

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166206 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5830/85

(51) Int.Cl.5

C 07 C 2/82
// B 01 J 27/00

(22) Indleveringsdag: 16 dec 1985

(24) Løbedag: 11 apr 1985

(41) Alm. tilgængelig: 16 dec 1985

(44) Fremlagt: 22 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: PCT/US85/00649

(86) International indleveringsdag: 11 apr 1985

(85) Videreførelsesdag: 16 dec 1985

(30) Prioritet: 16 apr 1984 US 600668 16 apr 1984 US 600659

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

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

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til konvertering af methan til højere carbonhydridprodukter

(56) Fremdragne publikationer

GB pat.nr. 258608

US pat.nr. 4199533

Andre publikationer: Journal of catalysis, 1982, G.E. Keller og M.M. Bhasin,
"Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane", side 9-18

(57) Sammen drag:

5830-85

Fremgangsmåde til konvertering af methan til højere carbonhydridprodukter, hvorved man bringer methan i kontakt med en kontaktmasse, der indeholder et reducerbart metaloxid, som ved kontakt med methan ved en temperatur i området ca. 500 til 1000°C reduceres, under dannelse af højere carbonhydridprodukter og vand; og en syntesefremmende mængde af i det mindste ét halogen eller chalcogen.

DK 166206 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til konvertering af methan til højere carbonhydridprodukter, hvorved en gas, der indeholder methan, bringes i kontakt ved en temperatur i området fra 500 til 1000°C med en kontaktmasse omfattende i det mindste ét reducerbart oxid af i det mindste ét metal, hvilket oxid under kontakt med methan ved nævnte temperatur bliver reduceret og producerer højere carbonhydridprodukter og vand. En særlig anvendelse af opfindelsen er en fremgangsmåde til at konvertere naturgas til et lettere transportabelt materiale.

Naturgas er en vigtig kilde for methan. Man har også overvejet andre kilder for methan til brændstoffsyrning (f.eks. methan, der findes i kulforekomster eller dannes under brydning). Der dannes også relativ små mængder methan ved forskellige olieprocesser.

Naturgas ved aftapningsstedet har varierende sammensætning, men det vigtigste carbonhydrid, der findes, er methan. For eksempel kan methanindholdet af naturgas variere mellem ca. 40 og ca. 95 volumen%. Andre bestanddele af naturgas inkluderer ethan, propan, butaner, pentaner (og tungere carbonhydrider), hydrogensulfid, carbondioxid, helium og nitrogen.

Naturgas klassificeres som tør eller våd, afhængig af indholdet af kondenserbare carbonhydrider. Som kondenserbare carbonhydrider betegnes normalt C₃+ carbonhydrider, skønt noget ethan kan medregnes. Der kræves bearbejdning af gassen for at ændre dens sammensætning fra aftapningsstedet; anlæg hertil ligger normalt ved eller tæt ved produktionsfelterne. Konventionel forarbejdning af rå naturgas giver bearbejdet naturgas, der i det mindste indeholder en dominerende mængde methan.

Udnyttelse i stor stil af naturgas kræver ofte et højt udviklet og udstrakt rørsystem. Man har også anvendt at gøre gassen flydende til transportbrug, men

processer til at kondensere, transportere og genfordampe naturgas er indviklede, energiforbrugende og kræver yderliggående sikkerhedsforanstaltninger. Transport af naturgas har været et stadigt problem under udnyttelsen af naturgasforekomster.

Det ville være overordentlig værdifuldt at være i stand til at konvertere methan (dvs. naturgas) til lettere transporterbare produkter. Derudover ville direkte omdannelse til olefiner, såsom ethylen eller propylen, være overordentlig værdifuld for den kemiske industri.

Det er for nylig blevet opdaget, at methan kan konverteres til højere carbonhydrider (f.eks. ethan, ethylen og højere homologe) under mindst mulig dannelse af carbonoxider, idet man bringer methan i kontakt med et reducerbart metaloxid som selektiv oxygenkilde. Samtidig med, at methan konverteres til carbonhydridprodukter og vand som biprodukt, opbruges den aktive oxygen i metaloxidet med et reduceret metaloxid som resultat. Det reducerede metaloxid er relativt inaktivt i den oxydative konvertion af methan, men aktiv oxygen kan gendannes ved regenerering til et reducerbart metaloxid. En sådan regenerering foregår ved genoxidation af det reducerede metaloxid.

