

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.<sup>4</sup>



# [12]发明专利申请公开说明书

C07C 2/84

C07C 5/48

B01J 23/34

[11] CN 87 1 03122 A

[43]公开日 1988年2月24日

(21)申请号 87 1 03122

(22)申请日 87.4.28

(30)优先权

(32)86.6.23 (33)US (31)877574

(71)申请人 太平洋里奇弗尔德公司

地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 罗伯特·G·加斯门格尔 C·安德鲁·琼斯 约翰·A·索夫兰科

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 张元忠 王杰

(54)发明名称 硼促进的可还原的金属氧化物及其使用方法

(57)摘要

公开了包括硼促进的可还原的金属氧化物(特别是可还原的锰的氧化物)和任选的碱金属和碱土金属组分的组合物,和其在以生成联产水为特征的烃转化上的应用,具体的方法包括甲烷转化成高级烃,和可脱氢烃的脱氢,例如 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>烷烃脱氢,形成相应的烯烃。

1. 一种将甲烷转化成高级烃产品的改进方法，该方法包括使含甲烷的气体与一种固体在合成条件下接触，该固体包括一种混合氧化物组合物，该组合物的特征在于呈结晶化合物  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$ 。

2. 一种将可脱氢烃脱氢成脱氢产品的方法，该方法包括在温度范围为约  $500^\circ\text{C}$  到约  $1000^\circ\text{C}$  下使含可脱氢烃的气体与含 Mn、Na、B 和 Mg 的混合氧化物组合物接触，该混合氧化物组合物的特征在于呈结晶化合物  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$ 。

3. 一种改进的烃转化方法，该方法包括使烃进料与含可还原的锰的氧化物接触，该方法的特征在于产生烃产品，联产水和还原了的锰的氧化物，该方法改进之处包括使与含 Mn、Na、B 和 Mg 的混合氧化物组合物接触，该混合氧化物组合物的特征在于呈结晶化合物  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$ 。

4. 权利要求 1、2 和 3 中任一项所述的方法，其混合氧化物组合物的另一特征在于组合物中的锰量至少比结晶化合物中的一种其它元素超过化学计算量。

5. 权利要求 4 所述的方法，其中混合氧化物组合物所含的 Na、Mg 和 Mn 中至少有一种与上述结晶化合物中化学计算所需的硼量是过量的。

6. 一种将甲烷转化成高级烃产品的改进方法，该方法包括使含甲烷的气体在合成条件下与含至少一种金属的至少一种可还原的氧化物的固体接触，其中的氧化物在合成条件下与甲烷接触之后被还原，甲烷被转化成为高级烃产品和水，该方法改进之处包括在有促进量的硼和其化合物中至少一种存在下进行接触，和可还原的金属氧化物组分（以金属形式表示）对硼组分（以硼表示）的原子比在约  $0.5 : 1$  到  $5 : 1$  的范围内。

7. 一种可脱氢烃脱氢的改进方法，该方法包括使含可脱氢烃的气体在

氧化脱氢条件下与含至少一种金属的至少一种氧化物的固体接触，其中的氧化物当在氧化脱氢条件下与可脱氢烃接触时被还原，生成脱氢和水；该方法改进之处包括在有促进量的硼和其化合物中至少一种（上述固体基本上不含有催化作用的铁）和任选的一种或几种碱金属氧化物和碱土金属氧化物存在下进行接触，条件是该组合物不含催化有效量的碱金属和锰。

8. 权利要求7所述的方法，其中可还原的金属氧化物组分（以金属表示）对硼组分（以硼表示）的原子比是在约0.1:1到20:1的范围内。

9. 权利要求6-8中任一项所述的方法，其中固体所含的可还原的金属氧化物选自Mn、Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe和Ru的可还原的氧化物，以及其混合物。

10. 权利要求6-9中任一项所述的方法其中固体中含可还原的锰的氧化。

11. 权利要求6-10中任一项所述的方法，其中是以循环的方式把甲烷转化成高级烃产物，该循环方式包括使固体交替地与含甲烷的气体和与气体氧化剂接触。

12. 权利要求11所述的方法，其中固体是在约500℃到约1000℃范围内的选定温度下与含甲烷的气体接触。

13. 权利要求6所述的方法，其中甲烷被转化成高级烃产物是通过使固体同时与含甲烷的气体和气体氧化剂接触的方法。

14. 权利要求13所述的方法，其中所述的同时接触是在约300℃到约1200℃范围内的选定的温度下进行的。

15. 一种使甲烷转化成高级烃产品的改进方法，该方法包括使含甲烷的气体在合成条件下与含至少一种金属的至少一种氧化物的固体接触，其中的氧化物在合成条件下与甲烷接触后被还原，产生高级烃产品和水，该方法改进之处包括在有促进量的硼和其化合物中的至少一种和任选的一种或几种碱金属氧化物和碱土金属氧化物存在下进行接触，条件是该组合物

