

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166319 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1233/85

(51) Int.Cl.5

C 07. C 2/82
// C 10 G 5/00

(22) Indleveringsdag: 19 mar 1985

(24) Løbødag: 10 aug 1984

(41) Alm. tilgængelig: 19 mar 1985

(44) Fremlagt: 05 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: PCT/US84/01284

(86) International indleveringsdag: 10 aug 1984

(85) Videreførelsesdag: 19 mar 1985

(30) Prioritet: 12 aug 1983 US 522937 12 aug 1983 US 522936 16 apr 1984 US 600654

(71) Ansøger: *ATLANTIC RICHFIELD COMPANY; 515 South Flower Street; Los Angeles; California 90071, US

(72) Opfinder: C. Andrew *Jones; US, John A. *Sofranko; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrid-produkter

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4205194

(57) Sammendrag:

1233-85

En forbedret fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrid-produkter ved at bringe en methanholdig gas i kontakt med et oxidativt syntesemiddel under syntesebetingelser, og ejendommelig ved, at methan bringes i kontakt med et oxidativt syntesemiddel indeholdende en aktiverende mængde af alkalimetal, jordalkalimetal og/eller forbindelser deraf. Stabilitet af det aktiverede kontaktmiddel forbedres ved tilstedeværelse af phosphor.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrid-produkter. En særlig anvendelse for denne opfindelse er en fremgangsmåde til omdannelse af naturgas til et lettere transportabelt materiale.

En væsentlig methankilde er naturgas. Andre methankilder har været i betragtning som brændselforsyning, f.eks. det methan, der er til stede i kulaflejringer eller dannes under operationer i mineindustrien. Relativt små mængder methan fremstilles også ved forskellige petroleumsprocesser.

Sammensætningen af naturgas ved borehullet varierer, men det væsentlige carbonhydrid, der foreligger, er methan. For eksempel kan methanindholdet i naturgas variere inden for området fra ca. 40 til ca. 95 volumen%. Andre bestanddele i naturgas omfatter ethan, propan, butaner, pentan (og tungere carbonhydrider), hydrogensulfid, carbondioxid, helium og nitrogen.

Naturgas klassificeres som tør eller våd alt efter den deri indeholdte mængde af kondenserbare carbonhydrider. Kondenserbare carbonhydrider omfatter i almindelighed C_3+ -carbonhydrider, selvom der kan være indeholdt noget ethan. Det er nødvendigt med gaskonditionering for at ændre sammensætningen af borehulsgas, og procesfaciliteter er i almindelighed anbragt i eller nær produktionsfelterne. Konventionel oparbejdning af borehuls-naturgas giver oparbejdet naturgas indeholdende ihvertfald en hovedmængde af methan.

Anvendelse af naturgas i stor målestok kræver ofte et kompliceret og kostbart rørledningssystem. Overføring i væskeform har også været anvendt med henblik på transport, men processer til overføring i væskeform, transport og genfordampning af naturgas er komplicerede, energikrævende og kræver omfattende sikkerhedsforanstaltninger. Transport af naturgas har været et stadigt problem i forbindelse med udnyttelsen af naturgaskilder. Det ville være meget værdifuldt at være i stand til at omdanne methan (f.eks. naturgas) til lettere håndterbare og transportab-

le produkter. Endvidere ville direkte omdannelse til olefiner, såsom ethylen eller propylen, være meget værdifuld for den kemiske industri.

Det har nyligt vist sig, at methan kan omdannes til højere carbonhydrider ved en proces, der omfatter, at methan bringes i kontakt med et oxidativt syntesemiddel ved syntesebetingelser (f.eks. ved en temperatur valgt inden for området fra ca. 500 til ca. 1000°C). Oxidative syntesemidler er kompositioner med som hovedkomponent mindst ét oxid af mindst ét metal, hvilke kompositioner frembringer C₂+ -carbonhydridprodukter, vand og en komposition indeholdende et reduceret metaloxid, når de bringes i kontakt med methan ved syntesebetingelser. Der er fundet reducerbare oxider af adskillige metaller, der er i stand til at omdanne methan til højere carbonhydrider. Navnlig oxider af mangan, tin, indium, germanium, bly, antimon og bismuth er velegnede. Jfr. de til foreliggende ansøger overdragne US patentskrifter 4.443.649, 4.444.984, 4.443.648, 4.443.645, 4.443.647, 4.443.644 og 4.443.646, hvis indhold her er medtaget ved henvisning.

US patentskrift nr. 4.205.194 foreslår at omdanne methan til højere carbonhydrider ved at bringe methan i kontakt med en katalysator omfattende (1) et ædelmetal tilhørende gruppe VIII med et atomnummer på 45 eller højere, nikkel eller et ædelmetal tilhørende gruppe 1B med et atomnummer på 47 eller højere, (2) et metaloxid tilhørende gruppe VIB, som er i stand til at blive reduceret til et lavere oxid eller blandinger af metaloxider, som indeholder en eller flere af sådanne metaloxider og (3) et metal tilhørende gruppe IIA, eller jordalkalimetall, sammen med en egnet inert spinel-overtrukket ildfast bærer, især en uorganisk oxid-bærer, foretrukket alumina.

Som nævnt er reaktionsprodukterne fra sådanne processer hovedsageligt ethylen, ethan, andre lette carbonhydrider, carbonoxider, koks og vand. Det ville være fordelagtigt for disse oxidative synteseprocesser at ned-

bringe selektiviteterne for carbonoxider og koks.

Den foreliggende opfindelse har derfor til formål at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrider. Ved denne fremgangsmåde anvendes et forbedret oxidativt syntesemiddel, der er i stand til at omdanne methan i forbindelse med nedsatte biprodukt-selektiviteter. Ved fremgangsmåden kan endvidere anvendes et oxidativt syntesemiddel med forbedret stabilitet, dvs. et middel der bevarer ønskelige omdannelsesegenskaber over længere tidsperioder.

Andre aspekter og fordele i forbindelse med den foreliggende opfindelse vil for fagmanden fremgå af den foreliggende beskrivelse og af kravene.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrid-produkter, ved hvilken en methanholdig gas ved syntesebetingelser bringes i kontakt med mindst et reducerbart oxid af mindst ét metal, hvilket oxid ved kontakt med methan ved syntesebetingelser reduceres og frembringer højere carbonhydridprodukter og vand, kendetegnet ved, at kontakten gennemføres i nærværelse af en aktiverende mængde af mindst én aktivator valgt blandt

- (a) alkalimetaller og forbindelser deraf,
- (b) jordalkalimetaller og forbindelser deraf, og
- (c) mindst én aktivator (a) sammen med mindst én aktivator (b),

med det forbehold at hvis aktivatoren er valgt blandt (b) gennemføres nævnte kontakt i fravær af katalytisk effektivt Ni, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au og forbindelser deraf, hvorhos nævnte reducerbare oxid og nævnte aktivator eventuelt er kombineret med et bærer materiale.

