酸氧锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、仲丁醇铝、异丙醇铝、硝酸铝中的任意一种或多种；醇溶液选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的任意一种或多种；

优选的，0<Na:W 的摩尔比≤5，优选的，0.1≤Na:W 的摩尔比≤4，进一步优选为 0.8≤Na:W 的摩尔比≤3.5；进一步优选为 1.0≤Na:W 的摩尔比≤3.0;进一步优选为 1.5≤Na:W 的摩尔比≤2.0；进一步优选为 1.4≤Na:W 的摩尔比≤1.6；

优选的，W:Zr 的摩尔比≥0.1；优选的，0.2≤W:Zr 的摩尔比≤100；进一步优选为 0.23≤W:Zr 的摩尔比≤10；进一步优选为 0.3≤W:Zr 的摩尔比≤1；进一步优选为 0.4≤W:Zr 的摩尔比≤0.5

优选的，所述溶液体系 2-2 制备方法中的助剂元素前驱体为正丁醇锆，所述钨元素前驱体为氯化钨；更优选的，所述钨元素和锆元素的摩尔比≥1∶9，优选为≥2∶9，更优选为≥3∶9；更优选的，所述溶液体系 1 为 NaOH 水溶液，NaOH 质量百分数为 1%~60%，优选为 10%~50%，更优选为 15%~40%；

优选的，所述溶液体系 2-2 制备方法中的助剂元素前驱体为异丙醇铝，所述钨元素前驱体为氯化钨，所述钨元素和铝元素的摩尔比≥1∶9，优选为≥2∶9，更优选为≥3∶9；更优选的，所述溶液体系 1 为 NaOH 水溶液，NaOH 质量百分数为 1%~60%，优选为 10%~50%，更优选为 15%~40%；

优选的，所述溶液体系 2-2 制备方法中的助剂元素前驱体为正丁醇锆，所述钨元素前驱体为钨酸钠，所述钨元素和锆元素的摩尔比≥1∶9，优选为≥2∶9，更优选为≥3∶9；更优选的，所述溶液体系 1 为 KOH 质量百分数为 1%~60%，优选为 10%~50%，更优选为 15%~40%；

优选的，所述溶液体系 2-2 制备方法中的助剂元素前驱体为异丙醇铝，所述钨元素前驱体为钨酸钠，所述钨元素和铝元素的摩尔比≥1∶9，优选为≥2∶9，更优选为≥3∶9；更优选的，所述溶液体系 1 为 KOH 质量百分数为 1%~60%，优选为 10%~50%，更优选为 15%~40%。

本发明还提供一种助催化剂，所述的助催化剂包含所述的含钨和碱金属元素的复合氧化物；

优选的，所述的助催化剂不能单独用作催化剂催化甲烷氧化偶联（OCM）反应；优选的，所述的助催化剂不具有显著 OCM 活性；其中优选的，所述不具有显著 OCM 活性的检测方法为：在甲烷和氧气共进气

的床层反应器中，当所述催化剂在气体-时空速度为大于等于 20000 mL/g/h、催化剂床层温度为 800℃及以下、反应压力为 1 个大气压时用作甲烷氧化催化剂，其单程 C2 收率不高于 5%；优选的，所述收率采用气相色谱法定量测得。

本发明还提供一种催化剂组合物，所述的催化剂组合物包含权利所述的复合氧化物和至少一种具有 OCM 活性的催化剂 $OCM_{catalyst}$；

优选的，所述具有 OCM 活性是指能够单独用作催化剂催化 OCM 反应；优选的，所述具有 OCM 活性的含义是：在甲烷和氧气共进气的床层反应器中，当所述催化剂在气体-时空速度为大于等于 20000 mL/g/h、催化剂床层温度为 800℃及以下、反应压力为 1 个大气压时用作甲烷氧化偶联催化剂，其具有大于 5%的 C_2 单程收率；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 具有显著 OCM 活性，其含义：在甲烷和氧气共进气的床层反应器中，当所述催化剂在气体-时空速度为大于等于 20000 mL/g/h、催化剂床层温度为 800℃及以下、反应压力为 1 个大气压时用作甲烷氧化偶联催化剂，其具有大于 15%的 C_2 单程收率；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 0.1-50.0；更优选的，所述的质量比为 0.5～20.0∶1.0；更优选的，所述的质量比为 1.0～10.0∶1.0；更优选的，所述的质量为 2.0～4.0∶1.0；

优选的，所述收率采用气相色谱法定量测得；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 选自钨锰催化剂、稀土金属氧化物、钙钛矿类化合物、碱金属和碱土金属氧化物以及上述催化剂的衍生物中的任意一种或多种；更优选为钨锰催化剂、氧化镧、氧化钐、Li/MgO、Ca/CeO_2；优选的，所述钨锰催化剂为 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物之间的距离≤3 mm；

优选的，所述的催化剂组合物是将所述复合氧化物和 $OCM_{catalyst}$ 通过物理混合的方式复合而成；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为包含第二碱金属元素、钨元素、锰元素、氧元素以及第五组分元素的复合物；更优选的，所述第五组分元素选自 Al、Si、Ti、Zr、C、N 中的任意一种或多种，进一步更优选的，所述第五组分元素选自 Al,、Si、Ti 中的任意一种或多种，更优选的，所述第五组分元素选自 Si；更优选的，所述第二碱金属选自 Li、Na、K 中的任意一种或多种；更优选的，所述第二碱金属选自 Na；

优选的，所述第二碱金属元素占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 0.1~2.0wt.%；更优选的，所述第二碱金属元素占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 0.5~1.5wt.% ；

优选的，所述钨元素占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 0.1~5.0wt.%，优选的，所述钨元素占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 2.0~4.0wt.%；

优选的，所述锰元素的占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 0.1~10.0wt.%，优选的，所述锰元素的占所述 $OCM_{catalyst}$ 的质量百分比为 1.0~4.0wt.%。

优选的，所述的催化剂还包含添加剂；更优选的，所述的添加剂选自散热助剂、传质助剂、成型助剂、增强耐磨剂、分散剂、稳定剂等中的任意一种或多种。

优选的，在相同的反应条件下，所述催化剂组合物催化 OCM 反应的选择性和收率比单独使用 $OCM_{catalyst}$ 均提高 1.2 倍以上；

优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥程收率；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥40%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥45%。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$，所述复合氧化物为 Na、W、Zr 的复合氧化物 NaWZr；优选地，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-0.5:1；更优选为 2:1-1:1；优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥70%且 C_2 单程收率≥35%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥40%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥45%；

优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，所述催化剂组合物 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$-NaWZr 的 C_2 选择性可以提升为 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 1.2 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 La_2O_3，所述复合氧化物为 Na、W、Zr 的复合氧化物 NaWZr，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 La_2O_3 -NaWZr 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，La_2O_3-NaWZr 的 C_2 选择性可以提升为 La_2O_3 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 La_2O_3 的 1.2 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Sm_2O_3，所述复合氧化物为 Na、W、Zr 的复合氧化物 NaWZr，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Sm_2O_3-NaWZr 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Sm_2O3-NaWZr 的 C_2 选择性可以提升为 Sm_2O_3 的 2.0 倍，且其 C_2 单程收率为 Sm_2O_3 的 1.8 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Li/MgO，所述复合氧化物为 Na、W、Zr 的复合氧化物 NaWZr，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Li/MgO-NaWZr 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Li/MgO-NaWZr 的 C_2 选择性可以提升为 Li/MgO 的 2.0 倍，且其 C_2 单程收率为 Li/MgO 的 1.45 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Ca/CeO_2，所述复合氧化物为 Na、W、Zr 的复合氧化物 NaWZr，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Ca/CeO_2-NaWZr 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Ca/CeO_2-NaWZr 的 C_2 选择性可以提升为 Ca/CeO_2 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 Ca/CeO_2 的 1.5 倍；

进一步的，所述催化剂组合物为 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$-NaWAl，其中，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$，所述复合氧化物为 Na、W、Al 的复合氧化物 NaWAl，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$-NaWAl 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥70%且 C_2 单程收率≥35%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥40%；更优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，能够实现 C_2 选择性≥择性应且 C_2 单程收率≥45%；

优选的，所述催化剂组合物在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，$Mn\text{-}Na_2WO_4$ -NaWAl 的 C_2 选择性可以提升为 $Mn\text{-}Na_2WO_4$ 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 1.2 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 La_2O_3，所述复合氧化物为 Na、W、Al 的复合氧化物 NaWAl，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 La_2O_3-NaWAl 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，La_2O_3-NaWAl 的 C_2 选择性可以提升为 La2O3 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 La_2O_3 的 1.2 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Sm_2O_3，所述复合氧化物为 Na、W、Al 的复合氧化物 NaWAl，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Sm_2O_3 -NaWAl 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Sm_2O3-NaWAl 的 C_2 选择性可以提升为 Sm_2O_3 的 1.2 倍，且其 C_2 单程收率为 Sm_2O_3 的 1.5 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Li/MgO，所述复合氧化物为 Na、W、Al 的复合氧化物 NaWAl，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Li/MgO-NaWAl 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Li/MgO-NaWAl 的 C_2 选择性可以提升为 Li/MgO 的 1.7 倍，且其 C_2 单程收率为 Li/MgO 的 1.8 倍。

进一步的，所述 $OCM_{catalyst}$ 为 Ca/CeO_2，所述复合氧化物为 Na、W、Al 的复合氧化物 NaWAl，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述复合氧化物的质量比为 4:1-1:1；更优选为 2:1-1:1；

优选的，所述催化剂组合物 Ca/CeO_2-NaWAl 在甲烷和氧气共进气的 OCM 床层反应器中，Ca/CeO_2 -NaWAl 的 C2 选择性可以提升为 Ca/CeO_2 的 1.3 倍，且其 C_2 单程收率为 Ca/CeO_2 的 1.6 倍。

本发明还提供一种所述的催化剂组合物在化学反应中的用途；优选的，所述的化学反应是自由基转化反应；更优选的，所述的化学反应是甲烷氧化偶联催化反应。所述甲烷氧化偶联催化反应指甲烷在催化剂作用下，碳氢键断裂，脱出的氢与氧作用生成水，同时形成碳碳键制取碳二及以上烃的过程。

进一步的，所述甲烷氧化偶联催化反应以甲烷和氧气为原料气，在床层反应器上进行反应，其产物包括 C_2 烃、碳氧化合物和 C_3 烃；

优选的，所述原料气还包含稀释气；更优选的，所述稀释气选自氮气、氦气、氩气的至少一种；

所述甲烷和氧气的比例为 1.0-20.0，优选为 2.0-6.0，更优选为 2.0-5.0；

优选的，所述原料气的压力为 0.1-20.0MPa，优选为 1.0-8.0MPa，更优选为 2.0-6.0MPa；

优选的，所述反应的温度为 600-900℃，优选为 700-850℃；

优选的，所述反应的空速为 500-50000h^{-1}，优选为 1000-35000h^{-1}。

本发明的效果在于，采取本发明的含钨和碱金属元素的复合氧化物，其团簇富集指数达到必要的密度，则能够使得甲烷氧化偶联（OCM）制乙烷和乙烯中的选择性选择性达到 70%以上，同时收率达到 30%以上。