不含催化有效量的碱金属和锰。

16. 权利要求7和15两项中任一项所述的方法，其中所说的固体是经验式如下所示的一种混合氧化物组合物：



式中：M选自Mn、Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe、Ru和其混合物，B为硼，C为至少一种碱土金属，b是在约0.1到约10的范围内，c是在约0.1到约100的范围内，x为氧原子数，其值视其它元素的价态而定。

17. 权利要求16所述的方法，其中b是在约0.1到约4的范围内

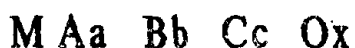
18. 权利要求16或17所述的方法，其中的c是在约0.5到约15的范围内，最好是在1到6的范围内。

19. 权利要求17或18所述的方法，其中所说的固体含有可还原的锰的氧化物。

20. 权利要求17-19中任一项所述的方法，其中的元素C为钙或镁。

21. 权利要求16所述的方法，其组合物中含有碱金属，该碱金属为钠或锂。

22. 权利要求7和15两项中任一项的方法，其中所说的固体是经验式如下所示的混合氧化物组合物：



式中：M选自Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe、Ru和其混合物，A至少是一种碱金属，B为硼，C至少是一种碱土金属，a是在约0.01到约10的范围内，b是在约0.1到约20的范围内，c是在

约0.1 到约100 的范围内,  $x$  为氧原子数, 其值视其它元素的价态而定。

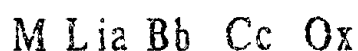
23. 一种可脱氢烃脱氢的改进方法, 该方法包括使含可脱氢烃的气体在约500 °C到约1000 °C的温度范围内与含有至少一种金属的至少一种氧化物的固体接触, 该氧化物在与可脱氢烃接触之后被还原, 产生脱氢的烃和水, 该方法的改进之处包括在下列物质存在下进行接触:

(a) 锂和其化合物中的至少一种,

(b) 选自硼和其化合物中的至少一种,

(c) 选自碱土金属和其化合物中的至少一种, 条件是可还原的金属氧化物不含锰。

24. 权利要求23所述的方法, 其中所说的固体是经验式如下所示的混合氧化物组合物:



式中M选自 Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe、Ru 及其混合物, B为硼, C为至少一种碱土金属,  $a$ 是在约0.01到10的范围内,  $b$ 是在约0.1 到约20的范围内,  $c$ 是在约0.1 到约100 的范围内,  $x$ 为氧原子数, 其值视其它元素的价态而定。

25. 权利要求23或24所述的方法, 其中的 $b$ 是在约0.1 到约10的范围内。

26. 权利要求24或25所述的方法, 其中的 $c$ 是在约1 到7 的范围内

27. 权利要求22所述的方法, 其中的A为钠或锂

28. 权利要求24-27 中任一项的方法, 其中的C是镁或钙。

29. 权利要求2 或7 所述的方法, 其中可脱氢的  $C_2 - C_5$  烷烃被脱氢生成相应的单烯烃。

30. 一种包括含可还原的金属氧化物的改进的催化剂组合物, 其改进

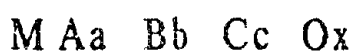
之处包括在组合物中另外含有：

(a) 锂和其化合物中的至少一种，

(b) 硼和其化合物中的至少一种，

(c) 碱土金属和其化合物中的至少一种，条件是可还原的金属氧化物不含锰。

31. 权利要求30所述的组合物，其中的催化剂是经验式如下所示的混合氧化物组合物：



式中M选自 Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe、Ru 及其混合物，A至少一种碱金属，B为硼，C为至少一种碱土金属，a是在约0.01到约10的范围内，b是在约0.1到约20的范围内，c是在约0.1到约100的范围内，x为氧原子数，其值视其它元素的价态而定。

32. 权利要求31所述的组合物，其中的b是在约0.1到10的范围内。

33. 权利要求31所述的组合物，其中的c是在约1到约7的范围内。

34. 权利要求31所述的组合物，其中的混合氧化物组合物包括可还原的锰的氧化物。

35. 权利要求31所述的组合物，其中的C是镁或钙。

36. 一种含Mn、Na、B和Mg的混合氧化物组合物，其特征在于：

(1) 呈  $Na B_2 Mg_4 Mn_2 O_x$  结晶化合物，和

(2) 与上述结晶化合物的其它元素中的至少一种比，组合物中锰量超过化学计算量。

37. 权利要求36所述的组合物，其中混合氧化物组合物所含的Na、Mg和Mn中至少有一种比满足上述结晶化合物化学计算所需的硼量是过量的。

## 硼促进的可还原的金属 氧化物及其使用方法

本发明关系到采用可还原的金属氧化物组合物的烃转化方法。本发明的一个特别应用是作为把甲烷转化成高级烃类的方法。本发明的另一个特别应用是作为烃类氧化脱氢的方法，特别是石蜡烃氧化脱氢成为相应的单烯烃的方法。

本发明申请专利范围的核心部分是这样的烃类转化过程所使用的催化剂组合物。更详细地说，本发明关系到包括碱土金属促进的可还原的金属氧化物（特别是锰的可还原氧化物）的组合物。在更具体的实施方案中，本发明关系到包括锰、碱土金属、碱金属及硼的氧化物的组合物。