Alkalimetaller vælges blandt Li, Na, K, Rb og Cs. Foretrukne alkalimetal-aktivatorer er Na, K og Li. Jordalkalimetaller vælges blandt Mg, Ca, Sr og Ba. Foretrukne jordalkalimetal-aktivatorer er Mg og Ca. Magnesium er en særligt foretrukket jordalkalimetal-aktivator.

Natrium er en særligt foretrukket aktivator. Foretrukne reducerbare metaloxider er reducerbare oxider af Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb og Bi. Særligt foretrukne reducerbare metaloxider er reducerbare oxider af mangan.

5 Når aktivatoren er valgt blandt alkalimetaller og forbindelser deraf, kan det reducerbare oxid og aktivatoren være sammen med en bærer, omfattende mindst én forbindelse tilhørende gruppen bestående af jordalkalimetaller og forbindelser deraf.

10 Jordalkalimetaller vælges blandt Mg, Ca, Sr og Ba. Mangesiumoxid er en særligt foretrukket bærer.

 Ifølge en særlig udførelsesform for opfindelsen har det vist sig, at stabiliteten af det aktiverede oxidative syntesemiddel fremmes ved at inkorporere en stabiliserende mængde af phosphor i kompositionen.

15 Den foreliggende fremgangsmåde adskiller sig fra de hidtil kendte pyrolytiske methan-omdannelsesprocesser ved anvendelsen af de ovennævnte reducerbare oxider til at syntetisere højere carbonhydrider ud fra methan under cofremstilling af vand i stedet for hydrogen.

 Den foreliggende fremgangsmåde adskiller sig fra tidligere foreslåede methan-omdannelsesprocesser, der primært er baseret på indbyrdes reaktioner mellem methan og mindst ét metal blandt nikkel og de ædle metaller, såsom rhodium, palladium, sølv, osmium, iridium, platin og guld. Et eksempel på denne procestype er omtalt i US patentskrift 4.205.194. Den foreliggende fremgangsmåde kræver ikke, at methan bringes i kontakt med ét eller flere metaller blandt nikkel og sådanne ædle metaller og forbindelser deraf.

20 Ifølge en foretrukket udførelsesform gennemføres netop den foreliggende kontakt under fraværelse af katalytisk effektivt nikkel og ædelmetal og forbindelser deraf for at begrænse de skadelige katalytiske virkninger af sådanne metaller og forbindelser deraf til et minimum. For eksempel kan anføres, at ved de betingelser, f.eks. temperaturer, der er anvendelige for kontakttrinnet ifølge den foreliggende opfindelse,

har disse metaller ved kontakt med methan en tendens til at fremme koksdannelse, og metaloxiderne har ved kontakt med methan en tendens til at fremme dannelse af forbrændingsprodukter (CO_x) i stedet for de ønskede carbonhydri-
 5 der. Angivelsen "katalytisk effektiv" er her anvendt til at identificere den mængde af én eller flere komponenter blandt nikkel og de ædle metaller og forbindelser deraf, der ved sin tilstedeværelse ændrer den ved kontakttrin-
 net ifølge den foreliggende opfindelse opnåede produkt-
 10 fordeling substantielt sammenlignet med sådan kontakt i fraværelse af nævnte metaller og forbindelser deraf.

Fig. 1 er et diagram over C_2+ -carbonhydrid-produktselektivitet versus methanomdannelse for de i Eksempel 19 beskrevne forsøg.

15 Fig. 2 er et diagram over methan-omdannelse versus operationstid (eller cyclus'er) for de forlængede forsøg beskrevet i Eksempel 20.

Oxidative syntesemidler indeholder mindst ét oxid af mindst ét metal, hvilke oxider ved kontakt med methan
 20 ved syntesebetingelser (f.eks. ved en temperatur valgt inden for området $500-1000^\circ\text{C}$) frembringer højere carbonhydridprodukter, vand som co-produkt og et reduceret metaloxid. Kompositionen indeholder således mindst ét reducerbart oxid af mindst ét metal. Angivelsen "reducer-
 25 bar" anvendes til at identificere de metaloxider, der reduceres ved kontakt med methan ved syntesebetingelser (f.eks. ved temperaturer inden for området $500-1000^\circ\text{C}$). Angivelsen "oxid(er) af metal(ler)" omfatter: (1) ét eller flere metaloxider (dvs. forbindelser beskrevet ved
 30 den almene formel M_xO_y , hvor M er et metal, og x og y betegner de relative atommængder af metal og oxygen i kompositionen) og/eller (2) én eller flere oxygenholdige metalforbindelser, forudsat at sådanne oxider og forbindelser har evnen til at medvirke til dannelse af højere carbonhydrid-produkter, som heri omtalt.
 35

Foretrukne oxidative syntesemidler omfatter reducerbare oxider af metaller valgt blandt Mn, Sn, In, Ge, Sb, Pb og Bi og blandinger deraf. Særligt foretrukne oxi-

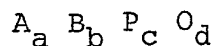
ductive syntesemidler omfatter et reducerbart oxid af mangan og blandinger af et reducerbart oxid af mangan med andre oxidative syntesemidler.

Ifølge opfindelsen anvendes det oxidative syntesemiddel sammen med en aktivator. Når aktivatoren omfatter mindst et alkalimetal er atomforholdet, hvori disse materialer er kombineret til dannelse af syntesemidlet, ikke særlig kritisk. Det foretrukne atomforhold mellem den reducerbare oxidkomponent (udtrykt som metallet, f.eks. Mn) og alkalimetal-komponenten (udtrykt som metallet, f.eks. Na) ligger imidlertid inden for området 0,1-100:1, navnlig inden for området 0,3-10:1.

Når mindst et jordalkalimetal eller forbindelser deraf anvendes som aktivator, er det atomforhold, hvori disse materialer er kombineret til dannelse af syntesemidlet, ikke særligt kritisk. Det foretrukne atomforhold mellem den reducerbare oxidkomponent (udtrykt som metallet, f.eks. Mn) og jordalkalimetal-komponenten (udtrykt som metallet, f.eks. Mg) ligger imidlertid inden for området 0,01-100:1, navnlig inden for området 0,1-10:1.

