



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165874

(51) Int. Cl.⁵ C 07 C 2/84,
E 01 J 23/04, 23/34, 32/00

(83)

(21) Patentsøknad nr. 855022
(22) Inngivelsesdag 13.12.85
(24) Løpedag 15.04.85
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. PCT/US85/00687
(86) Internasjonal inngivelsesdag 15.04.85
(85) Videreføringsdag 13.12.85
(41) Alment tilgjengelig fra 14.02.86
(44) Utlegningsdag 14.01.91

(71)(73) Søker/Patenthaver ATLANTIC RICHFIELD COMPANY,
515 South Flower Street,
Los Angeles, CA 90071,
US.

(72) Oppfinner JOHN A. JAECKER, Homewood, IL.
C. ANDREW JONES, Newton Square, PA.
JOHN A. SOFRANKO, West Chester, PA.
MARVIN F. L. JOHNSON, Homewood, IL.
HOWARD P. WITHERS JR, Douglasville, PA.
JOHN J. LEONARD, Springfield, PA.
E. WILLIAM BRÉDER JR, Oak Forest, IL.
US.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 16.04.84, US, nr. 600940, 600926,
600912, 600925, 601136,
18.12.84, US, nr. 683118.

(54) Oppfinnelsens benevnelse KATALYSATORBLANDING OG FREMGANGSMÅTE FOR
OMDANNELSE AV EN GASS OMFATTENDE METAN.

(57) Sammendrag En fremgangsmåte for omdannelse av metan til høyere
hydrokarbonprodukter ved at en gass omfattende metan
bringes i kontakt med et kontaktmiddel ved en valgt
temperatur, idet midlet omfatter et reduserbart
metalloksyd, en bærer av oksyden av silisium eller
jordalkalimetall, og et alkalimetall.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 851460, 841362,
USA (US) patent nr. 3928238, 4021371, 3987104, 3494972, 3804902.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en katalysatorblanding og det særegne ved katalysatorblandingen i henhold til oppfinnelsen er at den omfatter:

- (a) et material som tilveiebringer minst ett oksyd av minst ett metall, idet oksydet er reduserbart ved kontakt med metan ved en temperatur i området 500 til 1000°C for fremstilling av høyere hydrokarboner og vann,
- (b) minst ett alkalimetall eller forbindelse derav, og
- (c) en bærer valgt fra minst ett hydroksylert magnesiumoksyd som før tilsetningen av materialet som tilveiebringer det eller de nevnte oksyder av minst ett metall var blitt kalsinert, og/eller blandede oksyder av silisium og minst et jordalkalimetall.

Oppfinnelsen omfatter også en fremgangsmåte for omdannelse av en gass omfattende metan, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at gassen bringes i kontakt med et kontaktmiddel ved betingelser for omdannelse av gassen, der kontaktmidlet er en blanding som angitt i krav 1 til 15.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Oppfinnelsen vedrører katalytisk syntese av hydrokarboner fra en metankilde ved hjelp av en spesiell katalysator. En spesiell anvendelse av denne oppfinnelse er en metode for omdannelse av naturgass til lettere transporterbart material under anvendelse av en metanomdannelses-katalysator bestående av forkalsinert hydroksylholdig magnesiumoksyd og/eller blandede oksyder av silisium og minst et jordalkalimetall, samt et alkalimetall.

En hovedkilde for metan er naturgass. Andre kilder for metan har vært vurdert som brennstoffkilde (f.eks. metan tilstede i kull-leier eller dannet under gruvedrift). Forholdsvis små mengder metan frembringes også i forskjellige petroleumsprosesser.

165874

2

Sammensetningen av naturgass ved brønntoppen varierer, men det vesentlige tilstedeværende hydrokarbon er metan. F.eks. kan metaninnholdet i naturgass variere i området fra omtrent 40 til omtrent 95 volum%. Andre bestanddeler i naturgass inkluderer etan, propan, butan, pentan (og tyngre hydrokarboner), hydrogensulfid, karbondioksyd, helium og nitrogen.

Naturgass klassifiseres som tørr eller våt, i avhengighet av mengden av kondenserbare hydrokarboner inneholdt deri. Kondenserbare hydrokarboner omfatter generelt C_3+ hydrokarboner, selv om noe etan kan være inkludert. Gassbehandling er nødvendig for å endre sammensetningen av brønnehodegassen. Behandlingsanlegg befinner seg vanligvis på eller nær produksjonsfeltene. Konvensjonell behandling av brønntopp-naturgass gir behandlet naturgass inneholdende i det minste en hovedmengde metan.

Bruk av naturgass i stor skala krever ofte et komplisert og utstrakt rørledningssystem. Flytendegjøring har også vært anvendt som et middel for transport, men prosesser for flytendegjøring, transport og fornyet fordampning av naturgass er kompliserte, energikrevende og krever omfattende sikkerhetsforholdsregler. Transport av naturgass har vært et kontinuerlig problem ved utnyttelsen av naturgassressurser. Det ville være ytterst verdifullt å kunne omdanne metan (f.eks. naturgass) til lettere transporterbare produkter. Videre ville direkte omdannelse til olefiner som etylen eller propylen være ytterst verdifull for den kjemiske industri.