当前，已经发现通过一种使甲烷与一种氧化合成剂在合成条件下（例如温度选在约500 °C至约1000 °C范围内）接触的方法，可以将甲烷转化为高级烃类。氧化合成剂是以至少一种金属的至少一种氧化物作为主要组分的组合物，在合成条件下该组合物与甲烷接触时，产生C<sub>2</sub>以上的烃类产物，联产水以及含还原了的金属氧化物的组合物。业已发现，有一些金属的可还原的氧化物，能够把甲烷转化成高级烃类。具体说，锰、锡、铟、锗、铅、铋、铊、镭、铈、钍、铁和钨的氧化物最为适用。参见共同转让的美国专利号4,443,649(Mn);4,444,984( Sn);4,445,648( In);4,443,645 ( Ge);4,443,674( Pb);4,443,646( Bi);4,499,323( Pr);4,499,324( Ce); 和4,593,139(Ru)，以上全部内容合并在这里作为参考。另见共同转让的美国专利申请序号06/666,694( Fe)，其全部内容此处引用作为参考。

共同转让的美国专利号4,554,395 公开并要求了一个包括在高压(2-200大气压)下使甲烷与氧化合成剂接触以产生较多的C<sub>3</sub>以上烃产物的方法。

共同转让的美国专利号4,560,821 公开并要求了一个包括把甲烷转化成高级烃类的方法,该方法包括使甲烷与含有氧化合成剂的粒子接触,该粒子循环于两个物理隔离区之间(一个甲烷接触区和一个氧接触区)。

如上所述,此等方法的反应产物主要是乙烯、乙烷、其它轻质烃类、氧化碳、焦炭和水。此等氧化合成方法的可能有利之处是可以降低对氧化碳及焦炭的选择性。

使用此组合物的烃转化方法,其特征是反应条件比较严格,并且生成联产水。因此,在高温(例如500至1000℃)下的湿热稳定性是这种组合物的一个重要判断标准。此外,这种组合物在使用上需要形成坚固、耐磨并在高温下稳定的催化剂。还希望这种组合物在循环于氧化态与还原态之间时,能够比较长周期地有效运转。

现已发现,烃进料在高温下与一种含有可还原的金属氧化物的固体接触的这种转化(特别是甲烷转化成高级烃类),当此接触在有促进量的硼及其化合物中至少一种存在下时,可以得到改进。可还原的金属氧化物的例子有Mn、Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe及Ru的氧化物。但是,本发明实施方案的区别之处就是使用含可还原的Mn的氧化物组合物催化剂及其使用方法。本发明的某些实施方案中,催化剂组合物的特征在于基本上不含具有催化效应的铁,与已知的基于使Mn的铁酸盐的氧化脱氢催化剂有所区别。

本发明方法中适用的一类催化剂组合物包括:

- (1) 至少一种可还原的金属氧化物,
- (2) 硼及其化合物中的至少一种,
- (3) 碱土金属氧化物中的至少一种



有关此类的催化剂组合物还包括至少一种碱金属或其化合物。

碱金属选自锂、钠、钾、铷和铯。锂、钠和钾，特别是锂和钠是较好的碱金属。

碱土金属选自镁、钙、锶和钡，其中较好的是镁和钙。已经发现，含氧化镁的组合物是特别有效的催化材料。

本发明范围内的另一类催化剂组合物是钠、镁、锰和硼的混合氧化物，其特征在于呈  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$  结晶化合物，其中的  $x$  是根据其它元素价态所需要的氧原子数，上述化合物具有特定的 X 射线衍射谱图。据信，相应于式  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_6$  的化合物为它的最活泼形式。虽然业已发现，高效的氧化剂组合物与此种结晶化合物有关，但是还发现，当氧化剂具有如下两方面特征时，效果更佳，即：(1) 呈现  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$  结晶化合物，和 (2) 锰量至少比结晶化合物中其它元素之一的化学计算量过量。当前此种类型较好的氧化剂提供的是 Mn 比 B 超过化学计算量。另一个更好的具体实施方案是在混合氧化物组合物中的 Na、Mg 和 Mn 比  $\text{Na B}_2 \text{Mg}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_x$  化合物中化学计算所需的硼量是过量的。

本发明的组合物适用于各式各样的烃转化过程。当在高温下（例如在大约 500 °C 至 1000 °C 的温度范围内）活性态的组合物（即呈氧化态的组合物）与甲烷接触时，甲烷则转化成为高级烃产物。此组合物在氧化脱氢过程中也是有效的接触剂（即催化剂）。

本发明的组合物用作“催化剂”时，在使用条件下，它起一个选择性氧化剂的作用，因此，在使用中具有反应剂的作用。例如，“含 Mn 氧化物”这一术语，意味着即包括 Mn 的可还原的氧化物，又包括 Mn 的还原氧化物。应当明白，可还原的氧化物包括组合物的主要活性组分。