Det aktiverede oxidative syntesemiddel kan også i en speciel, foretrukket udførelsesform indeholde mindst én phosphor-komponent. Heller ikke mængden af phosphor-komponenten indeholdt i syntesemidlet er særlig kritisk. Atomforholdet mellem phosphor og den reducerbare oxidkomponent (f.eks. Mn) er fortrinsvis mindre end ca. 10:1. Forholdet ligger navnlig inden for området 0,1-0,5:1.

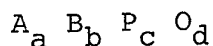
Et foretrukket oxidativt syntesemiddel anvendt til fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan angives nærmere ved følgende empiriske formel:



hvor A er valgt blandt Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb, Bi og blander
 dinger deraf, B er valgt blandt alkalimetaller og blander
 5 dinger deraf, a til d angiver atommængden for hver kom-
 ponent, og når a er 10, ligger b inden for området
 1-33, c inden for området 0-20, og d har en værdi be-
 stemt af valensen og mængderne af de andre tilstedeværen-
 de elementer. Disse komponenter kan være kombineret med
 10 et bæremateriale, som nedenfor beskrevet.

Et andet foretrukket oxidativt syntesemiddel an-
 vendt til fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan angives
 nærmere ved følgende empiriske formel:

15



hvor A er valgt blandt Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb, Bi og
 blandinger deraf, B er valgt blandt jordalkalimetaller
 og blandinger deraf, a til d angiver atommængden for
 20 hver komponent, og når a er 10, ligger b inden for områ-

det 1-100, c inden for området 0-100, og d har en værdi, der bestemmes af valensen og mængderne af de andre tilstedeværende komponenter. Disse komponenter kan være kombineret med et bæremateriale, som beskrevet nedenfor.

Det aktiverede oxidative syntesemiddel kan være båret af eller fortyndet med konventionelle bærematerialer, såsom siliciumoxid, aluminiumoxid, titanoxid, zirconiumoxid og kombinationer deraf. Endvidere kan bærematerialet indeholde selve aktivatoren (f. eks. indeholder egnede bærere Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO osv.).

Ifølge en særlig foretrukket udførelsesform for opfindelsen er et alkalimetal-aktiveret oxidativt syntesemiddel kombineret med en bærer indeholdende mindst ét medlem fra gruppen bestående af jordalkalimetaller og forbindelser deraf. Foretrukne bærematerialer indeholder MgO , CaO , BaO og blandinger deraf. En særligt foretrukket bærer er MgO .

Det aktiverede oxidative syntesemiddel kan fremstilles ved enhver egnet fremgangsmåde. Konventionelle fremgangsmåder, såsom udfældning, co-udfældning, imprægnering eller tørblanding, kan anvendes. Bårne faste stoffer kan fremstilles ved sådanne fremgangsmåder som adsorption, imprægnering, udfældning, co-udfældning og tørblanding. Således kan en forbindelse af Mn , Sn , In , Ge , Pb , Sb og/eller Bi , en forbindelse af et alkalimetal og/eller jordalkalimetal og eventuelt en forbindelse af phosphor kombineres på en hvilken som helst egnet måde. Når phosphor inkorporeres i midlet, er det ønskeligt at tilføre det i form af et fosfat af et alkali- og/eller jordalkalimetal. Så at sige enhver forbindelse af disse elementer kan anvendes ved fremstillingen af det aktiverede syntesemiddel.

En egnet fremstillingsmetode er at imprægnere en bærer med opløsninger af forbindelser af de ønskede me-

taller. Forbindelser, der kan anvendes til imprægnering, omfatter acetater, acetylacetonater, oxider, carbider, carbonater, hydroxider, formiater, oxalater, nitrater, phosphater, sulfater, sulfider, tartrater, fluorider, 5 chlorider, bromider eller iodider. Efter imprægnering tørres produktet i en ovn for at fjerne opløsningsmiddel, og det tørrede faste stof gøres færdigt til anvendelse ved calcinering, fortrinsvis i atmosfærisk luft ved en temperatur valgt inden for området ca. 300-1200°C. Den 10 i hvert enkelt tilfælde anvendte calcineringsstemperatur vil variere i afhængighed af den eller de anvendte metalforbindelser.

Hvis der anvendes phosphor, sættes alkali- og/eller jordalkalimetallet og phosphor fortrinsvis til kom- 15 positionen som forbindelser indeholdende både P og alkali- og/eller jordalkalimetaller. Eksempler er orthophosphater, metaphosphater og pyrophosphater af alkali- og/eller jordalkalimetaller. Pyrophosphater har vist sig at give ønskelige resultater. Alkali- og/eller jordalkalime- 20 tallet og phosphoret kan inkorporeres i det aktiverede syntesemiddel som separate forbindelser. Egnede phosphorforbindelser, der kan anvendes til fremstilling af kompositionerne, omfatter orthophosphorsyre, ammoniumphosphater og ammoniumhydrophosphater.

25 Uanset hvorledes komponenterne til syntesemidlet kombineres, vil det resulterende sammensatte materiale i almindelighed blive tørret og calcineret ved forhøjede temperaturer i en oxygenholdig gas (f.eks. atmosfærisk luft) forud for anvendelse til fremgangsmåden ifølge op- 30 findelsen.

Den til fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte udgangsblanding kan foruden methan indeholde andre carbonhydrid- eller ikke-carbonhydrid-komponenter, men methanindholdet skal typisk ligge inden for området 35 40-100 vol.%, fortrinsvis 80-100 vol.% og navnlig inden for området 90-100 vol.%.

Operationstemperaturer for kontakttrinnet mellem methanholdig gas og det aktiverede oxidative syntesemiddel vælges inden for området 500-1000°C, idet den i hvert enkelt tilfælde valgte temperatur afhænger af det eller de i det aktiverede oxidative syntesemiddel anvendte reducerbare metaloxider. For eksempel kan reducerbare oxider af visse metaller kræve operationstemperaturer lavere end den øvre del af ovennævnte område for at begrænse sublimation eller fordampning af metallerne (eller deres forbindelser) under methankontakten til et minimum. Eksempler er: (1) reducerbare oxider af indium (operationstemperaturer vil fortrinsvis ikke overstige ca. 850°C), (2) reducerbare oxider af germanium (operationstemperaturer vil fortrinsvis ikke overstige ca. 850°C), og (3) reducerbare oxider af bismuth (operationstemperaturer vil fortrinsvis ikke overstige ca. 850°C).

Operationstryk for methan-kontakttrinnet er ikke kritiske for den omhandlede opfindelse. Både generelt systemtryk og partialtryk af methan har imidlertid vist sig at påvirke det samlede resultat. Foretrukne operationstryk ligger inden for området 1-30 atmosfærer.