Det er nylig oppdaget at metan kan omdannes til høyere hydrokarboner ved hjelp av en prosess som omfatter at metan bringes i kontakt med et oksyderende syntesemiddel ved syntesebetingelser (f.eks. ved en temperatur valgt i området fra omtrent 500 til omtrent 1000°C). Et oksyderende syntesemiddel er en blanding som har som hovedkomponent i det minste

et oksyd av i det minste et metall, idet blandingen frembringer høyere C_2+ hydrokarbonprodukter, vann og en blanding omfattende et redusert metalloksyd når den bringes i kontakt med metan ved syntesebetingelser. Reduserbare oksyder av flere metaller er identifisert som i stand til å omdanne metan til høyere hydrokarboner. Spesielt er oksyder av mangan, tinn, indium, germanium, bly, antimon og vismutt mest nyttige.

Reaksjonsproduktet fra slike prosesser er hovedsakelig etylen, etan, andre lette hydrokarboner, karbonoksyder, koks og vann. Det ville være fordelaktig for disse oksyderende synteseprosesser å kunne redusere produksjonen av karbonoksyder og koks.

Det er følgelig et formål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedret prosess for omdannelse av metan til høyere hydrokarboner. Et ytterligere formål for oppfinnelsen er et forbedret oksyderende syntesemiddel, dvs. en katalysator som kan omdanne metan med reduserte biprodukt-selektiviteter.

Andre aspekter, formål og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå for den fagkyndige fra etterfølgende fremstilling med patentkravene.

Katalysatorblandingen i samsvar med oppfinnelsen er en blanding omfattende i det minste et reducerbart oksyd av i det minste et metall og en bærer. Det reducerbare oksyd frembringer høyere hydrokarbonprodukter, vann og et reducerbart metalloksyd når det bringes i kontakt med metan ved en temperatur valgt i området fra omtrent 500 til omtrent 1000°C. Betegnelsen "reducerbar" anvendes for å identifisere de oksyder av metaller som reduseres ved kontakt med metan ved syntesebetingelser. Betegnelsen "oksyd eller oksyder av metall eller metaller" inkluderer: (1) et eller flere metalloksyder (dvs. forbindelser beskrevet ved den generelle formel M_xO_y hvori M er et metall, O er oksygen og indeksene x og y betegner de relative atom-mengder av metall og oksyd i

blandingen); og/eller (2) en eller flere oksygenholdige metallforbindelser, med den betingelse at disse oksyder og forbindelser har evne til å gjennomføre produksjon av høyere hydrokarbonprodukter som angitt heri.

De foretrukne katalysatorblandinger omfatter reduserbare oksyder av metaller valgt fra gruppen bestående av mangan, tinn, indium, germanium, antimon, bly, vismutt og blandinger derav. De spesielt foretrukne kontaktmidler omfatter reduserbare oksyder av mangan og blandinger av reduserbare oksyder av mangan med andre oksyderende syntesemidler.

Ved den foretrukne utførelsesform kan i tillegg til mangan, andre reduserbare oksyder av metall være inkludert i blandinger i samsvar med oppfinnelsen. Disse andre reduserbare oksyder av metaller inkluderer oksyder av tinn, indium, germanium, antimon, bly, vismutt, praseodym, terbium, cerium, jern og rutenium. Ved visse utførelsesformer av oppfinnelsen er imidlertid blandingene karakterisert ved hovedsakelig fravær av en katalytisk effektiv mengde av jern for å skille fra kjente oksyderende dehydrogeneringskatalysatorer basert på bruken av mangan-ferriter.

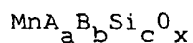
En klasse av foretrukne blandinger er karakterisert ved hovedsakelig fravær av katalytisk effektive mengder av nikkel og edelmetaller (f.eks. rhodium, palladium, sølv, osmium, iridium, platina og gull) og forbindelser derav for å nedsette de skadelige katalytiske virkninger av disse metaller og forbindelser derav til et minimum. F.eks., ved de betingelser (f.eks. temperatur) hvorunder de foreliggende blandinger anvendes, vil disse metaller gjerne fremme koks-dannelse og oksyder av disse metaller vil gjerne fremme dannelse av forbrenningsprodukter (CO_x), snarere enn de ønskede hydrokarboner. Betegnelsen "katalytisk effektiv" anvendes for å identifisere den mengde av nikkel, edelmetaller og forbindelser derav som når de er tilstede i vesentlig grad endrer fordelingen av produkter oppnådd ved

anvendelse av blandinger i samsvar med oppfinnelsen.

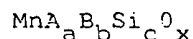
Bæreren omfatter hydroksylert magnesiumoksyd og/eller et blandet oksyd av silisium og minst et jordalkalimetall. Foretrukket er minst et av oksydene i det blandede oksyd magnesiumoksyd og det annet er silika.

Det foretrukne molforhold mellom magnesiumoksyd og silika er 1:1 eller mer og mer foretrukket i området omtrent 30:1 til omtrent 5:1. Spesielt gode resultater oppnås når dette forhold er omtrent 5:1.

Eksempler på spesifikke utførelsesformer innenfor denne brede klasse er beskrevet i det følgende.