其中特别提到的是，由于传统钨锰 OCM 催化剂的研究人员都是从提升 OCM 性能的角度来优化催化剂合成，因此本领域技术人员没有动机采用碱性钠盐（Na2CO3、Na2SiO3）或者 NaOH 等 Na 的碱性溶液（pH>7）来制备钨锰催化剂。在此背景下，绝大数钨锰催化剂都是采用 Na2WO4 和锰盐为前驱体通过浸渍法合成的，几乎没有研究人员以 Na 的碱性溶液采用共沉淀法来制备钨锰催化剂。在本发明人的研究中，意外发现利用 NaOH 等 Na 的碱性溶液进行共沉淀法制备的含钨酸钠催化剂中，钨酸钠以纳米团簇的形式存在，且钨酸钠团簇满足团簇富集指数（指在任意一个包含所述钨酸盐纳米团簇的 10×10nm^2 的区域内，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥3 个）。这种含钨酸钠纳米团簇的催化剂本身不具备 OCM 活性（在甲烷和氧气共进气的床层反应器中，当所述催化剂在气体-时空速度为大于等于 20000 mL/g/h、催化剂床层温度为 800℃及以下、反应压力为 1 个大气压时用作甲烷氧化偶联催化剂，其 C2 单程收率不高于 5%），但其可以作为助催化剂来提升传统 OCM 催化剂的 C2 选择性和收率。这促使着本发明人进一步研究不同组成的含钨和碱金属元素的复合氧化物作为助催化剂，进一步完成本发明。本发明的研究明显有别于传统钨锰催化剂的研究，目前未有其它文献报道类似研究。

附图说明

图 1 为 OCM 反应路线图以及相应的吉布斯自由能示意图。

图 2 为甲烷和氧气共进气的床层反应器示意图。

图 3（a）OCM 反应网络图（文献 Beck, B. et al. Catal. Today 2014, 228, 212），（b）动力学模拟得到的 C2 收率与甲基自由基生成速率（Weff/Wtherm）的相关性（文献 Arutyunov, V. et al. J. Mol. Catal. A: Chem.2017, 426, 326）。

图 4 为实施例 1 的结果 NaMnW-NaWZr 体系的实验结果图。

图 5 为 NaWZr 的结构表征图。其中，（a，b）NaWZr 的代表性高角度环形暗场（HAADF）和亮场（BF）STEM 图像。如果没有其他规定，钨锆摩尔比为 3:9。（c）图 1a 中红色圆圈所示区域的 EDS 点光谱。Cu 信号来自 Cu 栅网。（d）NaWZr 中 NaxWOy 团簇的尺寸分布。（e）不同 W-Zr 比的 NaWZr 中 NaxWOy 团簇密度的粗略统计。（f）NaWZr、Na2WO4 和 WO3 的 W L3 边 XANES 光谱。

图 6 为实施例 1 的能量色散光谱（EDS）分析图。

图 7 为实施例 1 的 HAADF-STEM 图。其中，一些 NaxWOy 团簇采用绿色方块标记。

图 8 为实施例 1 的 EDSmapping 图。

图 9 为实施例 1 的拉曼光谱图（与市售 ZrO2 进行对比）。其中，约 925cm−1 处的特征拉曼谱带可归属于 W−O−Zr 键。

图 10 为实施例 1 的 Zr K-edge XANES 谱图。与 ZrO2 相比，NaWZr 的 Zr K-edge 明显蓝移，表明 Zr 通过 Zr-O-W 键向 W 转移电荷。

图 11 为 W:Zr 摩尔比为 1:9 的 NaWZr 的代表性 BF 和 HAADFSTEM 图。其中，一些原子分散和聚合的 W 物种用红色圆圈标记；NaxWOy 簇用绿色正方形标记。

图 12 为 W:Zr 摩尔比为 2:9 的 NaWZr 的代表性 HAADFSTEM 图。其中，一些原子分散和聚合的 W 物种用红色圆圈标记。NaxWOy 簇用绿色正方形标记。

图 13 为 W:Zr 摩尔比为 4:9 的 NaWZr 的代表性 BF 和 HAADFSTEM 图。其中，一些 NaxWOy 团簇用绿色方块标记。

图 14 为 W:Zr 摩尔比为 5:9 的 NaWZr 的代表性 BF 和 HAADFSTEM 图。其中，一些 NaxWOy 团簇用绿色方块标记。

图 15 为 W:Zr 摩尔比为 0.5:9 的 NaWZr 的典型亮场（BF）和高角度环形暗场 HAADF-STEM 图。其中，一些原子分散的物种以红色圆圈为标志。

图 16 为 NaWAl 催化剂的典型高角度环形暗场（HAADF）STEM 图。

图 17 为 Na_2WO_4 以大颗粒形式存在的 STEM 谱图。

图 18 为 OCMcatalyst 与所述复合氧化物之间的距离对 OCM 催化性能的影响示意图。

OCMcatalyst 与所述复合氧化物之间的距离对 OCM 催化性能的影响。从图 18 可以看出，OCMcatalyst 与所述复合氧化物之间的距离≤3 mm 才表现出比 OCMcatalyst 更优的效果，具体越小，效果越好。

具体实施方式

下面通过具体实施方式的描述以便好的理解本发明，但不构成对本发明的限制。

其中下述实施例中采用相关方法描述如下：

1、$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂可以来自商购，也可以参照文献（《分子催化》 1992，6，427-433）利用湿

法浸渍法来合成。具体合成步骤如下：通常，将硝酸锰（II）水溶液（50 wt.%）和水合钨酸钠溶解到适量的去离子水中。在持续搅拌下，将表面积为 200 m^2/g 的市售 SiO_2 载体添加到上述溶液中，然后在 105℃下干燥过夜。硝酸锰和钨酸钠的配比满足锰（Mn）元素占 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂的质量百分比为 2 wt.%，钨酸钠（Na_2WO_4）占 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂的质量百分比为 5 wt%。之后，将干燥固体在 800 ℃下煅烧 4 小时，以获得最终催化剂。

2、以下实施例中，样品的组成采用日本岛津公司的 XRF-1800 X 射线荧光光谱仪进行测定；样品的比表面积采用 N_2 吸脱附方法进行测定，所用仪器为美国 MICROMERITICS 公司 ASAP2020 全自动物化吸附仪，所测比表面积指的是 BET 比表面积；在加速电压为 200 kV 的球差校正 Titan Chemi-STEM 透射电镜上获得了高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图像和元素能量分布面扫描分析图谱（EDS Mapping）。在 Horiba-Jobin-Yvon 上用可见光激光激发（532nm）在室温下测量了催化剂的拉曼光谱。在美国布鲁克海文国家实验室国家同步辐射光源 II 的 7-BM 光束线上测量了样品 W L_3 边缘的 X 射线吸收精细结构（XAFS）光谱。

3、OCM 试验在内径为 8mm 的石英固定床反应器管中在 1 个大气压力下进行。催化剂床放置在炉恒温区的石英棉塞上。将外径为 6 mm 的热电偶插入石英反应器，以监测床层温度并进一步减小自由空间体积。CH_4、O_2 和 N_2 以 3:1:2.7 的比例通过质量流量控制器加入反应器。总流速为 67mL/min.产品通过配备 FID 检测器和 TCD 检测器的在线气相色谱进行分析。分子筛 5A 柱和 Porapak N 柱与 TCD 耦合以分离 CO_2、CH_4、O_2 和 N_2，而三氧化铝毛细管柱与 FID 耦合以分离 CO_2 和碳氢化合物产物（CH_4、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_6 和 C_3H_8）。CH_4、C_2H_4 和 C_2H_6 被用作 FID 和 TCD 之间的参考桥梁。单独测试 $OCM_{catalyst}$ (如 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$、La_2O_3 等)时，催化剂用量为 200 mg，单独测试助催化剂（如 NaWZr）时，催化剂用量为 100 mg，测试 $OCM_{catalyst}$ 与助催化剂形成的催化剂组合物时，如果未另行规定，$OCM_{catalyst}$ 的用量为 200 mg ，助催化剂的用量为 100 mg。

根据入口和出口气体的碳原子总数计算 CH_4 转化率和产物选择性。使用 N_2 作为内标，对出口气体进行气体膨胀校正。

$$CH_4\ Conv. = \left(1 - \frac{nCH_{4_{outlet}}}{nCH_{4_{outlet}} + \sum x \times n[products]_{outlet}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中 x 是产物中的碳原子数。

根据出口产物（即 C_2H_4、C_2H_6、CO、CO_2、C_3H_6 和 C_3H_8）的碳原子计算产物选择性。C_2 产品包括 C_2H_4 和 C_2H^6。

$$C_2\ Sel. = \frac{2 \times nC_2H_4 + 2 \times nC_2H_6}{2 \times nC_2H_4 + 2 \times nC_2H_6 + 1 \times nCO + 1 \times nCO_2 + 3 \times nC_3H_6 + 3 \times nC_3H_8} \times 100\% \quad (3)$$

$$CO\ Sel. = \frac{1 \times nCO}{2 \times nC_2H_4 + 2 \times nC_2H_6 + 1 \times nCO + 1 \times nCO_2 + 3 \times nC_3H_6 + 3 \times nC_3H_8} \times 100\% \quad (4)$$

$$CO_2\ Sel. = \frac{1 \times nCO_2}{2 \times nC_2H_4 + 2 \times nC_2H_6 + 1 \times nCO + 1 \times nCO_2 + 3 \times nC_3H_6 + 3 \times nC_3H_8} \times 100\% \quad (5)$$

$$C_2\ Yield = CH_4\ Conv. \times C_2\ Sel. \times 100\% \quad (6)$$

根据以下公式计算碳平衡：

$$Carbon\ balence = \frac{nCH_{4_{outlet}} + \sum x \times n[products]_{outlet}}{nCH_{4_{inlet}}} \times 100\% \quad (7)$$

其中，x 是产物中的碳原子数。一般来说，碳平衡高于 95%。

实施例 1：

称取一定量 NaOH 溶解于水中，得到质量浓度为 23wt%的澄清 NaOH 水溶液 1；称取 3.453g 的正丁醇锆（80wt.%）和 1.188g 的六氯化钨加入到 30 mL 乙醇，充分搅拌溶解，得到澄清溶液 2；在快速搅拌下（搅拌速度为 800 转/分钟）将 2mL NaOH 水溶液 1 于 10 分钟内加入到溶液 2 中并持续搅拌 3 小时得到浊液，将所得的浊液在 40℃下烘干溶剂后置于 80℃烘箱内干燥 12 小时，随后将所得固体在 800℃空气条件下焙烧 5 小时，即得到助催化剂。该助催化剂中 W 原子和锆原子的原子比为 3:9。

该助催化剂的高分辨透射电镜图片如图 5 中 a 和 5 中 b 所示，从图中可以明显看到该催化剂富含纳米团簇。分别对图中白色团簇和深色的非团簇区域进行元素点扫分析（图 5 中 c 和图 6），发现白色团簇为富含 Na、W 和 O 元素的 NaxWOy 团簇，而非团簇区域主要是助剂元素 Zr 形成的氧化物 ZrO_2。通过统计图 5 中 a 和图 7 中纳米团簇的尺寸，发现该助催化剂中 Na_xWO_y 纳米团簇的平均粒径为 0.8 nm（如图 5 中 d 所示）。更进一步统计 10*10 nm^2 区域内 Na_xWO_y 纳米团簇的个数，发现其个数为 21 个（图 5 中 e）。

该助催化剂的 EDS Mapping 如图 8 所示，从图中可以看出 Na，W，Zr 元素均匀分布分布在催化剂中。

该助催化剂的 WL_3-edge XANES 如图 5 中 f 所示，该助催化剂的 WL_3-edge XANES 谱图与市售 Na_2WO_4 晶体的 WL_3-edge XANES 谱图非常类似，而与 WO_3 的 WL_3-edge XANES 谱图截然不同，表明该助催化剂中的 W 主要以四配位的形式存在。

该助催化剂的 Raman 如图 9 所示，与纯的 ZrO_2 相比，该助催化剂的 Raman 谱图中可以在 925cm^{-1} 处观察到一个新的特征峰，该峰可以归属于 W-O-Zr 的特征信号。此外，该助催化剂的 Zr K-edge XANES 谱图如图 10 所示，与 ZrO_2 相比，NaWZr 的 Zr K-edge 明显蓝移，表明 Zr 通过 Zr-O-W 键向 W 转移电荷。Zr-O-W 键的存在以及 Zr 与 W 之间的强相互作用是实现 Na_xWO_y 纳米团簇富集指数的关键，它一方面可以稳定 Na_xWO_y 纳米团簇，让其能以纳米团簇的形式存在；另一方面也避免了相邻 Na_xWO_y 纳米团簇的烧结团聚，从而可以在 10*10nm^2 的区域内存在多个 Na_xWO_y 纳米团簇。

实施例 2-17 参照实施例 1 所述的方法进行合成，合成过程中与实施例 1 的参数略有不同，具体合成参数和结构参数见表 1（表 1-1-表 1-4）.