Kontakt mellem methan og et aktiveret oxidativt syntesemiddel til dannelsen af højere carbonhydrider ud fra methan frembringer også et reduceret metaloxid og co-produceret vand. Den nøjagtige art af de reducerede metaloxider er ukendt og omtales derfor i det følgende ved "reducerede metaloxider". Regenerering af et reducerbart metaloxid foregår let ved at bringe reducerede kompositioner i kontakt med oxygen (f.eks. en oxygenholdig gas, såsom atmosfærisk luft) ved en temperatur valgt inden for området 300-1200°C, idet den i hvert enkelt tilfælde valgte temperatur afhænger af det eller de metaller, der er indeholdt i det oxidative syntesemiddel.

Ved gennemførelse af den foreliggende fremgangsmåde kan der anvendes et apparat med en enkelt reaktor indeholdende et fikseret lag af faste stoffer sammen med

intermitterende eller pulserende strømming af en første gas indeholdende methan og en anden gas indeholdende oxygen (f.eks. oxygen, oxygen fortyndet med en indifferent gas, atmosfærisk luft, fortrinsvis atmosfærisk luft). Methan-kontakttrinnet og oxygen-kontakttrinnet gennemføres fortrinsvis i fysisk separate zoner med faste stoffer gencirkulerende mellem de to zoner.

En egnet fremgangsmåde til syntese af carbonhydrider ud fra en methankilde omfatter således: (a) en methanholdig gas bringes i kontakt med partikler indeholdende et aktiveret oxidativt syntesemiddel med henblik på dannelse af højere carbonhydridprodukter, co-produceret vand og reduceret metaloxid, (b) partiklerne indeholdende reduceret syntesemiddel fjernes fra den første zone, og de reducerede partikler bringes i en anden zone i kontakt med en oxygenholdig gas med henblik på at danne partikler indeholdende et aktiveret oxidativt syntesemiddel, og (c) de i den anden zone dannede partikler føres tilbage til den første zone. Trinnene gentages fortrinsvis ihvertfald periodisk, og trinnene er navnlig kontinuerlige. Ifølge en særligt foretrukket udførelsesform bliver faste stoffer kontinuerligt cirkuleret mellem mindst én methan-kontaktzone og mindst én oxygen-kontaktzone.

Partikler indeholdende et aktiveret oxidativt syntesemiddel, hvilke partikler bringes i kontakt med methan, kan holdes som fluidiserede, kogende eller medrevne lag af faste stoffer. Methan bringes fortrinsvis i kontakt med et fluidiseret lag af faste stoffer.

Tilsvarende kan partikler indeholdende reduceret metaloxid, hvilke partikler bringes i kontakt med oxygen, holdes som fluidiserede, kogende eller medrevne lag af faste stoffer. Oxygen bringes fortrinsvis i kontakt med et fluidiseret lag af faste stoffer.

Ifølge en særligt foretrukket udførelsesform for den foreliggende opfindelse bliver methan-udgangsblanding og partikler indeholdende et aktiveret oxidativt syntese-

middel indført kontinuerligt i en methan-kontaktzone, der holdes ved syntesebetingelser. Syntesebetingelser omfatter temperaturer og tryk som ovenfor beskrevet. Luftformige reaktionsprodukter fra methan-kontaktzonen (skilt 5 fra medrevne faste stoffer) oparbejdes yderligere, idet de f.eks. ledes gennem et fraktioneringssystem, hvori de ønskede carbonhydridprodukter fraskilles fra uomdannet methan og forbrændingsprodukter. Uomdannet methan kan udvindes og gencirkuleres til methan-kontaktzonen.

10 Partikler indeholdende reduceret metaloxid bringes i kontakt med oxygen i en oxygen-kontaktzone i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til at oxidere i det mindste en del af det reducerede oxid under dannelse af et reducerbart metaloxid og fjerne, dvs. forbrænde i det 15 mindste en del af eventuelle carbonholdige aflejringer, der kan være dannet på partiklerne i methan-kontaktzonen. Betingelserne for oxygen-kontaktzonen vil fortrinsvis omfatte en temperatur valgt inden for området 300-1200°C, tryk på op til ca. 30 atmosfærer og gennemsnitlig 20 partikelkontaktetid inden for området 1-120 minutter. Der tilføres fortrinsvis tilstrækkeligt oxygen til at oxidere alt reduceret metaloxid under dannelse af et reducerbart oxid og til fuldstændigt at forbrænde ethvert carbonholdigt aflejringsmateriale aflejret på partikler- 25 ne. I det mindste en del af de partikler indeholdende et aktiveret oxidativt syntesemiddel, der dannes i oxygen-kontaktzonen, føres tilbage til methan-kontaktzonen.

Graden af faststof-udtagning fra methan-kontaktzonen afbalanceres passende med graden af faststof-passagen 30 fra oxygen-kontaktzonen til methan-kontaktzonen, således at der opretholdes et i det væsentlige konstant lager af partikler i methan-kontaktzonen, hvorved der kan opnås ligevægtsoperation af syntesesystemet.

Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler. 35

Methan-kontaktperioder blev gennemført ved ca. at-

mosfæretryk i kvartsrørreaktorer (12 mm indre diameter) pakket med 7 ml katalysator. Reaktorerne blev bragt op til temperatur under en strøm af nitrogen, der blev skiftet til methan ved periodens start. Med mindre andet er angivet, havde alle i de følgende eksempler beskrevne methan-kontaktperioder en varighed på 2 minutter. Ved afslutningen af hver methan-kontaktperiode blev reaktoren gennemskyllet med nitrogen, og de faste stoffer blev regenereret under en strøm af atmosfærisk luft (sædvanligvis ved 800°C i 30 minutter). Reaktoren blev derefter igen gennemskyllet med nitrogen, og cyclus'en blev gentaget. De nedenfor rapporterede resultater er baseret på den kumulative prøve opsamlet efter, at det faste kontaktstof var "ækvilibreret", dvs. efter at de afvigende karakteristika hos det friske faste stof var forsvundet. Dette skete for at tillade mere meningsfyldte sammenligninger mellem de forskellige kontaktmidler inden for opfindelsens område og yderligere sammenligninger mellem kontaktmidlerne inden for opfindelsens område og andre kontaktmidler. Tre til seks cyclus'er med methan-kontakt og regenerering er i almindelighed tilstrækkeligt til at ækvilibrere de faste stoffer.

Forsøgsresultater rapporteret nedenfor omfatter omdannelser og selektiviteter beregnet på carbon-molbasis.