En klasse av blandinger innenfor rammen for oppfinnelsen omfatter manganholdige oksyder, i det minste et alkalimetall eller forbindelser derav, og blandede oksyder av silisium og jordalkalimetaller, idet blandingen tilfredsstiller formelen:



hvor A er i det minste et alkalimetall, B er i det minste et jordalkalimetall, a er i området fra omtrent 0,1 til omtrent 10, b er innenfor området fra omtrent 0,1 til omtrent 90, c er innenfor området fra omtrent 1 til omtrent 90, idet summen av b + c er større enn omtrent 1 og x er antallet av oksygenatomer som kreves for å tilfredsstille valenstilstandene for de andre elementer. Når B er magnesium er b foretrukket i området fra omtrent 0,6 til omtrent 10. Når B er kalsium er b foretrukket i området fra omtrent 0,4 til omtrent 10. Når B er barium er b foretrukket i området fra omtrent 0,1 til omtrent 5.

Mens de relative mengder av jordalkalimetaller og silisium i blandingen ikke antas å være snevert kritiske, har foretrukne SiO_2 -MgO-komponenter blitt identifisert. En komponent består av silika-magnesiumoksyd hvori forholdet c:b er i området omtrent 2-3:1. En annen komponent består av

165874

6

magnesiumoksyd-silika, hvori forholdet b:c er i området fra omtrent 5-30:1.

Blandingen kan fremstilles fra silika og jordalkalimetall-oksyder som MgO , CaO , SrO og BaO . Andre kilder for blandede oksyder kan imidlertid også anvendes (f.eks. $MgSiO_4$, $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 , $CaMg(SiO_3)_2$ og $Ca_2BaSi_3O_9$).

Betegnelsen "hydroksylert magnesiumoksyd" betyr et magnesiumoksyd avledet fra magnesiumhydroksyd eller en magnesiumholdig komponent som er bragt i kontakt med en hydroksyl-holdig komponent. Det hydroksylerte magnesiumoksyd blir foretrukket avledet fra magnesiumhydroksyd (f.eks. magnesiumoksyd fremstilt fra sjøvann). Et slikt egnet magnesiumoksyd er kommersielt tilgjengelig fra CRI Industries som "MgO-700".

Alternativt kan det hydroksylerte magnesiumoksyd være avledet fra andre kilder enn magnesiumhydroksyd som f.eks. en magnesiumholdig komponent som er bragt i kontakt med et hydroksyl-holdig material (f.eks. en eller flere forbindelser inkluderende hydroksyl-grupper). Slikt hydroksyl-holdig material inkluderer natrium-hydroksyd-kalium-hydroksyd, litium-hydroksyd, lesket kalk, kalsium-hydroksyd og hydroksyder av barium. En metode for fremstilling av det foreliggende hydroksylerte magnesiumoksyd omfatter at man bringer en magnesiumholdig komponent i kontakt med (a) vann i en forlenget periode eller (b) kokende vann. En hvilken som helst egnet magnesiumholdig komponent kan anvendes for fremstilling av hydroksylert magnesiumoksyd. Eksempler inkluderer magnesiumoksyd, magnesiumklorid og magnesiumsalter.

Et viktig trekk ved den foreliggende oppfinnelse er forkalsineringen av den hydroksylerte magnesiumoksydbærer før tilsetningen av i det minste et metall. Det hydrolyserte magnesiumoksyd kalsineres før tilsetningen av i det minste et metall ved en forhøyet temperatur i en oksygenholdig gass. Den spesielle forkalsineringstemperatur

vil variere, men er foretrukket mellom 300°C og 1200°C.

Bæreren fremstilles foretrukket i pulverisert form, mer foretrukket med en partikkelstørrelse på fra omtrent 20 til omtrent 200 mikrometer og enda mer foretrukket omtrent 100 mikrometer. Bæreren tørkes i den utstrekning at etter etterfølgende sintring vil partiklene ikke dampe eller knuses. Foretrukket har partiklene et vanninnhold på mindre enn 1,0 vekt% vann.

Foretrukket sintres bæreren til en forhøyet temperatur (dvs. oppvarmes til en høy temperatur uten å smelte bæreren) ved i en kort tid å bli utsatt for en temperatur høy nok til å bevirke minst delvis smelting av overflaten av partiklene. Denne eksponering kan foregå før eller etter tilsetningen av det metall som danner i det minste et reduserbart oksyd (f.eks. avledet fra natrium eller litiumpermanganat, eller blandinger av mangan og natrium eller litiumsalter). Den forhøyede sintringstemperatur varierer med sammensetningen av det material som sintres. Ved en foretrukket utførelsesform er den forhøyede temperatur lik omtrent 0,33 av den normale smeltetemperatur av materialet i bæreren.

Eksponering for den høye temperatur kan gjennomføres ved at partiklene tillates kort kontakt med en flamme eller en varm overflate. Alternativt kan en laser eller annen elektromagnetisk strålingskilde med en begrenset dybde for overflatepenetrering av bæreren anvendes. Graden av overflatesintring kan styres ved hjelp av temperaturen i flammen eller av den varme overflate, ved intensiteten av lyset, eller ved lengden av tiden for eksponeringen.

Partiklene bør hurtig fjernes fra varmekilden slik at virkningen av sintringen begrenses til den ønskede dybde. Fjernelse fra flammen eller den varme overflate kan utføres ved hjelp av forskjellige innretninger, således ved transport av partiklene ut fra området for den varme substans, ved avkjøling av den varme substans med et annet material,

165874

8

ved å bringe partiklene i kontakt med en varmfelle for å fjerne den varme som absorberes fra den varme substans, eller ved kombinasjon av disse og andre metoder. Når en laser anvendes kan dens lys avbøyes eller absorberes. Fjernelse av varme ved stråling eller konduksjon foretrekkes.