考虑到氧化剂的必要性。对于产生选择性反应，氧化剂要在反应区域中，在适当长的时间内，释放出适当量的氧。如果不是这样，则要么发生

非选择氧化反应(生成  $CO_x$ )，要么转化程度受到限制。此外，氧化剂必须能够重复再生，最好是尽可能少地或不产生焦炭。氧化剂必须具有长寿命；氧化剂必须在连续的(1)达到反应剂的选择转化，和(2)再生成其活性状态的过程中，具有相当稳定的特性。这一发现以及释放剂释放氧的机理尚不完全知晓。无疑既包括物理现象又包括化学现象。例如，氧可以通过物理吸附和化学反应，以形成高氧化态化合物。

在下面描述本发明组合物的公式中，X表示氧的相对值。由于在使用过程中，组合物可以连续地得到氧并失去氧，所以X是可变的。如果给X固定一个严格的数值范围，将是不确切的，甚至使人误解。一般来说，X的数值是在高级氧化态(“活性态”的或“氧化态”的组合物)所需氧的数值，到在低级氧化态(“还原态”组合物)所需氧的数值范围以内。

本发明的催化剂，其活性态包括至少一种金属的至少一种可还原的氧化物，该氧化物当与甲烷(或高级烃)接触时，在合成(或脱氢)条件(例如在500 °C至1000 °C温度范围内)下，产生高级烃产物(或是在高级烃脱氢情况下，生成脱氢的烃类产物)，联产水和还原了的金属氧化物。

“可还原的”这一技术术语，用于区别那些在上述条件已经还原了的金属氧化物。“可还原的金属氧化物”这一术语包括(1)用一般化学式  $M_x O_y$  表示的化合物，其中M是一种金属，X和Y标记着组合物中金属和氧的相对原子比，和/或(2)一种或多种含氧金属化合物(即含有除此金属和氧以外元素的化合物)，条件是这种氧化物和化合物如本文所述能够从甲烷生产高级烃产物，或从可脱氢的烃类生成脱氢的烃类。

把甲烷转化成高级烃类的有效试剂，如前所述，包括可还原的金属氧化物，这种金属选自锰、锡、铟、锆、铈、铝、铋及其混合物。参见美国专利号4,443,649;4,444,984;4,443,648;4,443,645;4,443,647;4,443,644 和4,443,646。

业已发现，铈、镨和铕的可还原的氧化物，特别是加入一种碱金属组分和/或一种碱土金属组分时，能有效地把甲烷转化成高级烃。参见美国专利号4,499,324(铈)和4,499,323(镨)，另见共同转让的美国专利申请序号06/600,918(铕)。

铁和钕的可还原的氧化物也是有效的，特别是当加入碱金属或碱土金属组分时。参见共同转让的美国专利申请序号06/600,730(铁)和美国专利号4,489,215和4,593,139(钕)。

一类较好的组合物其特征在于基本上不含催化有效量的Ni及贵金属(例如Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt和Au)及其化合物，以减少此等金属及其化合物的有害催化作用。例如，在使用本发明组合物的条件下(例如温度)，这些金属趋向于促进生成焦炭，并且这些金属氧化物趋向于促进生成燃烧产物( $CO_x$ )而不生成需要的烃。“催化有效量”是指在采用本发明组合物时，使所得产物的分布发生本质变化所需的一种或多种镍和贵金属及其化合物的量。

可以向本发明的组合物中加入其它的添加剂。例如，业已发现加入磷的化合物会增进组合物的稳定性。当采用时，磷的含量可以达到使磷与可还原的金属氧化物(用金属表示，例如Mn)的原子比约为2:1。如果采用磷，最好是在制备催化剂过程中，以碱金属的磷酸盐(例如正磷酸盐、偏磷酸盐和焦磷酸盐)的形式提供磷。焦磷酸盐较为适宜。焦磷酸钠则尤为适宜。但也能以其它形式提供磷，例如正磷酸、磷酸铵和磷酸氢铵的形式。

另外，本发明组合物中可含有其它的组分，例如卤素及硫属化合物。此等组分可以在制备催化剂过程中或是在使用过程中加入。美国专利号4,544,784中公开了采用卤素促进的可还原的金属氧化物的甲烷转化方法。美国专利号4,544,785中公开了采用硫属促进的可还原的金属氧化物的甲烷转化方法。

## 催化剂组合物

适用于本发明方法的广义组合物包括：

(1) 至少一种金属的至少一种可还原的氧化物，该氧化物当在合成条件下与甲烷接触时被还原，并产生高级烃产物和水，和

(2) 选自硼及其化合物中的至少一种。这两个用于制催化剂的组分的相对量并不严格。但是，可还原的金属氧化物（以金属表示，例如Mn）与硼组分（用B表示）的适宜的原子比大约是在0.1-20:1范围内，在大约0.5-5:1范围内时更为适宜。