Rumhastigheder er rapporteret som "gas hourly space velocities" (h^{-1}) og er angivet som "GHSV" i eksemplerne.

30 Eksempler 1-3 og Sammenligningseksempel A

Manganoxider aktivéret med forskellige alkalimetaller på en bærer blev fremstillet ved at imprægnere en silica-bærer med den passende mængde af mangan (som manganacetat) og den passende mængde af alkali- eller jordalkalimetall (også som acetat) fra vandige opløsninger. Bæreren var Houdry HSC 534 silica. De imprægnerede faste stoffer

blev tørret ved 110°C i 4 timer og derefter calcineret i atmosfærisk luft ved 700°C i 16 timer. Alle calcinerede faste stoffer indeholdt 10 vægt% Mn, og hvert indeholdt den samme mol% af alkalimetal. De i nedenstående Tabel I anførte resultater er baseret på analyser af kumulative prøver opsamlet under den tredje, to minutters, methan-kontaktperiode for hvert aktiveret oxidativ syntesemiddel. Operationsbetingelser var 800°C og 860 GHSV. Tabel I viser også resultater opnået over et ikke-aktiveret oxidativt syntesemiddel.

Tabel I

15	Eksempel	Oxidativt syntesemiddel	CH ₄ -	C ₂₋₇
			Omdannelse %	Selektivitet %
	1	1,7% Na/10% Mn/SiO ₂	15,2	82
	2	2,9% K /10% Mn/SiO ₂	14,0	58
	3	0,5% Li/10% Mn/SiO ₂	10,9	74
	A	10% Mn/SiO ₂	7,6	56

20

Eksempler 4-5 og Sammenligningseksempel B

Oxiderne i de følgende eksempler er fremstillet for at eksemplificere den forbedrede selektivitet, der opnås, når aktiverede oxidative syntesemidler anvendes i fravær af et bæremateriale. Det første - betegnet "NaMn-oxid" - blev fremstillet ved at calcinere natriumpermanganat (NaMnO₄) i atmosfærisk luft ved 800°C i adskillige timer. Røntgenstrålediffraktionsanalyse af det calcinerede faste stof viste tilstedeværelse af NaMnO₂ og Na_{0,7}MnO₂. Det andet manganoxid - betegnet "LiMn-oxid" - blev fremstillet tilsvarende ud fra Li₂MnO₃. Til sammenligning blev et manganoxid fremstillet tilsvarende ud fra manganacetat, Mn(COOCH₃)₂·4H₂O. Røntgenstrålediffraktionsanalyse af dette calcinerede faste stof viste tilstedeværelse af Mn₂O₃. De i nedenstående Tabel II

anførte resultater er baseret på analyser af kumulative prøver opsamlet under den tredje, to-minutters, methan-kontaktperiode for hvert af disse manganoxid-kontaktmidler. Operationsbetingelser var 800°C og 860 GHSV.

5

Tabel II

	Eksempel	Ikke-båret oxidativt syntesemiddel	CH ₄ -	C ₂₋₇
			Omdannelse %	Selektivitet %
10	4	NaMn-oxid	19,2	78,6
	5	LiMn-oxid	25,7	44,6
	B	Mn-oxid	38,0	1,2

Eksempler 6-8

15 En natriumsilicatopløsning (31,7 g) indeholdende 9 vægt% Na₂O, 29 vægt% SiO₂ og 62 vægt% H₂O blev fortyndet med 100 ml H₂O. Manganacetat (37,4 g Mn(COOCH₃)₂·4H₂O) blev opløst i 300 ml H₂O. Den første opløsning blev langsomt sat til den anden opløsning under omrøring
20 til dannelse af et bundfald. Omrøring blev fortsat i 1 1/2 time. Denne fremstilling blev gentaget to gange til dannelse af tre portioner af blandingen.

En første portion af blandingen blev langsomt tørret uden kogning. Den blev derefter tørret yderligere ved
25 110°C i 12 timer og derefter calcineret ved opvarmning til 800°C ved en hastighed på 1°C/minut i atmosfærisk luft og holdt ved 800°C i 12 timer. Analyse ved atomabsorption viste 9% Na i slutproduktet. Methanomdannelsesresultater opnået med dette faste stof er vist som Eks-
30 empel 6 i nedenstående Tabel III.

En anden portion af blandingen fik lov at afsætte sig i 12 timer og blev derefter dekanteret. Det afsatte, dekanterede bundfald blev vasket to gange med H₂O og derefter tørret langsomt uden kogning. Det blev tørret yder-
35 ligere ved 110°C i 12 timer og derefter calcineret som ovenfor beskrevet. Analyse ved atomabsorption viste 2% Na

i slutproduktet. Methanomdannelsesresultater opnået med dette faste stof er vist som Eksempel 7 i nedenstående Tabel III.

En tredje portion af blandingen fik lov at afsætte sig i 12 timer og blev derefter dekanteret. Det afsatte, dekanterede bundfald blev vasket to gange med H_2O . Yderligere 37,4 g manganacetat blev opløst i 300 ml H_2O , og denne opløsning blev sat til det faste stof, blandingen blev omrørt i 1/2 time og derefter tørret uden kogning. Den blev tørret yderligere ved $110^{\circ}C$ i 12 timer og derefter calcineret som ovenfor beskrevet. Analyse ved atomabsorption viste 2% Na i slutproduktet. Methanomdannelsesresultater med dette faste stof er vist som Eksempel 8 i nedenstående Tabel III.

De i tabellen anførte resultater er baseret på analyse af kumulative prøver opsamlet under den tredje, to minutters, methan-kontaktperiode for hvert af disse co-udfældede kontaktmidler. Operationsbetingelser var $800^{\circ}C$ og 860 GHSV.

Tabel III

Eksempel	Na i middel vægt%	CH_4 - Omdannelse %	Selektivitet, %			
			C_{2-7}	CO	CO_2	Koks
25						
6	9	2,0	92,6	2,5	3,0	1,9
7	2	7,7	93,1	4,5	2,1	0,3
8	2	15,2	78,1	4,0	17,9	0,0

Det skal bemærkes, at midlet ifølge Eksempel 8 havde et højere Mn-indhold end hvert af de andre midler. Virkningen var en betydelig omdannelsesstigning. Det skal yderligere vedrørende eksemplerne 6 og 7 bemærkes, at det lavere Na-indhold i det i Eksempel 7 anvendte middel er ledsaget af generelt bedre resultater.