Tilsetningen av damp eller en inert gass (som nitrogen) eller en reaktiv gass (som hydrogenklorid) foretrekkes for å styre sintringsprosessen.

Foretrukne sintringstemperaturer for bærer materialet er i området fra omtrent 921°C til omtrent 2300°C for magnesiumoksyd og fra omtrent 560°C til omtrent 1710°C for silika. Sintringen av bæreren kan foregå i en tidsperiode i området fra omtrent 0,5 min. til omtrent 15 min. eller mer, foretrukket i en tidsperiode i området fra omtrent 1 min. til omtrent 10 min.

Fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer foretrukket bærerblandinger som fremviser et overflateareal på fra omtrent 30 til 90 m² pr. g.

Foretrukket omfatter metallet i katalysatorblandingen i samsvar med oppfinnelsen, mangan, hvis oksyd er reduserbart. Generelt inneholder de foretrukne blandinger mer enn omtrent 50 vekt% av bæreren, men foretrukket inneholder de mer enn omtrent 60 vekt% av bæreren. Sagt på en annen måte er mangan foretrukket tilstede i en mengde i området fra omtrent 1 til 40 vekt% basert på den kombinerte vekt av manganet og bæreren, mer foretrukket i området fra omtrent 5 til omtrent 30 vekt%. Atomforholdet mellom alkalimetall og mangan er foretrukket i området fra omtrent 0,01:1 til omtrent 10:1.

Andre tilsetningsmidler kan også innlemmes i blandinger i samsvar med oppfinnelsen. F.eks. er tilsetning av en fosforforbindelse funnet å forbedre stabiliteten av blandingen. Når det anvendes kan fosfor være tilstede opp til en mengde som gir et forhold fosfor til mangan på omtrent 2:1. Hvis fosfor anvendes er det ønskelig å tilføre det

under katalysatorfremstillingen i form av fosfater av alkalimetaller (f.eks. ortofosfater, metafosfater og pyrofosfater). Pyrofosfater foretrekkes. Natriumpyrofosfat foretrekkes spesielt. Fosfor kan tilveiebringes også i andre former. Eksempler inkluderer ortofosforsyre, ammoniumfosfater og ammoniumhydrogenfosfater.

Ytterligere eksempler på andre komponenter som kan være tilstede i blandingen i samsvar med oppfinnelsen inkluderer halogen og chalcogen-forbindelseskomponenter. Disse komponenter kan tilsettes enten under fremstillingen av katalysatoren eller under bruken.

Katalysatorblandingen i samsvar med oppfinnelsen inneholder i tillegg de ovennevnte elementer, i det minste et alkalimetall. Natrium og/eller forbindelser derav er en spesielt foretrukket alkalimetallkomponent. Med de unntagelser som er nevnt andre steder heri er de atomforhold hvori disse materialer kombineres for å danne kontaktmidlet ikke snevert kritiske. De foretrukne atomforhold mellom den reduserbare oksydkomponent (uttrykt som metallet, f.eks. Mn) og alkalimetallkomponenter (uttrykt som metall, f.eks. Na) er imidlertid i området fra omtrent 0,1:1 til omtrent 100:1, mer foretrukket i området fra omtrent 0,3:1 til omtrent 10:1. Det foretrukne molforhold mellom silika og alkalimetall er omtrent 50:1 til omtrent 1:1 og mer foretrukket omtrent 0,5:1 til omtrent 10:1. Mest foretrukket er forholdet omtrent 1:1 til omtrent 3:1.

Alkalimetallkomponenten kan tilsettes til bærerens før eller under utfelling, samutfelling eller impregnering av det reduserbare oksyd og bærerens.

Bærerens kan bringes i kontakt med en passende alkalimetallkomponent som ikke skal forstyrre bærerfunksjonen, den reduserbare oksydfunksjon eller fremgangsmåten for kombinerings

165874

10

av bæreren med det reduserbare oksyd. Foretrukket er alkali-metallkomponenten en basisk sammensetning av alkalimetallet. Mer foretrukket velges alkalimetallkomponenten fra en gruppe bestående av natriumhydroksyd, natriumacetat, litiumhydroksyd, litiumacetat og blandinger derav.

Katalysatorblandingen kan fremstilles ved hjelp av en hvilken som helst passende metode. Konvensjonelle metoder som utfelling, samutfelling, impregnering, granulering og forstøvningstørking kan anvendes.

En passende fremstillingsmetode for katalysatorblandingen inkluderer fremstillingen av en vandig slurry av magnesium og silikagel og blanding av slurrien med en oppløsning av det reduserbare oksyd.

Ved en annen passende metode fremstilles bæreren og tørkes, og impregneres så med de passende metallforbindelser som inkluderer acetater, acetylacetonater, oksyder, karbider, karbonater, hydroksyder, formiater, oksalater, nitrater, fosfater, sulfater, sulfider, tartrater, fluorider, klorider, bromider eller jodider av metallene.

Etter blandingen av slurrien med oppløsningen eller impregneringen tørkes den resulterende sammensetning i en ovn for å fjerne løsningsmiddel og det tørkede faststoff fremstilles for bruk ved kalsinering ved forhøyede temperaturer i en oksygenholdig gass (f.eks. luft) før bruken i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Spesielle kalsineringstemperaturer vil variere i avhengighet av den spesielle metallforbindelse eller forbindelser som anvendes. Foretrukket velges lufttemperaturen i området fra omtrent 300 til 1200°C.