实施例 2 与实施例 1 的区别在于实施例 2 所用助剂元素为 Al。该助催化剂的高分辨透射电镜图片如图 16 所示，从图中可以明显看到该助催化剂富含纳米团簇。通过统计图中纳米团簇的尺寸，发现该助催化剂中 Na_xWO_y 纳米团簇的平均粒径为 0.9 nm。更进一步统计 10*10 nm^2 区域内 Na_xWO_y 纳米团簇的个数，发现其个数为 21 个。

通过分析实施例 1-7 的结构参数（表 1）可以得出结论，当碱金属元素为 Na、K、Li，助剂元素为 Zr 或者 Al 时，均可以得到含钨和碱金属元素的复合氧化物，这些复合氧化物中 Na_xWO_y 纳米团簇的平均粒径为 0.8-0.9 nm，10*10 nm^2 区域内 Na_xWO_y 纳米团簇的个数~21 个。

通过分析实施例 1 和实施例 8，可以得知钨源为氯化物或钨酸钠均可得到含钨和碱金属元素的复合氧化物，这些复合氧化物中 Na_xWO_y 纳米团簇的平均粒径为 0.8-0.9 nm，10*10 nm^2 区域内 Na_xWO_y 纳米团簇的个数~21 个。

通过分析实施例 1 和实施例 13，可以得知体系 2 的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇均可得到含钨和碱金属元素的复合氧化物，这些复合氧化物中 Na_xWO_y 纳米团簇的平均粒径为 0.8-0.9 nm，10*10 nm^2 区域内 Na_xWO_y 纳米团簇的个数~21 个。

实施例 9-13 STEM 图片分别对应图 11-15。实施例 9-13 与实施例 1 的区别在于体系中 W:Zr 的摩尔比不

同，从图 11-15 可以看出，当 W:Zr 的摩尔比为 1:9. 2:9, 3:9, 4:9,5:9 和 0.5:9 时，均可以得到含钨和碱金属元素的复合氧化物。但 W:Zr 摩尔比会影响到 Na_xWO_y 纳米团簇的富集指数。将实施例 1 以及 9-13 中 $10*10nm^2$ 区域内钨酸盐纳米团簇的个数与其 W:Zr 摩尔比作图，如图 5e 所示。实施例 13（W:Zr=0.5:9）的 STEM 图片如图 15 所示，从图中可以看出当 W:Zr 的摩尔比为 0.5:9 时，复合氧化物中的 Na_xWO_y 不能形成纳米团簇，这表明钨酸盐纳米团簇的合成需要满足 W 元素百分比含量的要求，W 含量太低得不到纳米团簇。随着 W:Zr 摩尔比的增加，Na_xWO_y 纳米团簇的个数逐渐增加，最后达到饱和。

实施例 17-36 是将 $OCM_{catalyst}$、助催化剂以及催化剂组合物进行催化测试。

所有反应条件、参数以及产物参数如表 2（表 2-1-表 2-3）所示，反应步骤如下总述：按照 Q/P 质量比为 2/1 取 0.3g 催化剂装入内径 4mm 的石英反应器中，将特定比例的 CH_4. N_2. O_2 的混合气体连续通过催化剂床层，反应气空速(GHSV)为 13400 小时$^{-1}$ 克$^{-1}$，反应在常压下进行，由气相色谱进行在线检测反应产物（图 2）。催化反应结果如表 2 所示。

实施例 17 是由实施例 1 所述的制备方法合成的助催化剂与经典的 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂按照上述条件进行测试后的催化结果，可以看出该催化剂组合物表现出极高的 C2 选择性和收率。

通过分析实施例 18-23 的催化性能（表 2）可以得出结论，当碱金属元素为 Na、K、Li，助剂元素为 Zr 或者 Al 时所制备的助催化剂在与经典的 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂混合后均表现出了与实施例 17 相近的催化性能。

通过分析实施例 17 和 24 的催化性能（表 2）可以得出结论，钨源为钨酸钠均得到含钨和碱金属元素的复合氧化物在与经典 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂混合后的催化性能虽不及钨源为氯化钨的催化性能，但其对经典 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂的提升仍是十分显著的。

通过分析实施例 17 和 25-28 的催化性能（表 2）可以得出结论当 W:Zr 的摩尔比为 1:9. 2:9, 3:9, 4:9 和 5:9 时合成的助催化剂在与经典 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂混合后性能提升均十分明显，且表现出了“火山型”的性能趋势。

通过分析实施例 29 的催化性能（表 2）可以得出结论当 W:Zr 的摩尔比 0.5:9 时合成的助催化剂在与经典 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂混合后性能受到抑制，是由于其 W 含量太低得不到纳米团簇所以表现出了较低的性能。

通过分析实施例 17 和 30-32 的催化性能（表 2）可以得出结论当使用不同醇溶液所制备的助催化剂在与经典 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 催化剂混合后性能提升均十分明显。

通过分析实施例 33-36 的催化性能（表 2）可以得出结论当使用不同的经典 OCM 催化剂与由实施例 1 所述的制备方法合成的助催化剂混合后均表现出了不同的性能提升。

表 1-1

参数	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
碱金属 A 种类	Na	Na	K	K	Na，K	Li	Na	Na
A 的前驱体	NaOH	NaOH	KOH	KOH	NaOH，KOH	LiOH	NaOH	NaOH
A 的原子%	40	40	40	40	40	35	40	40
助剂元素 M 种类	Zr	Al	Zr	Al	Zr	Zr	Zr，Al	Zr

M 的前驱体	正丁醇锆	异丙醇铝	正丁醇锆	异丙醇铝	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆，异丙醇铝	正丁醇锆
M 的原子%	45	45	45	45	45	48.8	45	45
钨元素前驱体	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	钨酸钠
钨的原子%	15	15	15	15	15	16.2	15	15
A/钨摩尔比	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.2	2.7	2.7
钨/M 摩尔比	3∶9	3∶9	3∶9	3∶9	3∶9	3∶9	3∶9	3∶9
体系 2 中醇溶液种类	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇
滴加时间（min）	10	10	10	10	10	10	10	10
NaxWOy 纳米团簇的浓度（数量/100 nm^2）	21	21	21	21	21	21	21	21
NaxWOy 纳米团簇的粒径（nm）	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
比表面积(m^2/g)	0.7	0.8	0.7	0.8	1.0	0.9	0.7	0.5

表 1-2

参数	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
碱金属 A 种类	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na
A 的前驱体	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
A 的原子%	50	45	35	30	53.5	40	40	40
助剂元素 M 种类	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr
M 的前驱体	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆
M 的原子%	45	45	45	45	45	45	45	45
钨元素前驱体	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨
钨的原子%	5	10	20	25	2.5	15	15	15
A/钨摩尔比	10	4.5	1.8	1.2	2.7	2.7	2.7	2.7
钨/M 摩尔比	1∶9	2∶9	4∶9	5∶9	0.5∶9	3∶9	3∶9	3∶9
体系 2 中醇溶液种类	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	甲醇	丙醇	丁醇
滴加时间（min）	10	10	10	10	10	10	10	10
NaxWOy 纳米团簇的浓度（数量/100 nm^2）	~3	~11	~22	~22	~21	~21	~21	~21
NaxWOy 纳米团簇的粒径（nm）	0.7	0.8	1.1	1.1	0.5	0.9	0.8	0.8

比表面积(m^2/g)	0.6	0.9	1.3	1.5	0.9	0.8	1.0	1.2

表 1-3

参数	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
碱金属 A 种类	Mg	Ca	Ba	Sr	Na	Na	Na
A 的前驱体	Mg(OH)2	Ca(OH)2	Ba(OH)2	Sr(OH)2	NaOH	NaHCO3	NaOH，NaNO3
A 的原子%	10	65	18	2	53.5	40	40
助剂元素 M 种类	Si	Ti	La，Ce	Zr，Co	Zr	Zr	Zr
M 的前驱体	正硅酸四乙酯	钛酸四丁酯	硝酸镧，硝酸铈	硝酸氧锆，乙酸钴	正丁醇锆	正丁醇锆	正丁醇锆
M 的原子%	81	26.2	27	90	45	45	45
钨元素前驱体	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	六氯化钨	钨酸锶，钨酸钙	六氯化钨	氧化钨铵、氧化钨铵水合物
钨的原子%	9	8.8	55	8	2.5	15	15
A/钨摩尔比	1.1	7.4	0.3	0.25	2.7	2.7	2.7
钨/M 摩尔比	1∶9	3∶9	2∶1	1∶11	0.5∶9	3∶9	3∶9
体系 2 中醇溶液种类	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	甲醇，丙醇	乙醇，丙醇
滴加时间（min）	10	10	10	10	10	10	10
NaxWOy 纳米团簇的浓度（数量/100 nm^2）	~3	~12	~3	~5	~3	~18	~11
NaxWOy 纳米团簇的粒径（nm）	0.7	0.8	1.1	0.8	1.4	1.2	1.1
比表面积(m^2/g)	0.9	0.8	1.0	1.2	1.1	0.5	0.9

表 1-4

参数	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
碱金属 A 种类	K	Li，Ca	Ba	Na，Sr	Na	Sr，Ba
A 的前驱体	KHCO3	LiOH,Ca(OH)2	Ba(OH)2	Na2CO3，Sr(OH)2	NaOH	Sr(OH)2，Ba(OH)2
A 的原子%	27	40	2	15	20	40
助剂元素 M 种类	Zr，La	Ce	La，Zr	Zr，Co	Zr	Zr
M 的前驱体	氧氯化锆，氯化镧	乙酸铈、氯化铈	硝酸镧，硝酸氧锆	硝酸氧锆，乙酸钴	正丁醇锆	柠檬酸锆
M 的原子%	22	30	92	70	60	45
钨元素前驱体	六氯化钨	偏钨酸铵水合物	六氯化钨	六氯化钨	钨酸锶，钨酸钙	五水合钨酸铵
钨的原子%	50	30	6	15	20	15
A/钨摩尔比	1.2	1.3	0.3	1	1	2.7
钨/M 摩尔比	1∶2.3	1∶1	1∶15	1∶4.6	3∶9	3∶9
体系 2 中醇溶液种类	丙醇	乙醇	乙醇	乙醇	甲醇，乙醇，丙醇	甲醇，丁醇
滴加时间（min）	10	10	10	10	10	10
NaxWOy 纳米团簇的浓度（数量/100 nm^2）	~11	~17	~1	~5	~15	~18
NaxWOy 纳米团簇的粒径（nm）	1.4	1.2	1.0	0.8	1.4	1.2
比表面积(m^2/g)	1.5	0.9	1.7	1.2	1.1	0.5