Eksempler 9-14 og Sammenligningseksempler C og D

En række oxidative syntesemidler bestående af manganoxider aktiveret med natrium på en α -aluminiumoxid-bærer blev fremstillet ved at imprægnere aluminiumoxid-bæremateria-
5 le med en passende mængde mangan (som manganacetat) og en passende mængde natrium (som natriumacetat, med mindre andet er angivet) fra vandige opløsninger. De imprægnerede faste stoffer blev tørret og calcineret som beskrevet i eksemplerne 1-3. De i nedenstående Tabel IV
10 anførte resultater er baseret på analyser af 2 minutters, kumulative prøver opsamlet under en methan-kontaktperiode, efter at kontaktmidlet var ækvilibreret. Tabel IV viser også resultater opnået over i anden henseende ækvivalente, ikke-aktiverede oxidative syntesemidler.

Tabel IV

Virkning af natrium på mangan/ α -aluminiumoxid-katalysatorer

Eksempel	α -Aluminium- oxid-bærer (a)	Methan- opera-		Regene- rings- periode temp. (°C)	GHSV	Omdannelse %	Selektivitet til C ₂ + %
		Mn vægt%	Na vægt%				
C	A	10	-	800	600	18	38
D	A	10	-	800	600	13	48
9	A	10	1,7	800	600	16,5	60
10	A	10	1,7	800	600	14	67
11	B	15	1,7 (b)	800	600	5,5	75
12	B	15	1,7	800	1200	15	30
13	B	15	6,7	800	600	35	30
14	B	15	6,7	800	1200	25	40

(a) Aluminiumoxid-bærer "A" er Norton 5551 α -aluminiumoxid,
Aluminiumoxid-bærer "B" er UCI SAHT-99 α -aluminiumoxid.

(b) Natrium blev tilsat under imprægnering som en vandig opløsning af natrium-
pyrophosphat.

Eksempler 15-17 og Sammenligningseksempel E

De i de følgende eksempler anvendte oxider af tin blev fremstillet ved imprægnering af en bærer med tintartrat tilført som en vandig opløsning af 7% salt-
5 syre. De faste stoffer blev tørret og derefter calcineret i atmosfærisk luft ved 700°C i 16 timer. Til fremstilling af natrium-aktiverede oxidative syntesemidler blev disse calcinerede faste stoffer derefter imprægneret med en passende mængde natrium, tilført som vandige
10 opløsninger af natriumacetat. De Na-imprægnerede faste stoffer blev derefter tørret og igen calcineret i atmosfærisk luft ved 700°C i 16 timer. De i nedenstående Tabel V anførte resultater er baseret på analyser af 2 minutters, kumulative prøver opsamlet under methan-kontakt-
15 perioder, efter at de faste stoffer var ækvilibreret. Tabel V viser også resultater opnået over et iøvrigt ækvivalent, ikke-aktiveret oxidativt syntesemiddel.

Tabel V

Virkning af natrium på tin-katalysatorer

<u>Eksempel</u>	<u>Bærer</u>	<u>Sn vægt%</u>	<u>Na vægt%</u>	<u>GHSV</u>		<u>Omdannelse %</u>	<u>Selektivitet til C₂⁺ %</u>
				<u>Temp. °C</u>	<u>h⁻¹</u>		
E	SiO ₂	10	-	800	600	4,8	37
15	SiO ₂	10	2	800	600	3,8	85
16	SiO ₂	10	2	900	600	8,5	73
17	Al ₂ O ₃	10	5	800	600	3,2	32

Eksempel 18

Et aktiveret oxidativt syntesemiddel bestående af 5 vægt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /15 vægt% Mn på Houdry HSC 534 silica blev fremstillet ved at imprægnere silicabæreren med passende mængder af mangan (som manganacetat) og natriumpyrophosphat. De under en 2 minutters methan-kontaktperiode under anvendelse af det ækvilibrerede kontaktmiddel opnåede resultater er vist i nedenstående Tabel VI. Tabellen viser både øjeblikkelige resultater (baseret på analyser af prøver opsamlet på de angivne tidspunkter) og kumulative resultater (baseret på analyser af en kumulativ prøve opsamlet over hele perioden). Betingelser for methankontakt var 800°C og 600 GHSV.

Tabel VI

Operationstid (minutter)	Omdannelse %	Selektivitet, %					
		CH_2CH_2	CH_3CH_3	C_3	$\text{C}_4\text{-C}_7$	CO	CO_2
<u>Øjeblikkelige resultater</u>							
1	22,1	48,5	25,1	6,6	4,5	0	15,2
2	14,2	44,3	32,0	6,1	3,3	4,8	9,5
<u>Kumulative resultater</u>							
2	25,6	41,3	20,9	5,3	3,6	7,0	19,5
							2,3

Eksempel 19

Dette eksempel viser virkningen af manganoxid- og natriumpyrophosphatindhold på methanomdannelsesresultater. Fire aktiverede oxidative syntesemidler blev under-

5 søgt:

- (1) 5% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /10% Mn/SiO_2 ,
- (2) 5% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /15% Mn/SiO_2 ,
- (3) 5% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /20% Mn/SiO_2 og
- (4) 10% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /20% Mn/SiO_2 .

10 Hvert af disse midler blev undersøgt under forskellige methankontakt-betingelser ved at variere kontakttemperatur (i almindelighed 650-900°C) og volumenhastigheder (i almindelighed 300-1200 GHSV). Fig. 1 er et diagram over C_2^+ -produktselektivitet versus methanomdan-

15 nelse for hvert af de faste stoffer. Resultater optegnet i Fig. 1 er baseret på analyser af 2 minutters, kumulative prøver opsamlet under methan-kontaktperioderne. Som det fremgår af figuren, har kontaktmiddel-sammensætning og operationsbetingelser (temperatur og volumenhastighed)

20 betydelige indvirkninger på de opnåede resultater. I almindelighed har højere temperaturer og lavere volumenhastigheder en tendens til at forøge omdannelse for et hvilket som helst givet oxidativt syntesemiddel, mens højere

25 volumenhastigheder har en tendens til at forøge selektiviteter for ethvert givet oxidativt syntesemiddel.

Eksempel 20

Dette eksempel viser den forøgede stabilitet af oxidative syntesemidler, når P er inkorporeret i sammensætningen. To midler blev sammenlignet:

- (1) 10% $\text{Mn}/5\% \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ og
- (2) 10% $\text{Mn}/1,7\% \text{Na}/\text{SiO}_2$.