I tillegg til metan, kan den tilførsel som er foretrukket anvendes ved fremgangsmåten, i henhold til oppfinnelsen inneholde andre hydrokarbon- eller ikke-hydrokarbon-komponenter, selv om metaninnholdet typisk bør være i området fra omtrent 40 til omtrent 100 volum%, foretrukket omtrent 80 til omtrent 100 volum%, mer foretrukket fra omtrent 90 til omtrent 100 volum%.

Arbeidstemperaturene for kontaktbehandlingen av metanet med katalysatorblandingen velges i området fra omtrent 500 til 1000°C, idet den spesielle valgte temperatur avhenger av det eller de spesielle reduserbare metalloksyder som anvendes i katalysatorblandingen. F.eks. kan reduserbare oksyder av visse metaller kreve arbeidstemperaturer under den øvre del av det angitte område for å nedsette sublimering eller flyktiggjøring av metallene (eller forbindelsene derav) under metankontakten til et minimum. Eksempler inkluderer reduserbare oksyder av indium, germanium, og vismutt (arbeidstemperaturer vil foretrukket ikke overstige omtrent 850°C).

Arbeidstrykk for metan-kontakttrinnet er ikke hittil ansett kritiske for oppfinnelsen. Både det generelle systemtrykk og partialtrykket for metan er imidlertid funnet å påvirke de samlede resultater. Foretrukne arbeidstrykk er i området fra omtrent 1 til omtrent 30 atmosfærer.

Kontakten mellom metan og et reduserbart metalloksyd for å danne høyere hydrokarboner fra metan frembringer også reduserte metalloksyder og vann. Den nøyaktige natur av de reduserte metalloksyder er ukjent og de omtales derfor heri som "reduserte metalloksyder". Regenerering av et reduserbart metalloksyd gjennomføres lett ved å bringe slike reduserte materialer i kontakt med oksygen (f.eks. en oksygenholdig gass som f.eks. luft) ved forhøyede temperaturer, foretrukket ved en temperatur valgt i området omtrent 300 til omtrent 1200°C idet den spesielle temperatur som

velges er avhengig av det eller de metaller som er inkludert i katalysatorblandingen.

Ved gjennomføring av den foreliggende prosess kan det anvendes apparatur med en enkelt reaktor inneholdende et stasjonært lag av faststoffer med intermitterende eller pulsert strøm av en første gass omfattende metan etterfulgt av intermitterende eller pulsert strøm av en annen gass omfattende oksygen (f.eks. oksygen, oksygen fortynnet med en inert gass, eller luft, foretrukket luft). Metankontakttrinnet og oksygenkontakttrinnet kan også gjennomføres i fysisk separate soner med faststoffer som resirkuleres mellom de to soner.

En egnet metode for syntese av hydrokarboner fra en metankilde omfatter således: (a) en gass omfattende metan bringes i kontakt med partikler omfattende et kontaktmiddel for å danne hydrokarbonprodukter, vann og reduserte metalloksyder; (b) partiklene omfattende reduserte metalloksyder fjernes fra den første sone og de reduserte partikler bringes i en annen sone i kontakt med den oksygenholdige gass for å danne partikler omfattende en katalysatorblanding; og (c) partiklene frembragt i den annen sone returneres til den første sone. Trinnene gjentas foretrukket i det minste periodevis og mer foretrukket er trinnene kontinuerlige. Ved den mer foretrukne utførelsesform sirkuleres faststoffene kontinuerlig mellom i det minste en metankontaktsone og i det minste en oksygenkontaktsone.

Partikler omfattende et reduserbart metalloksyd som bringes i kontakt med metan kan opprettholdes som fluidiserte, gjennomboblede eller medrevne lag av faststoffer. Foretrukket bringes metan i kontakt med et fluidisert lag av faststoffer.

Tilsvarende kan partikler omfattende reduserte metalloksyder som bringes i kontakt med oksygen opprettholdes som

fluidiserte, gjennomboblede eller medrevne lag av faststoffer. Foretrukket bringes oksygen i kontakt med et fluidisert lag av faststoffer.

Ved den mer foretrukne utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse blir metantilførsel og partikler omfattende en katalysatorblanding innført kontinuerlig i en metankontaktsone opprettholdt under syntesebetingelser. Syntesebetingelser inkluderer de temperaturer og trykk som er beskrevet i det foregående. Gassformede reaksjonsprodukter fra metankontaktsonen (separert fra medrevne faststoffer) behandles videre (f.eks. føres gjennom et fraksjoneringsystem hvori de ønskede hydrokarbonprodukter separeres fra uomsatt metan og forbrenningsprodukter). Uomsatt metan kan utvinnes og resirkuleres til metankontaktsonen.

Partikler omfattende reduserte metalloksyder bringes i kontakt med oksygen i en oksygenkontaktsone i en tid tilstrekkelig til å oksydere i det minste en del av de reduserte metalloksyder for å frembringe et reduserbart metalloksyd og å fjerne (dvs. forbrenne) i det minste en del av eventuelle karbonholdige avsetninger som kan dannes på partiklene i metankontaktsonen. Betingelsene i oksygenkontaktsonen vil foretrukket inkludere en temperatur valgt i området omtrent 300 til omtrent 1200°C, trykk opp til omtrent 30 atm. og gjennomsnittlig partikkelkontaktid i området omtrent 1 min. til omtrent 120 min. Tilstrekkelig oksygen tilveiebringes foretrukket for å oksydere alle reduserte metalloksyder for å frembringe et reduserbart metalloksyd og fullstendig forbrenne ethvert karbonholdig avsatt material avsatt på partiklene. I det minste en del av partiklene omfattende katalysatorblandingen som frembringes i oksygenkontaktsonen blir returnert til metankontaktsonen.