适用于本发明方法的狭义组合物包括：

- (1) 至少一种可环氧的金属氧化物，
- (2) 硼及其化合物中的至少一种，和
- (3) 碱土金属氧化物中至少一种。

较适宜的组合物含碱土组分大于10%（重量）左右，含碱土组分大于20%（重量）左右时更为适宜。可还原的金属氧化物含量最好是在大约占金属（例如Mn）及碱土组分总重量的1-40%（重量）范围内，在5-30%（重量）左右范围以内更为适宜，而最为适宜的是在大约5-20%（重量）范围以内。可优先选取的此类催化剂是符合下列经验式的混合氧化物组合物：

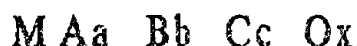


式中M是可还原的金属组分，B是硼，C是碱土组分，b在大约0.1至10范围以内，c在大约0.1至100范围以内，以及x为根据其它元素的价态而需的氧原子数。b最好是在大约0.1至4范围以内，c最好是在大约0.5至15范围以内，在大约1至6时尤为适宜。

适用于本发明过程的另一类组合物包括：

- (1) 至少一种可还原的金属氧化物，
- (2) 至少一种碱金属或其化合物，
- (3) 硼及其化合物中的至少一种，和
- (4) 碱土金属氧化物中的至少一种。

此类较好的催化剂是符合下列经验式的混合氧化物组合物：



式中M是可还原的金属组分，A是至少一种碱金属，B是硼，C是至少一种碱土金属，a在大约0.01至10范围以内，b在大约0.1至20范围以内，c在大约0.1至100范围以内，和X是根据其它元素的价态所需的氧原子数。最好是b在大约0.1至10范围以内，c在大约1至7范围以内。

本发明方法特别适用的一类催化剂是含Na、Mg、Mn和硼的混合氧化物组合物，该组合物的特征在于呈 $Na B_5 Mg_4 Mn_2 O_x$ 化合物，其中X是根据存在于该化合物中其它元素的价态所需的氧原子数。该化合物具有一定的特征性结晶结构，其X射线衍射图基本上如表1所示。熟悉该技术的人可以看出，晶面间距 $[d(\text{Å})]$ 及相对强度 $(I/I_0)$ 变化很小。

表1 Na B<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 的 X射线衍射图

$d(\text{Å})$	$I/I_0$
7.7	100
7.2	1
5.6	19
4.6	3
4.4	10
4.2	7
3.6	7
3.34	15
3.31	14
2.99	5
2.97	2
2.81	19
2.77	2
2.74	10
2.58	4
2.49	3
2.46	53
2.43	10
2.39	1
2.33	1
2.31	5

用于本发明方法中另一类适宜的催化剂是含 Na Mg 和硼的混合氧化物组合物，该组合物的特征在于：(1)呈  $\text{Na}_x\text{B}_2\text{Mg}_4\text{Mn}_2\text{O}_x$  结晶化合物，和(2)组合物中的 Mn 要比结晶化合物的至少一个其它元素化学计算过量。以 Mn 比硼化学计算量过量为宜。Na、Mg 和 Mn 比硼过量更好。如此，则该最适宜的一类催化剂含有外加的氧化还原活性物质（即外加 Mn 的可还原的氧化物）。例如存在于混合氧化物组合物中的此等氧化还原活性结晶化合物可以是  $\text{Mg}_6\text{Mn}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Mg}_4\text{Mn}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaMn}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  等。

### 催化剂的制备

---

硼促进的可还原的金属氧化物组合物可用通用的载体材料（例如：氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化锆等类似物以及它们的混合物）负载或稀释。当采用载体时，较好的是碱土金属氧化物，尤以氧化镁为佳。

催化剂可以方便地通过制备类似组合物的技术上众所周知的各种方法来制备。例如，可以采用的方法有沉淀、共沉淀、浸渍、成粒、喷雾干燥或混合干燥等方法。通过诸如吸附、浸渍、沉淀、共沉淀和混合干燥之类的方法，可以制得固体载体。因此，可以通过任何适宜的方法将 Mn、Sn、In、Ge、Pb、Sb、Bi、Pr、Tb、Ce、Fe 和/或 Ru 的化合物和硼的化合物（和其它组分）结合在一起，所列举的任一化合物基本上都是可采用的。一般说来，所用的化合物应该是上述组分的氧化物、有机盐或无机盐。

举例来说，当制备一种含(1)可还原的金属（例如 Mn）氧化物组分、(2)碱金属组分、(3)硼组分和(4)碱土金属组分的催化剂时，一种适宜的制备方法是用锰、碱金属和/或硼的化合物的溶液浸渍组合物中第四组

分的化合物。适用于浸渍的化合物包括乙酸盐、乙酰丙酮化合物、氧化物、碳化物、碳酸盐、氢氧化物、甲酸盐、草酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硫化物、酒石酸盐、氟化物、氯化物、溴化物或碘化物，干燥浸渍后的制品，以脱除溶剂，将干燥固体在选定的温度下焙烧，可供选用的温度在约300 到1200℃的范围内。具体的焙烧温度，须随所用的化合物而变。