De molære koncentrationer af Na i hver af de to kompositioner var ækvivalente. Begge midler blev frem-

35 stillet ved imprægnering under anvendelse af identiske metoder med den undtagelse, at $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ var imprægnerings-

middel i det førstnævnte faste stof, og natriumacetat var imprægneringsmiddel i det andet faste stof. Begge midler blev anbragt i en automatiseret reaktor indrettet til at operere ifølge nedennævnte cyclus:

- 5 (1) Nitrogenudrensning - 14 minutter,
- (2) Methantilførsel - 2 minutter,
- (3) Nitrogenudrensning - 14 minutter og
- (4) Regenerering med atmosfærisk luft - 30 minutter.

10 Hver cyclus krævede således 1 time til sin fulden-
delse. Betingelser for methankontaktdelen af nævnte cyc-
lus var 800°C og 420 GHSV for Mn/Na/P-midlet og 800°C og
460 GHSV for Mn/Na-midlet. Regenerationer blev også i
begge tilfælde foretaget ved 800°C . Fig. 2 viser et dia-
15 gram over methanomdannelse versus periodenummer under
1000 cyclus-teste gennemført for hvert middel. Omdannel-
ser vist i figuren er baseret på analyser af kumulative,
2 minutters prøver opsamlet under methankontaktdelen af
den automatiserede cyclus.

20 Som vist i figuren medfører tilstedeværelsen af
P i sammensætningen af det oxidative syntesemiddel et
mindre hurtigt fald i aktivitet med tiden.

Eksempler 21-23 og Sammenligningseksempel F

25 Manganoxider aktiveret med forskellige
jordalkalimetaller blev fremstillet ved at imprægnere en
silicabærer med den passende mængde af mangan (som man-
ganacetat) og den passende mængde af jordalkalimetal (og-
så som acetat) fra vandige opløsninger. Bæreren var Hou-
30 dry HSC 534 silica. De imprægnerede faste stoffer blev
tørret ved 110°C i 4 timer og derefter calcineret i at-
mosfærisk luft ved 700°C i 16 timer. Alle de calcinere-
de faste stoffer indeholdt 10 vægt% Mn, og hvert inde-
holdt den samme mol% af jordalkalimetal. Resultater an-
35 ført i nedenstående Tabel VII er baseret på analyser af
kumulative prøver opsamlet under den tredje, to minut-

ters, methan-kontaktperiode for hvert aktiveret oxidativt syntesemiddel. Operationsbetingelser var 800°C og 860 GHSV. Tabel VII viser også resultater opnået over et ikke-aktiveret oxidativt syntesemiddel.

5

Tabel VII

	<u>Eksempel</u>	<u>Oxidativt syntesemiddel</u>	CH_4 -	C_{2-7}
			<u>Omdannelse</u> %	<u>Selektivitet</u> %
10	1	10%Ba/10%Mn/SiO ₂	13,4	65
	2	3,0%Ca/10%Mn/SiO ₂	3,1	76
	3	1,8%Mg/10%Mn/SiO ₂	8,6	67
	A	10%Mn/SiO ₂	7,6	56

15

Eksempel 24

Et fast kontaktstof indeholdende et reducerbart oxid af mangan blev fremstillet ved at imprægnere forskellige magnesia-bærere med natriumpermanganat, idet den tilførte manganmængde var tilstrækkelig til at tilvejebringe et fast stof indeholdende ækvivalentet til 10 vægt% NaMnO₂/MgO. De imprægnerede faste stoffer blev tørret ved 110°C i fire timer og derefter calcineret i atmosfærisk luft ved 800°C i 16 timer. En kvartsrørsreaktor (12 mm indre diameter) blev forsynet med 10 ml af det anførte faste stof. Reaktoren blev bragt op til reaktortemperatur (800°C) under en strøm af nitrogen. En tilførsel af 100% methan blev derefter bragt i kontakt med de faste stoffer ved ca. atmosfæretryk og en GHSV på 1200 h⁻¹. Resultater er vist i nedenstående Tabel VIII. De viste resultater er baseret på analyser af kumulative prøver opsamlet under methan-kontaktperioderne på ca. 2 minutter.

Tabel VIII

Magnesiumoxid- bærer	Omdannelse %	Selektivitet, %				
		C_2H_4	C_2H_6	C_3-7	CO	CO ₂
MagOx-95 (Basic Chemical)	21,61	14,72	25,4	2,51	0	57,25
						0,12
Martin	12,76	2,05	7,90	0	0	75,88
Marietta Mag Chem 500-G-3						14,17
Michigan Chemical MgO	7,92	22,41	48,11	4,89	0	23,58
						1,01
Dart MgO	15,8	33,3	33,4	21,9	0	11,3
						0,1

Mens Tabel VIII viser, at resultater opnået over faste stoffer fremstillet ud fra magnesia-produkter fra forskellige leverandører kan variere, er det nu antagelsen, at ydelsen af relativt dårligere magnesia-produkter 5 kan forbedres ved hjælp af passende aktiveringsmetoder.