En annen mer spesifikk anvendelse for blandinger i samsvar med oppfinnelsen er dehydrogeneringen av dehydrogenerbare hydrokarboner. Prosessen omfatter at en gass omfattende

165874

14

et dehydrogenerbart hydrokarbon bringes i kontakt med en blanding i samsvar med oppfinnelsen for å frembringe det hydrogenerte hydrokarbonprodukt, vann og en blanding omfattende et redusert metalloksyd. Dehydrogenerbare hydrokarboner inkluderer en lang rekke hydrokarboner (f.eks. C_2+ alkaner, cykloalkaner, olefiner, alkylaromatiske bestanddeler, etc.). Det dehydrogenerte produkt avhenger delvis av den valgte tilførsel. F.eks. kan alkaner dehydrogeneres til å danne olefiner, diolefiner, alkyner, etc. og olefiner kan dehydrogeneres til å danne diolefiner, alkyler, etc. En foretrukket klasse av tilførsel omfatter C_2-C_4 alkaner. En foretrukket prosess-utførelsesform omfatter oksyderende dehydrogenering av C_2-C_5 alkaner til å danne de tilsvarende mono-olefiner.

Arbeidstemperaturer for en slik prosess er generelt i området 500 til omtrent $1000^{\circ}C$. Arbeidstrykk er ikke snevert kritiske. Generelt gjennomføres prosessen innenfor parametrene for den vanlige oksyderende dehydrogenerings-teknikk, men anvender en ny katalysator.

Takten for faststoff-fjernelse fra metankontaktsonen holdes ønskelig i likevekt med takten for faststoffer som føres fra oksygenkontaktsonen til metankontaktsonen slik at det opprettholdes en hovedsakelig konstant bestand av partikler i metankontaktsonen, slik at stabil drift av syntesystemet muliggjøres.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere med henvisning til de etterfølgende eksempler.

EKSEMPLER

Metankontakt-forsøk ble foretatt ved omtrent atmosfæretrykk i kvartsrør-reaktorer (12 mm indre diameter) som var delvis fylt med 10 ml katalysatorblanding. Reaktorene ble bragt

opp til temperatur under en strøm av oppvarmet nitrogen som ble ombyttet til metan ved begynnelsen av forsøket. Med mindre annet er angitt hadde alle metankontakt-forsøk beskrevet i eksemplene en varighet på 2 min. Ved slutten... av hvert metankontakt-forsøk ble reaktoren spylt med nitrogen og faststoffene ble regenerert under en strøm av oppvarmet luft (vanligvis ved 800°C i 30 min.) Reaktoren ble så på nytt spylt med nitrogen og syklusen gjentatt. De fleste av de resultater som er angitt i det følgende er basert på de kumulative prøver samlet etter at katalysatorblandingerne var "bragt i likevekt" (dvs. etter de vanlige opptredende egenskaper av de friske katalysatorblandinger var forsvunnet). Dette tillater mer meningsfylt sammenligning mellom katalysatorblandinger innenfor oppfinnelsens ramme og andre katalysatorblandinger. Tre til seks sykluser med metankontakt og regenerering er vanligvis tilstrekkelig for å ekvibrere katalysatorblandingerne.

Volumhastigheter er angitt som gass-volumhastigheter pr. time (time^{-1}) (GHSV) og var 600 GHSV med mindre annet er angitt.

Eksempel I

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 400 ml vann. 138 g magnesiumoksyd (Fischer MgO , tung U.S.P.) ble kalsinert i 16 timer ved 800°C . Natriumpermanganatoppløsningen og det kalsinerte magnesiumoksyd ble oppslemmet i 1 time ved 66°C . Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C , knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C .

Eksempel II

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 300 ml vann. 122 g magnesiumoksyd (Fisher MgO , tung U.S.P.) ble kalsinert i 16 timer ved 550°C . Natrium-

165874

16

permanganatoppløsningen, 100 g av kolloidal silika ("Nalco 2326"), og det kalsinerte magnesiumoksyd ble oppslemmet i 1 time ved 66°C. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Eksempel III

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 300 ml vann. Oppløsningen, 128 g magnesiumoksyd (Catalyst Resources, Inc., MgO-700 forløper (uten tilsetning av silika)) og 100 g kolloidalt silika ("Nalco 2326") ble oppslemmet i 1 time ved 66°C. Det faste material ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Eksempel IV

534 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 1500 ml vann og fortynnet opp til 1900 ml. 2620 g magnesiumoksyd (Basic Chemical Co. "Magox 95") ble kalsinert i 16 timer ved 550°C. Det kalsinerte magnesiumoksyd ble impregnert med natriumpermanganatoppløsningen. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Eksempel V

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 100 ml vann. Natriumpermanganatoppløsningen, 100 g kolloidalt siliks 2326 og 307 magnesiumoksyd (Basic Chemical Co. "Magox 95" forløper, slam) ble oppslemmet i 1 time ved