表 2-1

参数	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
催化剂来源(P)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
传统 OCM	Mn/	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左

催化剂(Q)	Na_2WO_4 /SiO_2									
气体组成 ($CH_4/O_2/N_2$)	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7
反应温度 (^OC)	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
单组份 Q 选择性(%)	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4	48.4
单组份 Q 收率(%)	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
单组份 P 收率(%)	0.5	0.8	0.5	0.5	0.9	0.6	1.0	0.8	0.3	0.5
复合催化剂选择性(%)	73.9	70.1	67.2	65.2	75.4	63.7	77.2	65.8	77.2	72.4
复合催化剂收率(%)	30.9	30.5	28.5	27.7	31.2	27.5	29.4	23.9	25.3	26.5

表 2-2

参数	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
催化剂来源(P)	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1
传统 OCM 催化剂(Q)	同左	同左	同左	Mn/Na_2WO_4 /SiO_2	同左	同左	La2O3	Sm2O3	Li/MgO	Ca/CeO2
气体组成 ($CH_4/O_2/N_2$)	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7
反应温度 (^OC)	750	750	800	750	750	750	800	800	800	800
单组份 Q 选择性(%)	48.4	48.4	60.1	48.4	48.4	48.4	47.2	33.6	45.1	52.6
单组份 Q 收率(%)	8.1	8.1	23.3	8.1	8.1	8.1	16.3	9.0	11.3	8.2
单组份 P 收	0.6	0.7	1.1	1.1	0.8	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5

率(%)										
复合催化剂选择性(%)	74.2	65.9	80.1	68.9	70.1	67.7	56.1	60.0	56.5	64.7
复合催化剂收率(%)	29.7	27.8	20.5	24.8	28.5	28.8	20.4	16.1	16.0	12.2

表 2-3

参数	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33
催化剂来源(P)	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
传统 OCM 催化剂(Q)	$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$	同左	同左	同左	同左	同左	同左
气体组成 ($CH_4/O_2/N_2$)	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7	3/1/2.7

对比例 1：

对比例 1 为 WO_3/ZrO_2.其制备方法与实施例 1 一致，唯一的区别是对比例 1 的合成过程中不加入碱金属 Na。透射电镜结果表明该催化剂中的纳米团簇为氧化钨而不是钨酸钠.

将对比例 1 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 1 的催化剂组合物的 C2 选择性为 46.8%, C2 收率为 7.6%。

从上述结果可以看出，对比例 1 不仅不能提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率反而起抑制作用，这表明真正起助催化剂作用的组分不是氧化钨纳米团簇，而是钨酸盐纳米团簇。在助催化剂的合成中，碱金属元素必不可少。

对比例 2：

采用与实施例 1 相同的制备方法来合成催化剂，其唯一的区别在于合成对比例 2 时不加入助剂元素 M。在这种情况下，体系 1 加入体系 2 之后，依然为澄清溶液，无法制得相应的固体催化剂。从这一结果可以看出，助剂元素对于合成钨酸盐纳米团簇至关重要。

对比例 3：

采用与实施例 1 相同的制备方法来合成催化剂，其唯一的区别在于合成对比例 3 时不加入钨元素。在这种情况下所得的对比例 3 不含 NaxWOy 纳米团簇。

将对比例 3 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 3 的催化剂组合物的 C2 选择性为 45.4%, C2 收率为 6.8%。从上述结果可以看出，对比例 3 不仅不能提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$

的选择性与收率反而起抑制作用，这表明钨元素是助催化剂中不可缺少的活性组分。

对比例 4：

采用与实施例 1 相同的制备方法来合成催化剂，其唯一的区别在于合成对比例 4 时将氯化物换成氯化钼，即将实施例 1 中的 W 元素换成 Mo 元素。

将对比例 4 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 4 的催化剂组合物的 C2 选择性为 48.2%, C2 收率为 8.0%。从上述结果可以看出，对比例 4 没有提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率，这表明钨元素是助催化剂中不可缺少的活性组分。

对比例5：

采用与实施例 1 相同的制备方法合成催化剂，唯一的区别在于合成对比例 5 时体系 1 在 1min 内就全部加入到了体系 2 中。

对比例 5 的高分辨电镜图片如图 17 所示，从图中可以看出，对比例 5 中的钨酸钠主要以钨酸钠大颗粒（> 10 nm）而不是纳米团簇的形式存在，这表明体系 1 加入体系 2 中的滴加速度对于催化剂的结构具有重要影响。体系 1 缓慢加入（加入时间≥ 2 分钟）体系 2 可以使钨元素前驱体和助剂元素前驱体在碱金属作用下缓慢水解交联，从而有助于钨酸盐纳米团簇的形成。太快的加入将使得助剂元素前驱体迅速水解，从而无法让钨酸盐均匀分散在所形成的助剂元素的氧化物种。

将对比例 5 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 5 的催化剂组合物的 C2 选择性为 47.5%, C2 收率为 7.6%。从上述结果可以看出，对比例 5 没有提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率，这表明钨酸盐纳米团簇才是助催化剂的活性结构，体系 1 的滴加速度会影响助催化剂种的钨酸盐结构进而影响其反应性能。

对比例6：

采用与实施例 1 相同的制备方法合成催化剂，唯一的区别在于合成对比例 6 时体系 2 所用的溶剂为丙酮。

将对比例 6 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 6 的催化剂组合物的 C2 选择性为 40.3%, C2 收率为 6.3%。从上述结果可以看出，对比例 6 没有提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率，这表明助催化剂合成种必须使用合适的溶剂。

对比例7：

采用与实施例 1 相同的制备方法合成催化剂，唯一的区别在于在合成对比例 7 时，第 3）步采用的是离心洗涤的方法而不是不经处理，直接烘干去除溶剂（即 40℃下烘干溶剂后置于 80℃烘箱内干燥 12 小时）。XRF 测得对比例 7 中的钨元素 wt%小于 0.1%。这表明离心洗涤步骤会使催化剂中的钨元素流失。

将对比例 7 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 7 的催化剂组合物的 C2 选择性为 44.2%, C2 收率为 6.9%。从上述结果可以看出，对比例 7 没有提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率。

上述结果表明，合成方法中步骤 3）所述不经处理，直接烘干去除溶剂是非常重要的技术特征。

对比例8：

采用与实施例 1 相同的制备方法合成催化剂，唯一的区别在于在合成对比例 8 时，体系 1 所用的碱金属元素前驱体为硝酸钠，而不是 NaOH。在这种情况下，体系 1 的 pH 为中性。

将对比例 8 与 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 按照实施例 17 所示的方式进行测试，其结果如下：

$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的 C2 选择性为 48.4%, C2 收率为 8.1%，而 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 与对比例 8 的催化剂组合物的 C2 选择性为 39.5%, C2 收率为 5.9%。从上述结果可以看出，对比例 8 不能提高 $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ 的选择性与收率，这表明合成方法中体系 1 中碱金属前驱体的选取以及体系 pH 是非常重要的技术参数。

1、一种含钨和碱金属元素的复合氧化物，其特征在于：所述复合氧化物包含碱金属或碱土金属元素 A、钨元素 W、助剂元素 M 以及氧元素 O，元素 A、钨元素 W 和助剂元素 M 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比分别为 5%~67%, 1%~60%和 20%~94%，

所述碱金属或碱土元素 A 选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 中的任意一种或多种，优选含有 Na；

所述助剂元素 M 选自 Si、Zr、Ti、Al、La、Ce、Co 中的任意一种或多种，优选含有 Zr 和/或 Al；

；所述钨酸盐纳米团簇满足团簇富集指数，所述团簇富集指数是指在任意一个包含所述钨酸盐纳米团簇的 10×10nm^2 的区域内，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥3 个；优选的，所述钨酸盐纳米团簇的个数≥5 个，进一步优选≥10 个，进一步优选≥20 个；

优选的，所述团簇富集指数检测方法：将所述复合氧化物在高分辨透射电镜下进行观察，在含有碱金属元素 A、钨元素 W 和氧元素 O 三种元素的钨酸盐纳米团簇的区域内，随机选取 5 个 10×10 nm^2 的区域，统计该区域所含的钨酸盐纳米团簇的个数，取平均值；优选的，所述高分辨透射电镜观察时的放大倍数为 200 万-3000 万倍，优选为 500 万-1000 万倍；

优选的，所述钨酸盐纳米团簇的平均粒径≤10.0 nm，优选为≤5.0 nm，进一步优选为≤2.0 nm，更进一步优选为≤1.0 nm；

优选的，所述复合氧化物的比表面积为 0.1-10 g/m^2，进一步优选为 0.5-5g/m^2，进一步优选 1-2g/m^2；

优选的，所述钨酸盐纳米团簇中碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O 三种元素均匀分布，所述均匀分布是指钨酸盐团簇中任意区域均含有碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O；优选的，所述均匀分布的检测方法为：将所述复合氧化物在高分辨透射电镜下观察，采用 X 射线能谱仪（EDS）面扫模式对所述钨酸盐纳米团簇进行成分分析，随机选取 10 个团簇，所述团簇中任意区域均含有碱金属元素 A、钨元素 W、氧元素 O；更优选的，所述高分辨透射电镜观察时的放大倍数为 200 万-3000 万倍, 优选为 500 万-1000 万倍；

优选的，所述复合氧化物中碱金属元素 A 的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为20%-30%；助剂元素M的原子百分比为22%-92%上，进一步优选为25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%；

优选的，所述钨酸盐纳米团簇中钨元素以四配位钨酸盐的形式存在，所述四配位是指一个钨原子有且仅有四个氧原子与其结合；更优选的，所述四配位结构的检测方法为：对所述复合氧化物进行 X 射线精细结构谱测试，采集复合物中钨元素的 L_1-edge 和 L_3-edgeX 射线吸收近边结构谱（XANES）和扩展 X 射线吸收谱精细结构（EXAFS），通过定性分析和数据拟合得出钨原子的配位数；

优选的，所述复合氧化物在 800℃下空气中焙烧 6h 之后，钨酸盐纳米团簇的粒径变化值Δ 1≤20%，进一步优选为Δ 1≤10%；计算公式如下：

$$\Delta 1 = \frac{|\text{焙烧后钨酸盐纳米团簇的粒径} - \text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的粒径}|}{\text{焙烧前纳米团簇的平均粒径}} \times 100\%$$

焙烧后钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数变化值Δ 2≤20%；进一步优选为Δ 2≤10%；计算公式如下：

$$\Delta 2 = \frac{|\text{焙烧后钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数} - \text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数}|}{\text{焙烧前钨酸盐纳米团簇的团簇富集指数}} \times 100\%。$$