最好以氧化物的形式提供碱土金属组分，最好是以碱金属的碱性化合物的形式提供碱金属组分。例如氢氧化钠、乙酸钠、氢氧化锂和乙酸锂等。当用磷作添加剂时，业已发现，要求以碱金属的正磷酸盐、偏磷酸盐和焦磷酸盐之类化合物的形式，将碱金属和磷加入组合物内，其中较好的是焦磷酸盐，尤以焦磷酸钠为最宜。

最好是以硼酸，硼的氧化物（或酐）、碱金属硼酸盐、硼烷和氢硼化物等的形式提供硼组分，尤以硼酸或硼的氧化物为佳。

通过取代元素的活性化合物反应，可以生成结晶化合物

$\text{NaB}_2\text{Mg}_4\text{Mn}_2\text{O}_x$ 。合适的取代元素化合物已在上文作过描述，在下文的实施例中还要对其作进一步说明。配制适宜的反应化合物的混合物，然后将其加热一定时间，使之足以形成结晶物质。通常，850到950℃左右的温度就足够了。当制备的混合氧化物组合物呈结晶化合物的特性时，组合物要求加入粘结剂或基质物质（诸如氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆和氧化镁等）。

不论制备那一种特定催化剂或任何使各组分结合，所得的组合物在使用前一般都要干燥，和在高温下焙烧。焙烧可在空气、氢气、氧化碳、水蒸汽和/或诸如氮气和稀有气体之类的情性气体下进行。



## 烃转化方法

---

本发明的催化剂组合物通常适用于烃转化方法。烃进料与活性组合物接触，产生烃产品、联产水和还原了的催化剂组合物。通过与诸如空气或其它含氧气体的接触，容易将还原了的催化剂组合物再氧化成活性态。此方法可以按周期性方式操作，使催化剂交替地与烃进料和含氧气体接触。此方法也可以按非周期性方法操作，使催化剂同时与烃进料和含氧气体接触。虽然本发明所用的操作条件不是严格的，但是温度一般是在约500 到约1000℃的范围内。气/固接触步骤可以按照任何已知技术（例如可以使固体处于固定床、流化床、移动床和沸腾床等形式）予以实现。固体可以被固定在一个接触区内，或者可以循环在许多接触区之间（例如在氧接触区和烃接触区之间）。

## 甲烷转化方法

---

本发明组合物的一个更特殊的应用是将甲烷转化成高级烃产物。这种方法包括使含甲烷的气体与含有硼促进的可还原的金属氧化物的组合物接触，以生成高级烃产物、联产水和含还原了的金属氧化物的组合物。进料除甲烷外，还可含其它烃或非烃组分，尽管甲烷含量一般应在约40—100 %（体积）的范围内，但最好是在约80—100 %（体积）的范围内，更好的是在90—100 %（体积）的范围内。操作温度一般是在约500 到1000℃的范围内。虽然本发明没有过细的严格限制，但是总压和甲烷分压会影响结果。较宜的操作压力是在约1 到100 个大气压的范围内，更宜的是在约1 到30个大气压的范围内。

如烃转化方法的说明中所指出的，可以采用包括各种气/固接触方式的各种方法的实施方案。

## 甲烷转化方法—共进料(COFEED)法

---

在本发明的一个广义甲烷转化方法的特别实施方案中，甲烷是在有气体氧化剂存在的条件下与硼促进的催化剂接触。

气体氧化剂选自分子态氧、氮的氧化物，和其混合物。气体氧化剂最好是一种含氧气体。较适宜的含氧气体为空气。适宜的氮的氧化物包括  $N_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $N_2O_5$  和  $NO_2$ 。一氧化二氮( $N_2O$ )是目前优先选用的氮的氧化物。

烃进料对气体氧化剂之比不是严格的，但是最好对此比值进行控制，以避免形成在可燃范围内的混合气。烃/气体氧化剂的体积比，较好的是在约0.1-100:1的范围内，更好的是在约1-50:1的范围内。业已发现，含约50-90% (体积) 甲烷的甲烷气体氧化剂进料混合物是最好的进料物流。

本发明的此实施方案的操作温度一般是在约300 °C到1200 °C的范围内，更好的是在约500 °C到约1000 °C的范围内。业已发现，在操作温度范围约800 °C到900 °C下与含锰的固体接触，可得到最好的结果。如果固体中含有诸如 In、Ge 或 Bi 之类金属的可还原氧化物，那末可选择的特定温度部分取决于所采用的特殊可还原的金属氧化物。如此，某些金属的可还原的氧化物可能需要的操作温度低于上述范围的上限，以尽量减少在与甲烷接触期间金属(或其化合物)的升华或蒸发。例如:(1)对于可还原的铟的氧化物，操作温度最好不超过约850 °C;(2)可还原锗的氧化物，操作温度最好不超过约850 °C;(3)可还原的铋的氧化物，操作温度最好不超过约850 °C。

甲烷接触步骤的操作压力，并非关键，但是业已发现，系统总压力和甲烷与氧的分压都对总的结果有影响。操作压力最好是在约0.1 到30个大气压的范围内。

对于气体反应流的空速，同样不是关键的，但是业已发现，它会影响总的结果，优先选用的总气体小时空速在约10到100,000 时<sup>-1</sup>的范围内，更好的是在约600 到40,000时<sup>-1</sup>的范围内。