66°C. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Eksempel VI

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 400 ml vann. 138 g magnesiumoksyd (Mallinckrodt MgO , U.S.P.) ble kalsinert i 16 timer ved 800°C. Natrium-permanganatoppløsningen og det kalsinert magnesiumoksyd ble oppslemmet i 1 time ved 66°C. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Eksempel VII

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 300 ml vann. 122 g magnesiumoksyd (Mallinckrodt MgO , U.S.P.) ble kalsinert i 16 timer ved 550°C. Natrium-permanganatoppløsningen, 100 g kolloidalt silika ("Nalco 2326") og det kalsinert magnesiumoksyd ble oppslemmet i 1 time ved 66°C. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Tabell 1

Atom-forhold vs. Na

Eks.	Test					%	%	% C_2
Nr.	Nr.	Na	Mn	Mg	Si	Omd.	Selek.	Utbytte
I	5511-09	1	1	24.0	--	14.2	81.8	11.6
II	5508-20	1	1	21.0	1.8	20.5	65.6	13.4
III	5526-09	1	1	21.0	1.8	20.7	58.9	12.2
IV	5504-19	1	1	24.0	--	13.0	52.6	6.8
V	5524-01	1	1	21.0	1.8	19.0	48.7	9.3
VI	5515-01	1	1	24.0	--	14.3	82.5	11.8
VII	5501-08	1	1	21.0	1.8	15.3	59.1	9.0

165874

18

Silika/magnesiumoksyd-bæreren assosiert med det reduserbare oksyd er vist å være mer selektiv enn motstykket med silika/magnesiumoksyd-bærer.

Eksempel VIII

470 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 1000 ml vann og fortynnet til 2617 ml. 2380 g magnesiumoksyd (Catalyst Resources, Inc. MgO-700 tablettet magnesiumoksyd) ble knust og kalsinert i 16 timer ved 550°C . Det kalsinerte magnesiumoksyd ble impregnert med natriumpermanganatoppløsningen. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C og deretter kalsinert i 16 timer ved 800°C .

Eksempel IX

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 100 ml vann og fortynnet til 130 ml. 138 g magnesiumoksyd (Fisher MgO, tung U.S.P.) ble kalsinert i 16 timer ved 550°C . Det kalsinerte magnesiumoksyd ble impregnert med natriumpermanganatoppløsningen. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C og deretter kalsinert i 16 timer ved 800°C .

Eksempel X

27,6 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 100 ml vann og fortynnet til 130 ml. 138 g magnesiumoksyd (Martin-Marietta 500 G30) ble kalsinert i 16 timer ved 550°C . Natriumpermanganatoppløsningen ble impregnert på det kalsinerte magnesiumoksyd. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C og deretter kalsinert i 16 timer ved 800°C .

Eksempel XI

534 g $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pfaltz og Bauer SO-5560) ble oppløst i 1500 ml vann og fortynnet til 1900 ml. 2620 g magnesiumoksyd (Basic Chemical Co. "Magox 95") ble kalsinert i 16 timer ved 550°C . Det kalsinerte magnesiumoksyd ble impregnert med

natriumpermanganatoppløsningen. Produktet ble tørket i 2 timer ved 110°C, knust og deretter siktet gjennom en 60-mesh sikt. Pulveret ble så kalsinert i 16 timer ved 800°C.

Resultater gjengitt i det følgende i tabell 2 er basert på analyser av kumulative prøver samlet under det tredje to-minutters metankontaktforsøk for hver katalysatorblanding. Forsøksbetingelsene var 800°C.

Tabell 2

Eks. nr.	Test nr.	Syklus	% omd.	% Selek.	% C ₂ Utbytte
VIII	5511-08	3	15,1	67,1	10,1
IX	5517-09	3	14,2	81,8	11,6
X	5473-01	3	23,3	6,5	1,5
XI	5504-19	3	13,0	52,6	6,8

Eksempel XII

Magnesium-klorid ble oppløst i vann og hydrolysert med vandig natrium-hydroksyd. Magnesium-hydroksyd-bunnfallfallet som dannet seg ble samlet ved filtrering, vasket med vann, tørket ved 110°C og deretter kalsinert ved 500°C i luft i 16 timer. Denne magnesiumhydroksydbærer ble impregnert med vandig natriumpermanganat til et 13 % innhold av permanganat og deretter kalsinert ved 1000°C i luft i 16 timer. Katalystorblandingen inneholdt 5 vekt% mangan og 2,1 vekt% natrium på magnesiumoksyd. Blandingen ble anvendt i metan-omdannelsesprosessen til å gi resultatene vist i følgende tabell 3.

165874

20

Tabell 3

°C	GHSV time ⁻¹	% omd.	Selektivitet						
			C ₂ =	C ₂	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂	Koks
825	1200	23.8	33.1	15.0	5.8	4.3	1.5	40.2	0
850	1200	28.2	28.4	12.6	4.9	3.5	4.3	46.2	0
825	600	42.5	26.6	9.2	4.7	14.9	0	44.4	0

Eksempel XIII

Prosedyren i eksempel XII ble gjentatt, med unntagelse at magnesiumacetatet ble anvendt i stedet for magnesiumklorid. Resultatene av metanforsøkene er vist i følgende tabell 5.