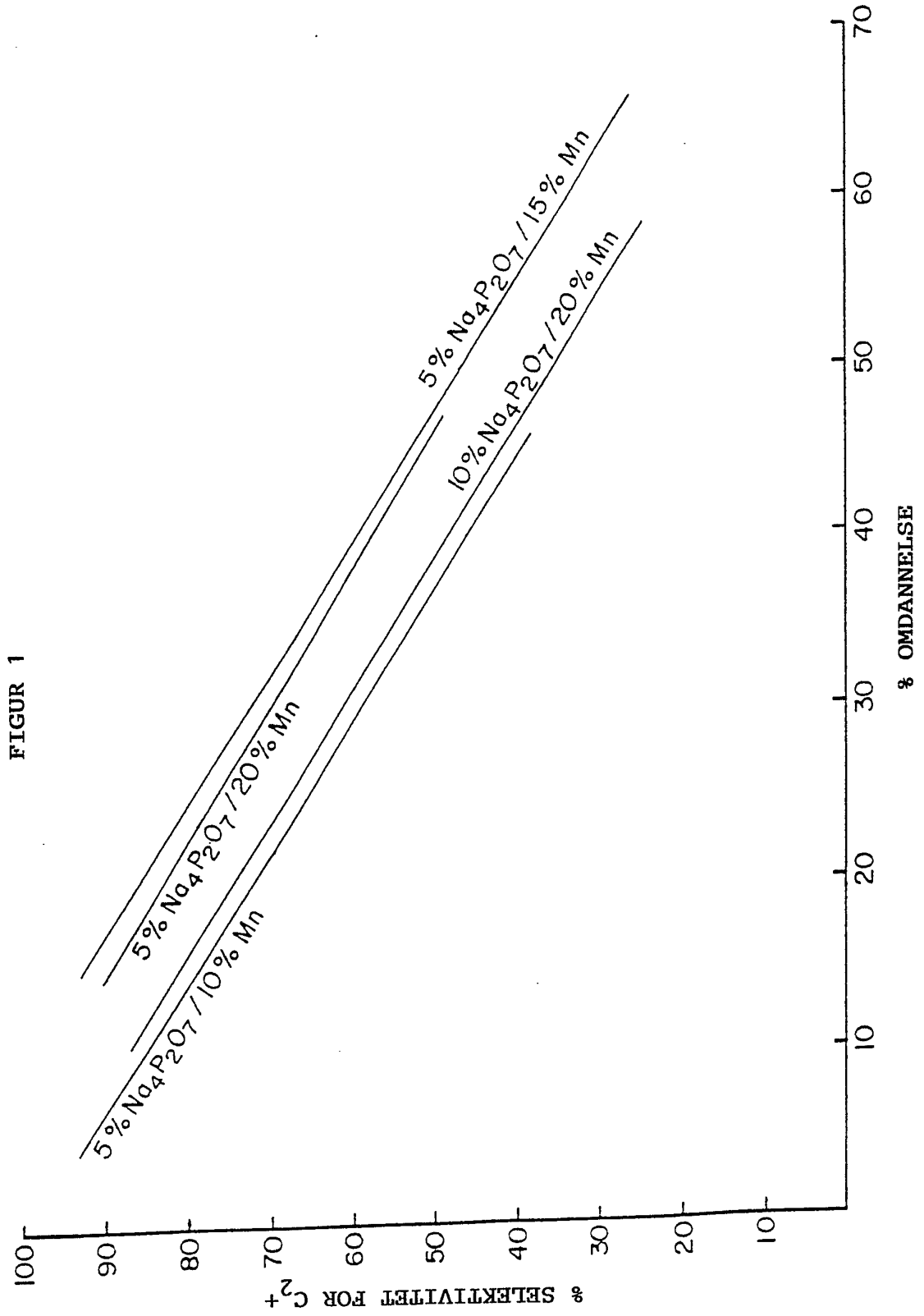
P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrid-produkter, ved hvilken en methanholdig gas ved syntesebetingelser bringes i kontakt med mindst et reducerbart oxid af mindst ét metal, hvilket oxid ved kontakt med methan ved syntesebetingelser reduceres og frembringer højere carbonhydridprodukter og vand, k e n d e t e g n e t ved, at kontakten gennemføres i nærværelse af en aktiverende mængde af mindst én aktivator
- 10 valgt blandt
- (a) alkalimetaller og forbindelser deraf,
 - (b) jordalkalimetaller og forbindelser deraf, og
 - (c) mindst én aktivator (a) sammen med mindst én aktivator (b),
- 15 med det forbehold at hvis aktivatoren er valgt blandt (b) gennemføres nævnte kontakt i fravær af katalytisk effektivt Ni, Rh, Pd, Ag, Os, Lr, Pt, Au og forbindelser deraf,
- hvorhos nævnte reducerbare oxid og nævnte aktivator
- 20 eventuelt er kombineret med et bæreremateriale.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til omdannelse af methan til højere carbonhydridprodukter, ved hvilken en methanholdig gas ved syntesebetingelser bringes i kontakt med mindst et reducerbart oxid af mindst ét metal, hvilket oxid ved kontakt med methan ved syntesebetingelser reduceres og frembringer højere carbonhydridprodukter og vand, k e n d e t e g n e t ved at kontakten gennemføres i nærværelse af en aktiverende mængde af mindst én aktivator (a) valgt blandt alkalimetaller og
- 30 forbindelser deraf eventuelt sammen med mindst en aktivator (b) valgt blandt jordalkalimetaller og forbindelser deraf, hvorhos nævnte reducerbare oxid og nævnte aktivator eller aktivatorer eventuelt er kombineret med et bæremateriale.
- 35 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at bærematerialet er valgt blandt jordalkalimetaller og forbindelser deraf.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g-
n e t ved, at nævnte bærer indeholder magnesium.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at den mindst ene aktivator (a) er valgt
5 blandt Li, Na, K, Rb, Cs og forbindelser deraf.
6. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 2
til 5, k e n d e t e g n e t ved, at den mindst ene ak-
t ivator (b) er valgt blandt Mg, Ca, Sr, Ba og forbindel-
ser deraf.
- 10 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til omdannelse af
methan til højere carbonhydrid-produkter, ved hvilken en
methanholdig gas ved syntesebetingelser bringes i kontakt
med mindst ét reducerbart oxid af mindst ét metal, hvilket
oxid ved kontakt med methan ved syntesebetingelser redu-
15 ceres og frembringer højere carbonhydrid-produkter og
vand, k e n d e t e g n e t ved, at kontakten gennem-
føres i nærvær af en aktiverende mængde af mindst én akti-
vator valgt blandt jordalkalimetaller og forbindelser
deraf, under fravær af katalytisk effektivt Ni, Rh, Pd,
20 Ag, Os, Lr, Pt, Au og forbindelser deraf, hvilket reducer-
bare oxid og hvilken aktivator eventuelt er kombineret
med et bæremateriale.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g-
n e t ved, at den mindst ene aktivator er valgt blandt
25 Mg, Ca, Sr, Ba og forbindelser deraf.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 7 eller 8, k e n d e-
t e g n e t ved, at bærematerialet omfatter silica.
10. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1
til 9, k e n d e t e g n e t ved, at det mindst ene redu-
30 cerbare oxid af mindst et metal er valgt blandt Mn, Sn,
Ln, Ge, Pb, Sb og Bi.
11. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1
til 9, k e n d e t e g n e t ved, at det mindst ene redu-
cerbare oxid af mindst ét metal, er et oxid af mangan.
- 35 12. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kra-
vene 1-11, k e n d e t e g n e t ved, at omtalte kon-
takt gennemføres i nærvær af en stabiliserende mængde af
phosphor.

13. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 12, kendt ved, at

- 5 (i) kontakten med den methanholdige gas gennemføres i en første zone til dannelse af højere carbonhydrider, vand som co-produkt og faste stoffer indeholdende reduceret metaloxid,
- (ii) højere carbonhydrider udvindes,
- 10 (iii) nævnte faste stoffer indeholdende reduceret metaloxid bringes ihvertfald periodisk i kontakt med en oxygenholdig gas i en anden zone til dannelse af et fast stof indeholdende et reducerbart metaloxid, og
- 15 (iv) nævnte faste stof indeholdende et reducerbart metaloxid tilbageføres fra den anden zone til den første zone.



FIGUR 2