使甲烷与还原性金属氧化物接触，可由甲烷制得高级烃，同时还产生联产水，并且使金属氧化物还原。之所以称为“还原了的金属氧化物”是因为其确切性质还不清楚。在本发明“共进料”的实施方案中，可还原的金属氧化物的再生是“就地”进行的，即通过使还原了的金属氧化物与同甲烷一道进入接触区的气体氧化剂接触的方法。

可以以固体定床，移动床或流化床的形式将接触固体放置在接触区内，对于本发明的此实施方案，当前优先选用的是固体固定床。

由接触区出来的流出物含有高级烃产品（例如，乙烯、乙烷和其它轻质烃类）、氧化碳、水、未反应的烃（例如甲烷）、氧气和含在进入接触区的含氧气体中的其它气体。可以从流出物中回收高级烃，如果需要，可以采用熟悉本工艺的人员所知道的技术，作进一步加工。未反应的甲烷可以回收和循环到接触区。

### 氧化脱氢方法

---

本发明组合物的另一个更专门的应用是用于可脱氢烃的脱氢。此方法包括使含有可脱氢烃的气体与由硼促进的可还原的金属氧化物组成的组合物接触，以生成脱氢烃产品，联产水和含还原了的金属氧化物的组合物。可脱氢烃包括各种烃类，例如： $C_2$  以上烷烃、环烷烃、烯烃和烷基芳烃等。脱氢产品在一定程度上视所选用的进料而定。例如：烷烃可以被脱氢，形成烯烃、二烯烃和炔烃等；烯烃可被脱氢，形成二稀烃和炔烃等。较好适宜的一类进料包括支链和直链的  $C_2 - C_5$  烷烃。一种较好的实施方案包括  $C_2 - C_5$  烷烃的氧化脱氢，形成相应的单烯烃。

操作温度一般是在约500 °C到1000°C的范围内。操作压力不是严格的，一般说来，此方法是在氧化脱氢的诸参数的范围内进行，只是使用一种新的催化剂。

## 实施例

---

参照下面诸实施例，对本发明作进一步说明，报道在下面的试验结果包括按碳摩尔计算的转化率和选择性。所报告的空速为气时空速(时)，以下用“GHSV”表示。甲烷和甲烷/空气的接触试验都是在用热氮气流将固体加热到反应温度之后进行的。

在每次甲烷接触试验的终了，用氮气吹扫反应器，并在空气流下使用固体再生(通常是800 °C,30分钟)。然后再用氮气吹扫反应器并重复循环。下面报告的结果是基于催化剂已达到“平衡”之后(即在新制备的催化剂的任何特性已消除之后)所收集的样品。

### 实施例I

按照摩尔比2:3 混合硼酸和乙酸锰(II),以制备催化剂。在空气中将此混合物在800 °C下焙烧16小时，当甲烷在800 °C和600 GHSV下与催化剂接触时，甲烷转化率为25%，C<sub>2</sub>以上烃产品选择性为27%

### 比较例 A

当甲烷在800 °C和860 GHSV与大量的氧化锰(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)接触时，甲烷的转化率为30%，C<sub>2</sub>以上烃产品选择性为4%。

## 实施例2

通过将二氧化锰(33.2克)、硼酸(11.3克)和氧化镁(42.3克)与足量的水在球磨机中混合制成糊状物,以制备催化剂。将此糊状物在100℃下干燥4小时,然后在空气中于900℃下焙烧16小时。表2中所列的是当催化剂与甲烷接触时所得的1分钟累积结果。

表 2

温度℃	G H S V	转化率, %	选择性, %		
			C <sub>2</sub> 以上	C O <sub>x</sub>	焦炭
825	1200	30.4	78.6	21.1	0.3
825	600	38.1	66.0	33.8	0.2
800	600	29.8	76.1	23.7	0.2

当等体积的甲烷/空气混合物在850℃和总G H S V 2400时<sup>-1</sup>下与催化剂接触时,所得甲烷转化率为25%, C<sub>2</sub>以上烃产品选择性为72%。

## 实施例3

通过将二氧化锰(33克)、硼酸(11克)、氢氧化钠(15克)和氧化镁(42克)在球磨机中混合,制备催化剂。这相当于Na/Mg/Mn/B的原子比约为7/12/4/2。混合物在空气中,900℃下焙烧16小时。最终催化剂含有结晶化合物Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·Mg<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>x</sub>,还含有一定量的超过化学计算量的Na、Mg、和Mn。表3中所列的是当甲烷与催化剂接触时所得到的2分钟累积结果。

表 3

温度, °C	G H S V	转化率, %	选择性, %		
			C <sub>2</sub> 以上	C O <sub>x</sub>	焦炭
825	1200	34.5	62.2	37.7	0.1
850	2400	32.0	60.5	39.5	0.1
825	600	75.3	24.8	73.2	2.0
800	600	17.0	77.1	22.6	0.3