Tabell 5

°C	GHSV time ⁻¹	% Omd.	Selektivitet						
			C ₂ =	C ₂	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂	Koks
825	1200	10.5	38.0	38.0	5.7	3.8	0	13.6	.8
850	1200	11.6	34.4	28.0	5.2	2.9	0	27.9	1.6
825	600	16.7	43.5	34.0	6.3	4.2	0	11.4	.6

Eksempel XIV

Magnesiumacetat ble kalsinert ved 450°C i luft i 16 timer til å gi magnesiumoksyd. Dette kalsinerte magnesiumoksyd ble impregnert med vandig natriumpermanganat til et 13 % innhold av permanganat og kalsinert ved 1000°C i luft i 16 timer. Katalysatorblandingen inneholdt 5 vekt% mangan og 2,1 vekt% natrium på magnesiumoksyd. Kontaktmidlet ble anvendt ved metanomdannelsesprosessen til å gi resultatene vist i følgende tabell 6.

Tabell 6

<u>Temp °C</u>	<u>GHSV, time⁻¹</u>	<u>% Omdannelse</u>	<u>% C₂</u> <u>Selektivitet</u>
800	600	32,5	27,5
825	600	36,0	21,0
825	1200	22,0	18,0

PATENTKRAV

1. Katalysatorblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

(a) et material som tilveiebringer minst ett oksyd av minst ett metall, idet oksydet er reduserbart ved kontakt med metan ved en temperatur i området 500 til 1000°C for fremstilling av høyere hydrokarboner og vann,

(b) minst ett alkalimetall eller forbindelse derav, og

(c) en bærer valgt fra minst ett hydroksylert magnesiumoksyd som før tilsetningen av materialet som tilveiebringer det eller de nevnte oksyder av minst ett metall var blitt kalsinert, og/eller blandede oksyder av silisium og minst et jordalkalimetall.

2. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren omfatter hydroksylert magnesiumoksyd avledet fra magnesiumhydroksyd eller omfatter en magnesiumholdig komponent som er bragt i kontakt med et hydroksylholdig material.

3. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren omfatter magnesiumoksyd og silisiumoksyd i et molart forhold mellom magnesiumoksyd og silisiumoksyd på omtrent 50:1 til omtrent 1:1, mer foretrukket omtrent 30:1 til 5:1.

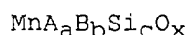
165874

22

4. Blanding som angitt i krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at molforholdet mellom silisiumoksyd og alkalimetall er i området fra omtrent 0,5:1 til omtrent 10:1.
5. Blanding som angitt i krav 1 til 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten av i det minste en del av bæreren er sintret ved en forhøyet temperatur før tilsetningen av den eller de nevnte materialer som tilveiebringer det eller de nevnte oksyder av minst ett metall.
6. Blanding som angitt i krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sintringen omfatter oppvarming av bæreren til omtrent 1/3 av den normale smelte-temperatur for materialet i bæreren.
7. Blanding som angitt i krav 5 eller 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at overflatearealet av bæreren er fra omtrent 30 til omtrent 90 m² pr. gram.
8. Blanding som angitt i krav 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet eller metallene er valgt fra mangan, tinn, indium, germanium, antimon, bly, bismut og blandinger derav, og at alkalimetallet er valgt fra litium, natrium, kalium, rubidium, cesium og blandinger derav, og foretrukket natrium, natriumforbindelser, og blandinger derav.
9. Blanding som angitt i krav 1 til 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet omfatter mangan i en mengde på omtrent 1 til omtrent 40 vekt%, og foretrukket fra omtrent 5 til omtrent 30 vekt%, basert på den kombinerte vekt av manganet og bæreren, idet blandingen er hovedsakelig fri for katalytisk effektivt jern.
10. Blanding som angitt i krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at atomforholdet mellom

alkalimetallet og mangan er i området fra omtrent 0,01:1 til omtrent 10:1.

11. Blanding som angitt i krav 9 eller 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den tilfredstiller
formelen



hvor A er minst et alkalimetall, B er minst et jordalkali-
metall, a er i området fra 0,1 til omtrent 10, b er i området
fra omtrent 0,1 til omtrent 90, c er i området fra omtrent 1
til omtrent 90, idet summen av b + c er større enn omtrent 1 og
x er antallet oksygenatomer som kreves av valenstilstandene av
de andre elementer.

12. Blanding som angitt i krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at B er magnesium og b er
foretrukket i området 0,6 til omtrent 10 og B er kalsium og b
er foretrukket i området fra omtrent 0,4 til 10, eller B er
barium og b er foretrukket i området omtrent 0,1 til omtrent
5.

13. Blanding som angitt i krav 11 eller 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at B er magnesium og for-
holdet mellom c og b er i området omtrent 2:1 til omtrent 3:1,
idet forholdet mellom b og c er i området fra omtrent 5:1 til
omtrent 30:1.

14. Blanding som angitt i krav 11 til 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at A er natrium, litium
eller kalium og når A er natrium, er a foretrukket i området
fra omtrent 0,1 til omtrent 3,3.

15. Blanding som angitt i krav 1 til 14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere omfat-
ter minst en halogenkomponent, en chalcogenkomponent og en
fosforkomponent.

165874

24

16. Fremgangsmåte for omdannelse av en gass omfattende metan, karakterisert ved at gassen bringes i kontakt med et kontaktmiddel ved betingelser for omdannelse av gassen, der kontaktmidlet er en blanding som angitt i krav 1 til 15.