2、根据权利要求 1 所述的复合氧化物，其特征在于：所述碱金属元素 A 至少是 Na，所述助剂元素 M 至少是 Zr 或者 Al，所述含有钨酸盐纳米团簇的复合氧化物分别表述为 NaWZr 或 NaWAl，所述钨酸盐纳米团簇由碱金属元素 Na、钨元素 W 和氧元素 O 所组成，所述钨酸盐纳米团簇的通式为 Na_xWO_y，0<x≤2，y 代表满足通式电荷平衡所需的氧原子的数目；

所述复合氧化物中Na的原子百分比为5%-67%；所述钨元素W的原子百分比为1%-60%；助剂元素M的原子百分比为20%-94%。

3、根据权利要求 1 所述的复合氧化物，其特征在于：所述复合氧化物中 A 元素占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 10%-65%，进一步优选为 15%-50%；进一步优选为原子 10%-60%，进一步优选为 20%-50%，进一步优选为 30%-40%；所述钨元素 W 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 2%-55%，进一步优选为 5%-50%，进一步优选为 10%-40%，进一步优选为 20%-30%；助剂元素 M 占复合氧化物中所有金属元素的原子百分比为 22%-92%上，进一步优选为 25%-90%，优选为 30%-80%，进一步优选为 40%-70%，进一步优选为 50%-60%；

优选的，所述复合氧化物中 0<Na:W 的摩尔比≤5，优选的，0.1≤Na:W 的摩尔比≤4，进一步优选为 0.8≤Na:W 的摩尔比≤3.5；进一步优选为 1.0≤Na:W 的摩尔比≤3.0;进一步优选为 1.5≤Na:W 的摩尔比≤2.0；进一步优选为 1.4≤Na:W 的摩尔比≤1.6；

优选的，所述复合氧化物中 W:Zr 的摩尔比≥0.1；优选的，0.2≤W:Zr 的摩尔比≤100；进一步优选为 0.23≤W:Zr 的摩尔比≤10；进一步优选为 0.3≤W:Zr 的摩尔比≤1；进一步优选为 0.4≤W:Zr 的摩尔比≤0.5。

4、权利要求 1-3 任意一项所述含有钨酸盐纳米团簇的复合氧化物的制备方法，其特征在于，包含如下步骤：

（1）制备溶液体系 1：将碱金属和/或碱土金属元素的前驱体溶于水中；

（2）制备溶液体系 2：a)将钨元素前驱体、助剂元素前驱体、适量水和/或醇混合并快速搅拌，形成溶液；

（3）反应：将溶液体系 1 加入到溶液体系 2 中，反应结束后去除溶剂，将得到的固体

产物进行干燥；

（4）焙烧：将步骤 3）得到的固体产物焙烧，制得含有钨酸盐纳米团簇的复合氧化物。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，1）分别制备溶液体系 1 和溶液体系 2，所述溶液体系 1 和溶液体系 2 均为透明溶液，其中所述透明溶液是指溶液中没有显在的悬浊物，且溶液不会分层，当光线透过该溶液时，不会产生丁达尔效应；

2）对溶液体系 2 进行搅拌的情况下，将溶液体系 1 在 2-200 分钟内完全加入到溶液体系 2 中，直至呈现浊液，将所述浊液继续搅拌 1 小时以上，优选 2 小时以上，更优选为 3 小时以上；优选的，所述滴加时间为 2-200 分钟，优选为 10-100 分钟，更优选为 20-60 分钟；优选的，所述的搅拌为快速搅拌，所述快速搅拌的转速为 500-1000 转/分钟，更优选为 750-900 转/分钟；优选的，所述搅拌的时间为 10 分钟-2 小时，更优选的搅拌时间为 30 分钟-1 小时；

6、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤（3）反应结束后不经处理，直接去除溶剂，将得到的固体进行干燥，所述不经处理是指任何洗涤、离心、过滤步骤；

优选的，去除溶剂的方法为将溶剂烘干，更具体地，烘干的方法为将步骤 2）所得产物置于温度为 30-50℃的氛围中烘至溶液挥发；优选的，所述温度为 40℃；

优选的，将固体进行干燥的温度为 60-100℃，更优选为 80-90℃；优选的，所述干燥的时间为 12 小时以上，更优选的时间为 24 小时以上。

7、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述焙烧的温度为 700-900℃，更优选为 750-850℃，更优选为 800 选；所焙烧的时间为 3-8 小时，优选为 4-6 小时；所述焙烧的升温速率为 2-10 ℃/分钟，更优选为 3-5℃/分钟。

8、根据权利要求 4 所述的制备方法，所述溶液体系 1 中的碱金属和/或碱土金属元素前驱体选自氢氧化锂、氢氧化钠、碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、乙酸镁、氢氧化钙、乙酸钙、氢氧化锶和氢氧化钡任意一种或多种；

所述助剂元素前驱体选自硅酸钠、硝酸氧锆、硝酸锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、硝酸钛、硝酸铝、硝酸镧、乙酸镧、氯化镧、硝酸铈、乙酸铈、氯化铈、硝酸钴、乙酸钴中的任意一种或多种；所述钨元素前驱体选自钨酸钠、钨酸铯、乙醇钨、氧化钨铵、氧化钨铵水合物、钨酸锶、钨酸镁、钨酸钡、对五水合钨酸铵、偏钨酸铵水合物、钨酸钙、钨酸钡、钨酸锶的任意一种或多种；

所述钨元素前驱体选自钨酸钠、氯化钨的任意一种或两种；助剂元素前驱体选自正硅酸四乙酯、硝酸锆、正丁醇锆、硝酸氧锆、氧氯化锆、二(乙酸根合-O)氧合锆、柠檬酸锆、钛酸四丁酯、仲丁醇铝、异丙醇铝、硝酸镧、硝酸铝、硝酸铈、硝酸钴中的任意一种或多种；

所述醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的任意一种或多种。

9、一种助催化剂，其特征在于，所述的助催化剂包含权利要求 1-3 任一项所述的复合氧化物；

优选的，所述的助催化剂不能单独用作催化剂催化甲烷氧化偶联（OCM）反应；优选

的，所述的助催化剂不具有显著 OCM 活性；其中优选的，所述不具有显著 OCM 活性的检测方法为：在甲烷和氧气共进气的床层反应器中，当所述催化剂在气体-时空速度为大于等于 20000 mL/g/h、催化剂床层温度为 800℃及以下、反应压力为 1 个大气压时用作甲烷氧化催化剂，其单程 C2 收率不高于 5%；优选的，所述收率采用气相色谱法定量测得。

10、一种催化剂组合物，其特征在于，所述的催化剂组合物包含权利要求 1-3 任一项所述的复合氧化物和至少一种具有 OCM 活性的催化剂 $OCM_{catalyst}$；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 与所述含有钨酸盐纳米团簇的复合氧化物的质量比为 0.1-50.0；更优选的，所述的质量比为 0.5～20.0∶1.0；更优选的，所述的质量比为 1.0～10.0∶1.0；更优选的，所述的质量为 2.0～4.0∶1.0；

优选的，所述 $OCM_{catalyst}$ 选自钨锰催化剂、稀土金属氧化物、钙钛矿类化合物、碱金属和碱土金属氧化物以及上述催化剂的衍生物中的任意一种或多种；更优选为钨锰催化剂、氧化镧、氧化钐、Li/MgO、Ca/CeO_2；优选的，所述钨锰催化剂为 $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$。

11、权利要求 9 所述的助催化剂或权利要求 10 所述的催化剂组合物在化学反应中的用途；优选的，所述的化学反应是自由基转化反应；更优选的，所述的化学反应是甲烷氧化偶联催化反应。所述甲烷氧化偶联催化反应指甲烷在催化剂作用下，碳氢键断裂，脱出的氢与氧作用生成水，同时形成碳碳键制取碳二及以上烃的过程。

12、一种甲烷氧化偶联催化反应方法，以甲烷和氧气为原料气，在床层反应器上进行反应，其产物包括 C_2 烃、碳氧化合物和 C_3 烃；其特征在于所述催化反应以权利要求 10 所述的催化剂组合物作为催化剂；

优选的，所述原料气还包含稀释气；更优选的，所述稀释气选自氮气、氦气、氩气的至少一种；

所述甲烷和氧气的比例为 1.0-20.0，优选为 2.0-6.0，更优选为 2.0-5.0；

优选的，所述原料气的压力为 0.1-20.0MPa，优选为 1.0-8.0MPa，更优选为 2.0-6.0MPa；

优选的，所述反应的温度为 600-900℃，优选为 700-850℃；

优选的，所述反应的空速为 500-50000h^{-1}，优选为 1000-35000h^{-1}。

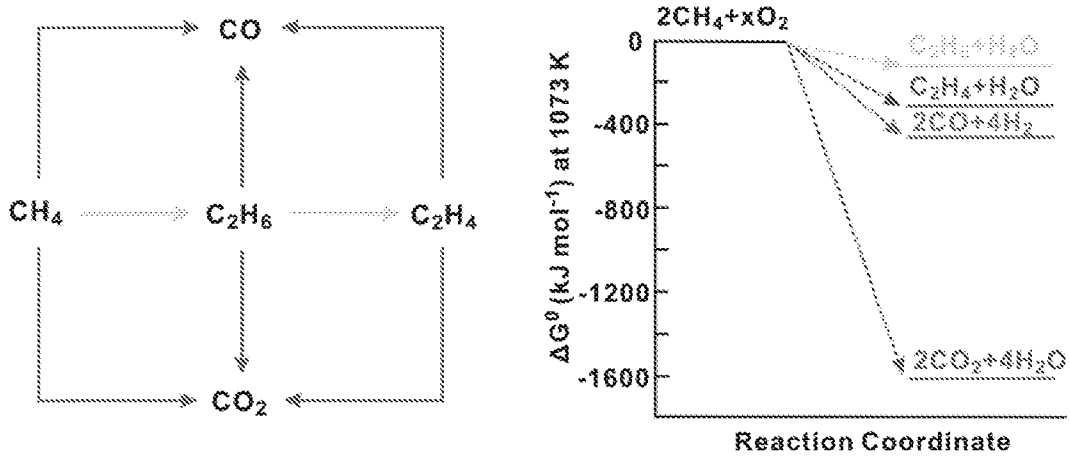

CO
CH4
C2H6
C2H4
CO2
2CH4+xO2
0
-400
-800
-1200
-1600
ΔG0 (kJ mol-1) at 1073 K
C2H4+H2O
2CO+4H2
2CO2+4H2O
Reaction Coordinate