当等体积的甲烷/空气混合物在350 °C和总G H S V 2400时 下与催化剂接触时, 甲烷转化率为24% , C<sub>2</sub> 以上烃产品选择性为70% 。

#### 实施例4

通过干混 Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub> O (29.4 克) 、 Mn(C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub> O (76.5 克) 和氧化镁 (25 克), 制备催化剂。这相当于 Na/Mg/Mn/ B 的原子比约为 1/4/2/2 。该混合物在空气中于 940 °C 下焙烧 16 小时, 最终催化剂含有结晶化合物 Na B<sub>2</sub> Mg<sub>4</sub> Mn<sub>2</sub> O<sub>x</sub>, 但不含超过化学计算量的任何取代元素。表 4 中所列的是在甲烷与催化剂接触时所得到的 2 分钟累积结果。

表 4

温度, °C	G H S V	转化率, %	选择性, %		
			C <sub>2</sub> 以上	C O <sub>x</sub>	焦炭
825	1200	13.0	77.7	21.5	0.8
850	600	38.1	66.0	33.8	0.2
800	600	29.8	76.1	23.7	0.2

当等体积的甲烷/空气混合物在850 °C和总G H S V 2400时<sup>-1</sup>下与催化剂接触时, 甲烷转化率为28.5%, C<sub>2</sub>以上烃产品选择性为69%。

#### 实施例5

通过将二氧化锰(32.2克)、硼酸(11.3克)、氧化镁(42.3克)和氢氧化锂(9.2克)在球磨机中混合, 制备催化剂。研制的混合物在空气中于900 °C下焙烧16小时。表5所列的是甲烷和催化剂在840 °C下接触时所得的累积结果。

表 5

试验时间, 秒	G H S V	转化率, %	选择性, %		
			C <sub>2</sub> 以上	C O <sub>x</sub>	焦炭
15	1200	36.7	77.5	17.1	5.4
15	2400	21.0	92.4	6.6	1.3
30	2400	16.2	93.1	5.6	1.2
60	1200	25.0	88.2	9.5	2.3

#### 实施例6 和比较例 B

通过将乙酸钠、硼酸、氧化镁和硝酸亚铁按照摩尔比1:2:4:2 混合, 制备实施例6 的催化剂。此混合物在空气中于940 °C下焙烧16小时。当与等体积的甲烷/ 空气混合物在850 °C和总G H S V 2400时<sup>-1</sup>下与催化剂接触时, 甲烷转化率为22.5% , C<sub>2</sub> 以上烃产品选择性为67% 。

按照上述实施例4 中的方法, 只是不要硼组分, 制备比较例 B的催化剂。当与等体积的甲烷/ 空气混合物在850 °C和总G H S V 2400时<sup>-1</sup>下与催化剂接触时, 甲烷转化率为18.2% , C<sub>2</sub> 以上烃产品选择性为41.0% 。



### 实施例7

通过将硼酸(6.7克) .  $\text{Na Mn O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (32.7 克) 和氧化镁(40.0 克) 在球磨机中混合, 制备催化剂。这相当于Na/Mg/Mn/ B的原子比约为3/18/3/2。混合物在空气中于850 °C下焙烧16小时, 最终的催化剂含有结晶化合物  $\text{Na Mg}_4\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_x$  (X射线衍射图所显示的结果见表6), 此外还含有超过化学计算量的Na、Mg 和Mn。

表 6

$d(\text{Å})$	I/ I <sub>0</sub>	$d(\text{Å})$	I/ I <sub>0</sub>
7.76	100	2.18	3
7.18	4	2.12	37
5.67	20	2.11	12
4.87	9	2.09	4
4.61	4	2.05	31
4.38	15	2.00	9
4.25	9	1.95	18
3.59	14	1.87	10
3.46	2	1.82	3
3.34	30	1.79	3
3.31	18	1.76	2
3.00	5	1.70	3
2.97	4	1.62	5
2.82	22	1.59	8
2.74	16	1.55	2
2.67	6	1.54	15

2.58	9	1.51	10
2.53	4	1.49	13
2.50	7	1.41	7
2.45	63	1.39	5
2.43	19	1.38	4
2.39	2	1.37	3
2.33	2	1.36	3
2.31	10	1.26	6
2.29	15		
2.23	4		
2.21	2		
2.19	2		

按照甲烷接触/ 氮吹扫/ 空气再生/ 氮吹扫这一循环周期，进行催化剂的寿命试验。在1200 G H S V下进行甲烷接触约1 分钟。每小时约循环5 次，进行了7 个月以上的试验。所得的综合结果如表7 所示。

表 7

循环次数	温度, °C	甲烷转化率, %	C <sub>2</sub> 以上选择性, %
1350	815	18	82
4050	815	26	78
6750	815	23	78
9450	815	26	74
12,150	815	24	74
14,850	815	20	78

17,550	820	26	76
20,250	820	24	76
22,950	820	23	82
27,000	820	26	73