图 1

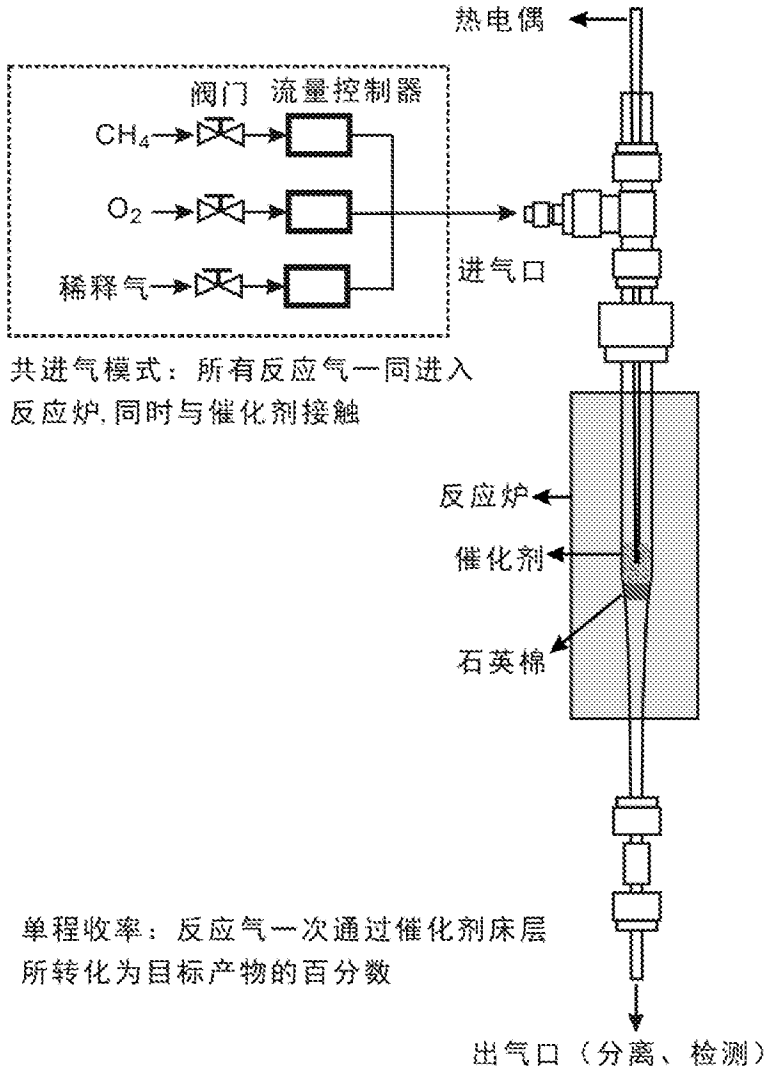

热电偶
阀门 流量控制器
CH4
O2
稀释气
进气口
共进气模式：所有反应气一同进入反应炉，同时与催化剂接触
反应炉
催化剂
石英棉
单程收率：反应气一次通过催化剂床层所转化为目标产物的百分数
出气口（分离、检测）

图 2

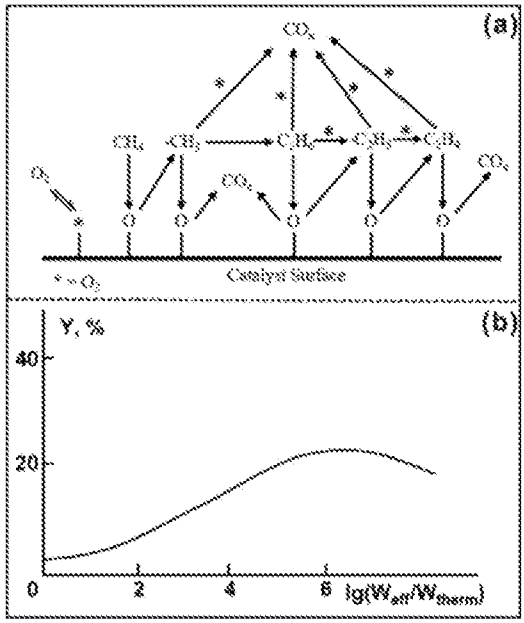

(a)
Catalyst Surface
(b)
Y, %
40
20
0
2
4
6
lg(W_air/W_therm)

图 3

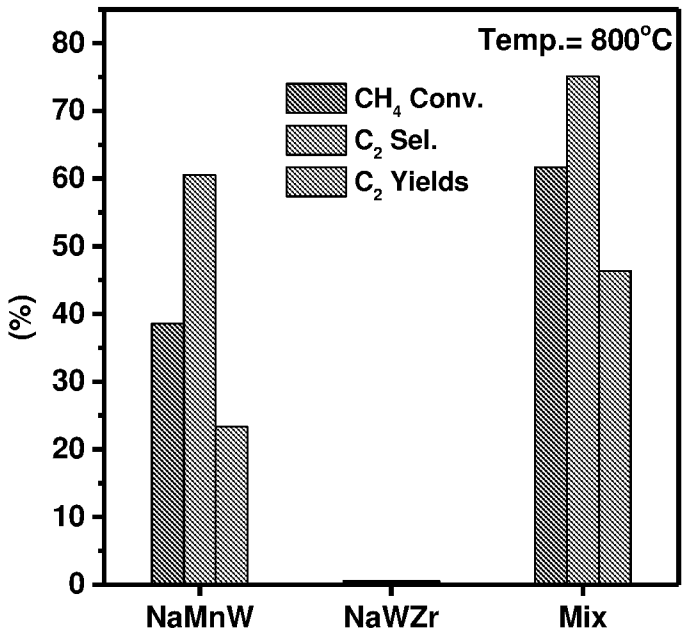

Temp.= 800°C
CH4 Conv.
C2 Sel.
C2 Yields
(%)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NaMnW
NaWZr
Mix

图 4

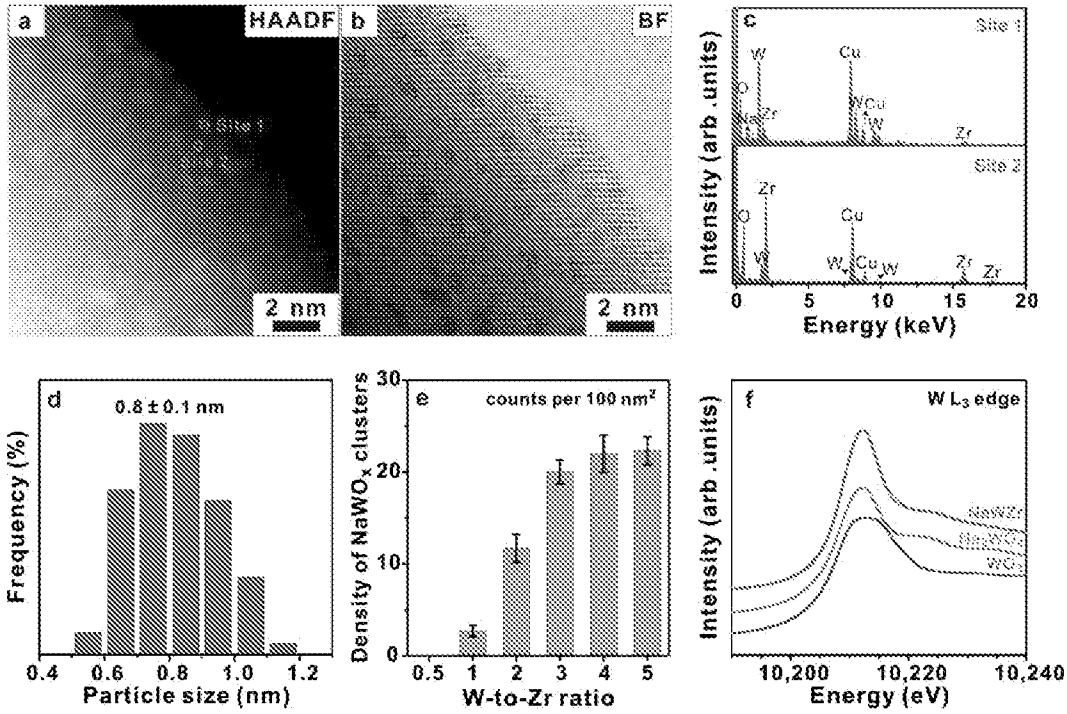

a
HAADF
b
BF
Site 1
2 nm
2 nm
c
Site 1
Site 2
Intensity (arb .units)
Energy (keV)
d
0.8 ± 0.1 nm
Frequency (%)
Particle size (nm)
e
counts per 100 nm²
Density of NaWO$_x$ clusters
W-to-Zr ratio
f
W L$_3$ edge
Intensity (arb .units)
Energy (eV)

图 5

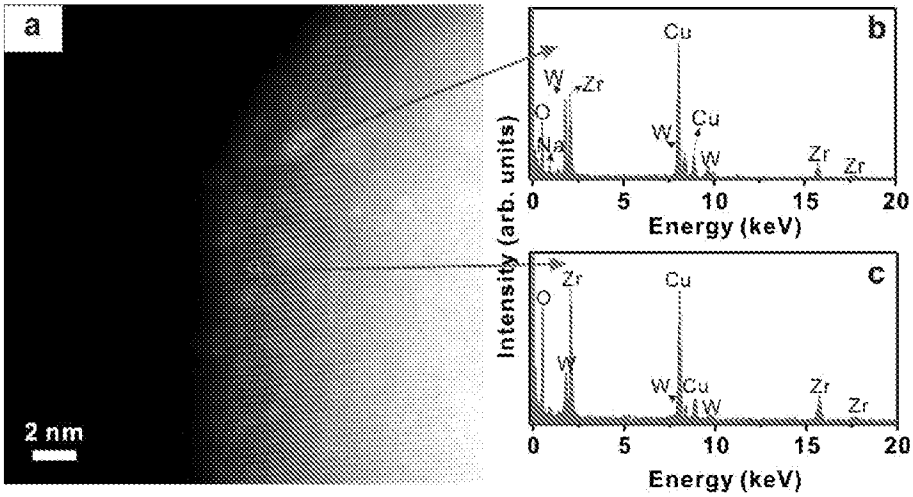

a
2 nm
b
c
Intensity (arb. units)
Energy (keV)

图 6

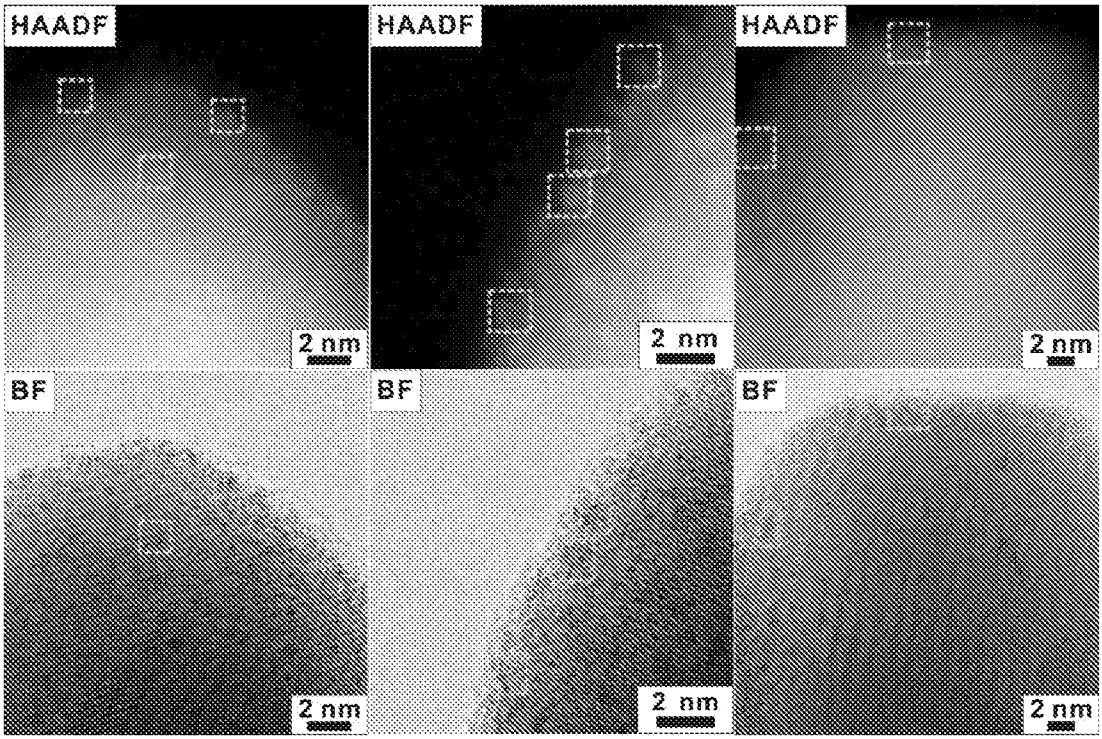

HAADF
HAADF
HAADF
2 nm
2 nm
2 nm
BF
BF
BF
2 nm
2 nm
2 nm

图 7

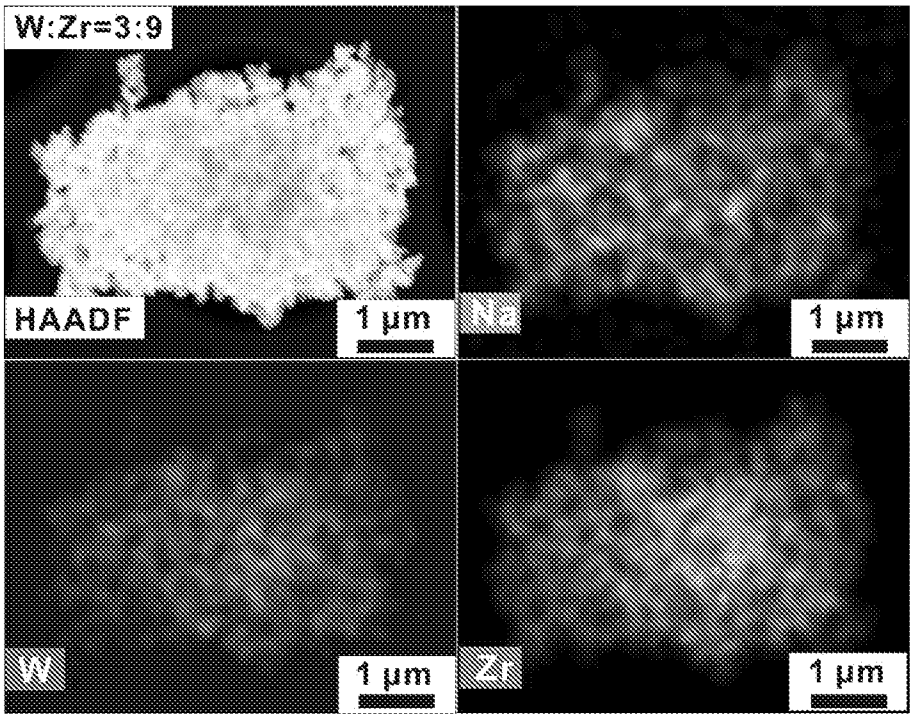

W:Zr=3:9
HAADF
1 μm
Na
1 μm
W
1 μm
Zr
1 μm

图 8

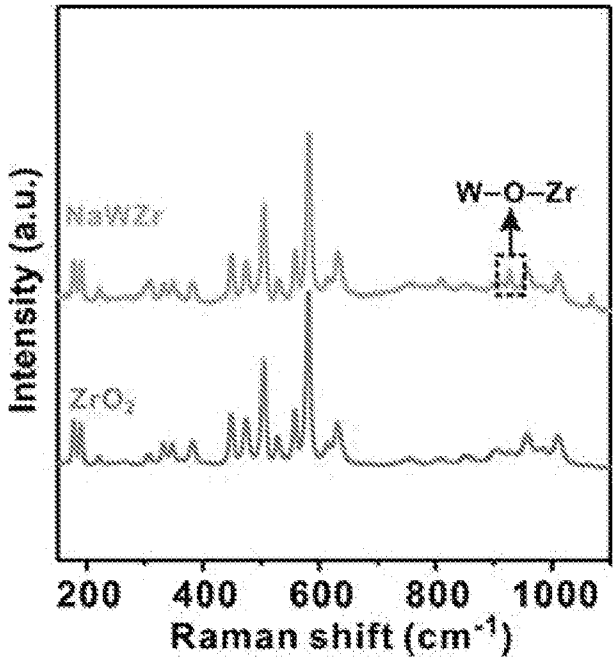

Intensity (a.u.)
NaWZr
W–O–Zr
ZrO2
200
400
600
800
1000
Raman shift (cm-1)

图 9

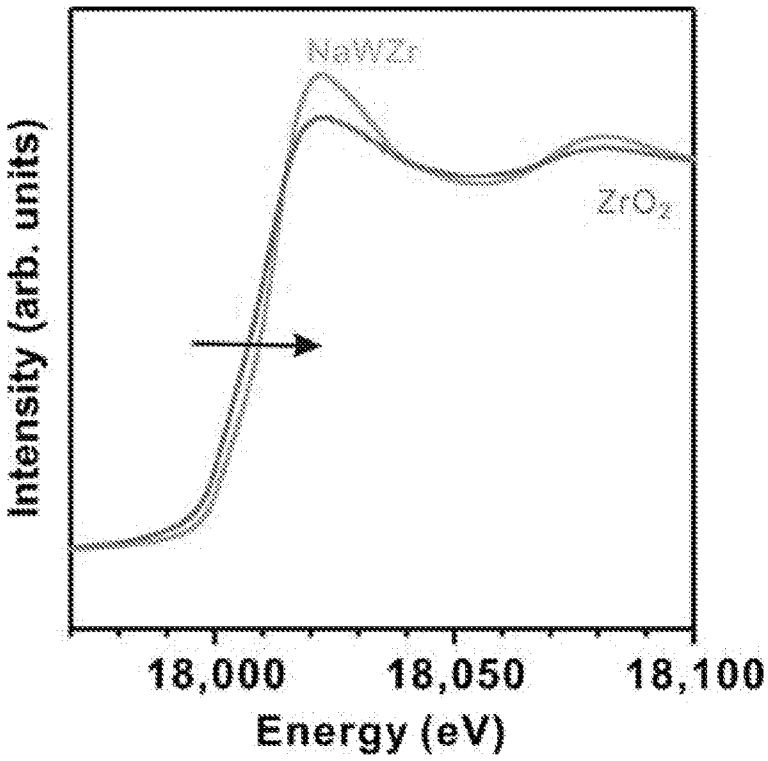

NaWZr
ZrO2
Intensity (arb. units)
18,000
18,050
18,100
Energy (eV)

图 10

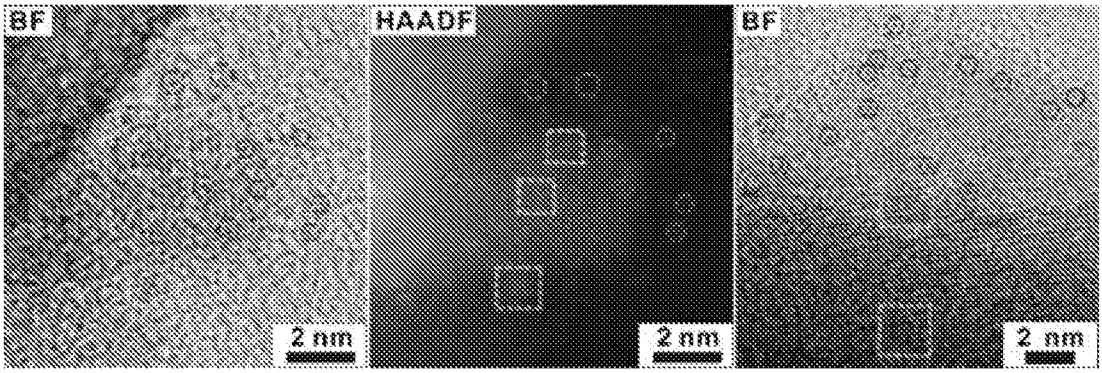


图 11

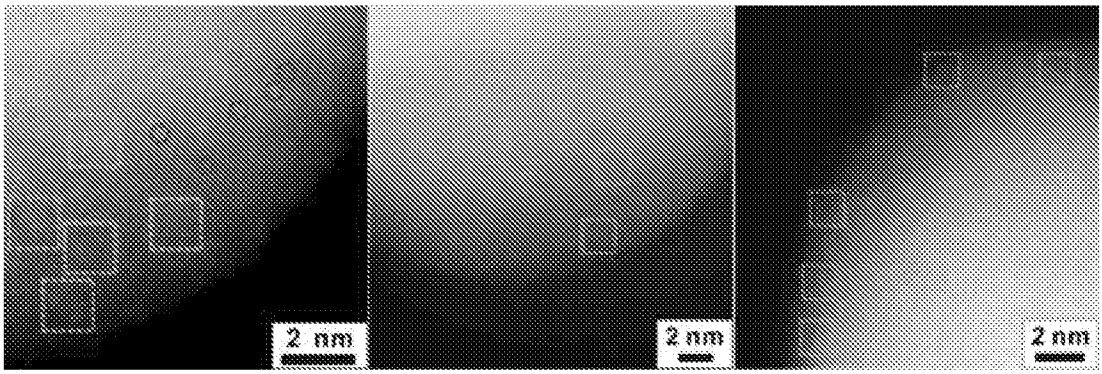


图 12

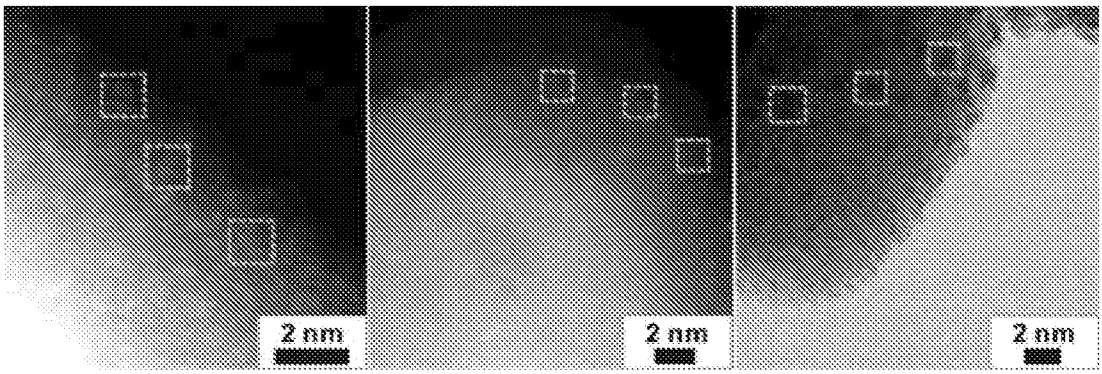


图 13

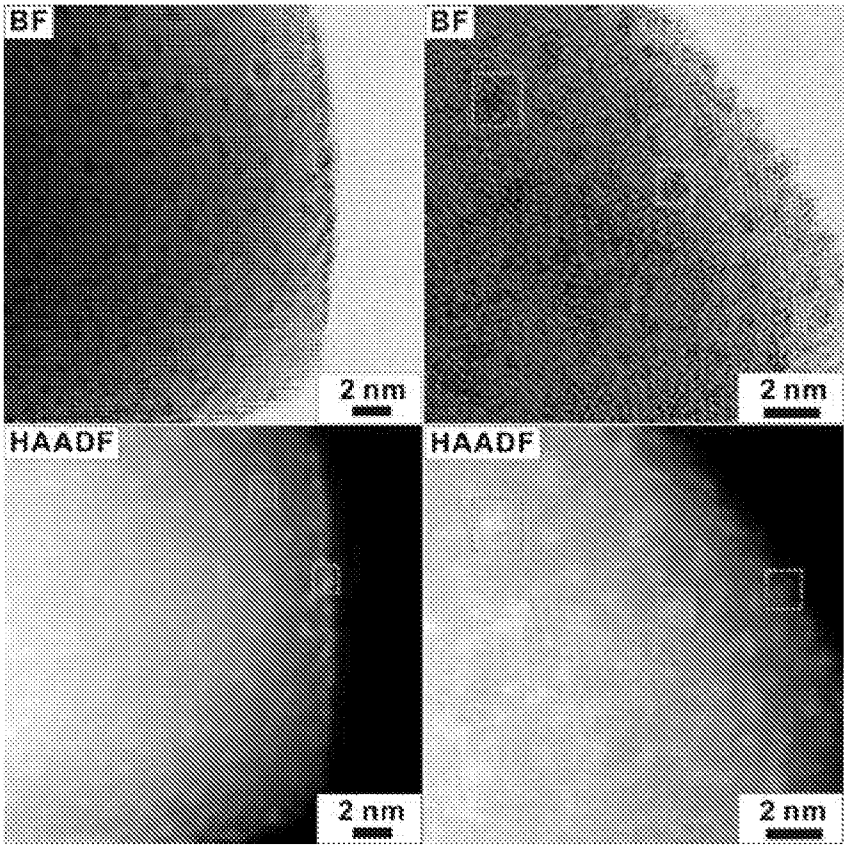

BF
2 nm
BF
2 nm
HAADF
2 nm
HAADF
2 nm

图 14

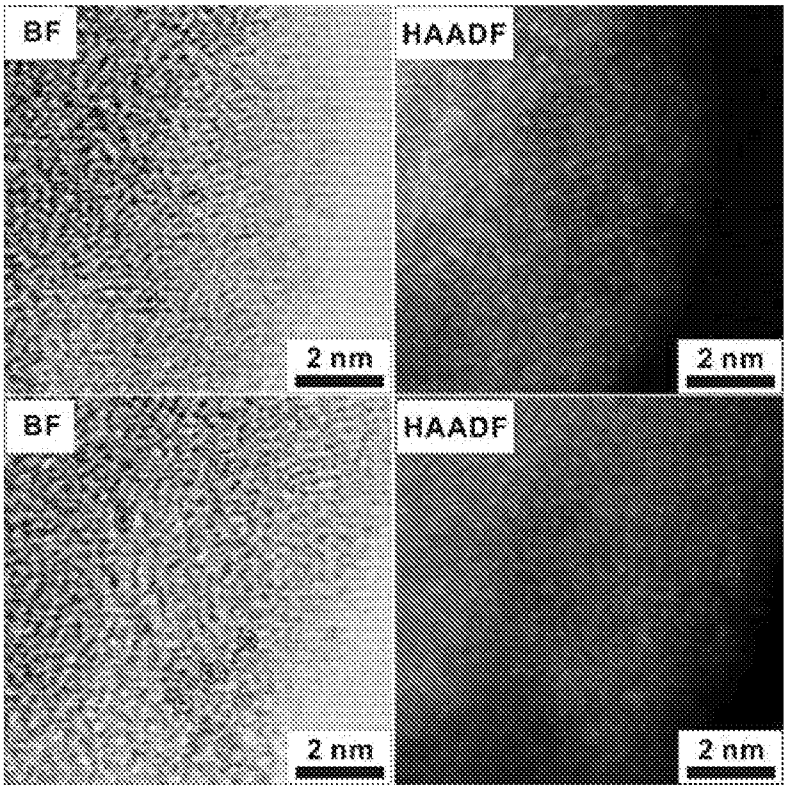

BF
2 nm
HAADF
2 nm
BF
2 nm
HAADF
2 nm

图 15

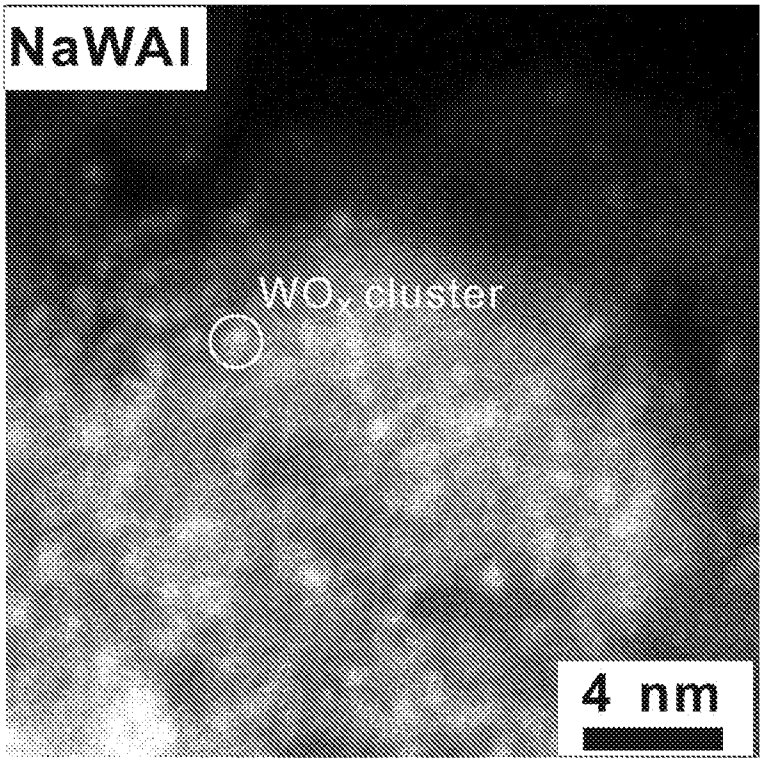


图 16

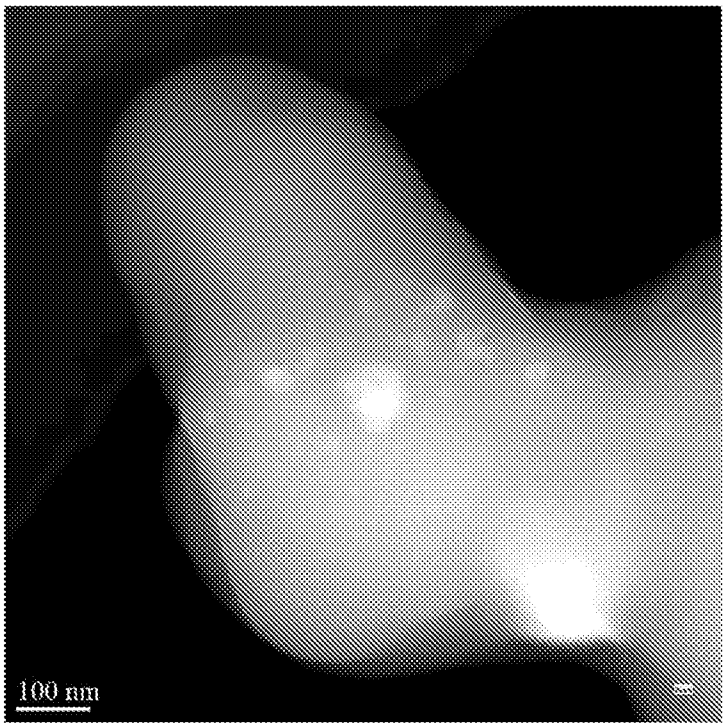


图 17

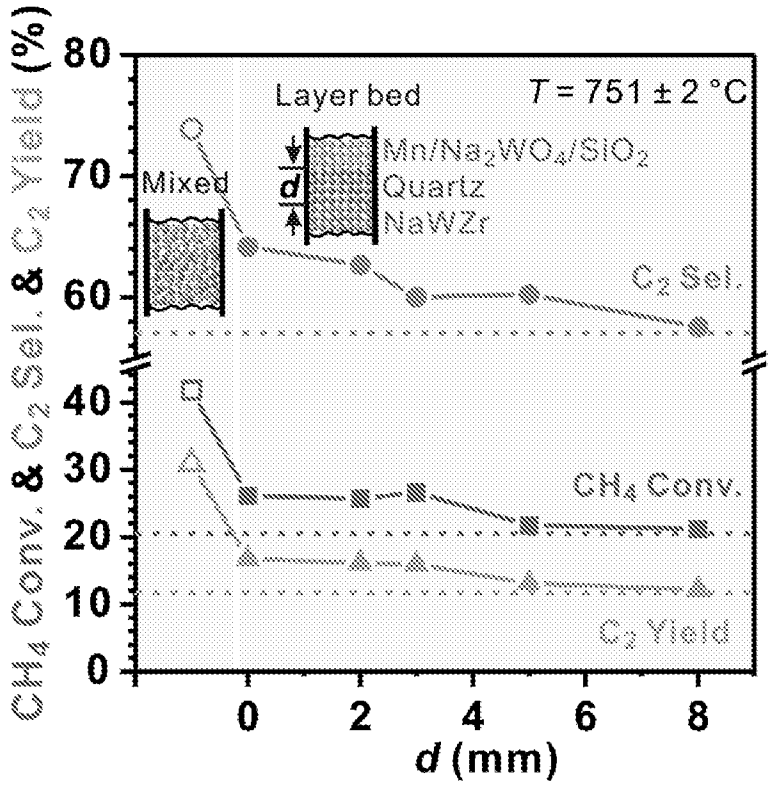

Layer bed
T = 751 ± 2 °C
Mixed
d
Mn/Na2WO4/SiO2
Quartz
NaWZr
C2 Sel.
CH4 Conv.
C2 Yield
CH4 Conv. & C2 Sel. & C2 Yield (%)
d (mm)
0
10
20
30
40
60
70
80
0
2
4
6
8

图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/087253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT VEN CJFD: 催化剂, 助催化剂, 碱金属, 碱土金属, 复合氧化物, 钨, 纳米团簇, catalyst, co-catalyst, alkali metal, alkaline earth metal, composite oxide, tungsten, nanoclusters

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1356172 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 03 July 2002 (2002-07-03) description, page 2, paragraphs 3-4	1-12
E	CN 114377671 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 22 April 2022 (2022-04-22) description, paragraphs 7-74	1-12
A	US 2003020044 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.) 30 January 2003 (2003-01-30) entire document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 December 2022	**11 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/087253

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 1356172 A	03 July 2002	None	
CN 114377671 A	22 April 2022	None	
US 2003020044 A1	30 January 2003	CN 1400193 A	05 March 2003

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/087253

A. 主题的分类

B01J 23/30(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT VEN CJFD:催化剂，助催化剂，碱金属，碱土金属，复合氧化物，钨，纳米团簇，catalyst,co-catalyst,alkali metal,alkaline earth metal,composite oxide,tungsten,nanoclusters

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1356172 A (浙江大学) 2002年7月3日 (2002-07-03) 说明书第2页3-4段	1-12
E	CN 114377671 A (浙江大学) 2022年4月22日 (2022-04-22) 说明书第7-74段	1-12
A	US 2003020044 A1 (GEN ELECTRIC) 2003年1月30日 (2003-01-30) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年12月11日	2023年1月11日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	经德伍
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084794

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/087253

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 1356172 A	2002年7月3日	无	
CN 114377671 A	2022年4月22日	无	
US 2003020044 A1	2003年1月30日	CN 1400193 A	2003年3月5日