Man har identificeret reducerbare oxider af mange metaller, som er i stand til at konvertere methan til højere carbonhydrider. Oxider af mangan, tin, indium, germanium, bly, antimon, bismuth er særligt nyttige.

Større mængder af C_3+ carbonhydridprodukter kan dannes, hvis kontakten gennemføres ved forhøjet tryk, eksempelvis 2-100 atmosfærer.

US patent nr. 4 499 322 beskriver en fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrider, i hvilken methan bringes i kontakt med et oxidativt syntesemiddel, der indeholder en syntesefremmende mængde af alkalimetal og/eller forbindelser deraf.

US patent nr. 4 495 374 beskriver en fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrider,

i hvilken methan bringes i kontakt med et oxidativt syntesemiddel, der indeholder en syntesefremmende mængde af jordalkalimetal og/eller forbindelser deraf.

Man har endvidere fundet, at reducerbare oxider af cerium, praseodym og terbium er effektive ved omdannelse af methan til højere carbonhydrider, især når den sjældne jordart-komponent er associeret med en alkalimetalkomponent eller jordalkalimetalkomponent. Se i denne forbindelse EP-A-179.131.

I samme reference beskrives en fremgangsmåde til omdannelse af methan til højere carbonhydrider, i hvilken methan bringes i kontakt med en kontaktmasse, der indeholder et reducerbart oxid af jern eller ruthenium, og i det mindste ét medlem af gruppen, der består af alkalimetaller, jordalkalimetaller og forbindelser deraf.

Som nævnt er reaktionsproduktet fra sådanne processer hovedsagelig ethylen, ethan og andre lette carbonhydrider, carbonoxider, koks og vand. Det ville gavnene disse processer, hvis man kunne reducere selektiviteten til carbonoxider og koks og forøge methankonversionen til de ønskede carbonhydridprodukter.

GB-A-258 608 beskriver en fremgangsmåde til opnåelse af aromatiske carbonhydrider ud fra methanolrige gasser, hvorved gassen passerer hen over nærmere definerede katalysatorer. Blandt nævnte egnede materialer til katalysatorer er forbindelser af Se, Te eller Tl, eller aktivt silica eller aktivt trækul eller blandinger deraf. Der er dog ingen indsigt i, at man kan anvende reducerbare oxider af metaller, alene eller med promotere, til dette formål.

The Journal of Catalysis, 1982, s. 9-18, beskriver dannelse af ethylen og ethan ved katalytisk oxidativ kobling af methan, og en række metaloxider undersøges for katalytisk aktivitet.

U.S. patent nr. 4 199 533 beskriver en anden fremgangsmåde til omdannelse af methan til mere højmo-

kylære carbonhydrider, hvorved en blanding af chlor og methanholdig gas i beskrevne forhold og under beskrevne temperaturbetingelser bringes til reaktion, idet der herved som biprodukt dannes HCl i signifikante mængder.

5 Det er nu blevet fundet, at man kan forbedre konversionen af methan til højere carbonhydrider udført ved hjælp af en kontaktmasse omfattende reducerbart metaloxid, når kontakten udføres under tilstedeværelse af en promoverende mængde af mindst en halogen- og/eller chalcogenforbindelse.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at kontakten udføres under tilstedeværelse af mindst en promoter udvalgt blandt halogener, chalcogener og forbindelser deraf, idet nævnte chalcogener udvælges blandt svovl, selen og tellur.

I en udførelsesform er den omhandlede fremgangsmåde ejendommelig ved, at man:

- a) 20 bringer en gas omfattende methan i kontakt med en kontaktmasse omfattende i det mindste ét reducerbar oxid, som nævnt, af i det mindste ét metal under betingelser, hvorved nævnte mindst ene reducerbare oxid vil reduceres til fast stof omfattende reduceret metaloxid under produktion af højere carbonhydridprodukter og vand;
- b) opsamler højere carbonhydrider;
- c) i det mindste periodisk bringer fast stof omfattende reduceret metaloxid i kontakt med en oxygenholdig gas til regenerering af fast stof omfattende reduceret metaloxid;
- d) 30 bringer en gas omfattende methan i kontakt som beskrevet i trin a) med regenereret fast stof produceret i trin c); og
- e) i det mindste periodisk bringer nævnte faste stoffer omfattende reduceret metaloxid og/eller 35 nævnte regenererede faste stoffer omfattende reducerbart metaloxid i kontakt med promoterkilden.

En anden udførelsesform for den omhandlede opfindelse er ejendommelig ved, at man yderligere:

- a) opsamler højere carbonhydrider produceret ved nævnte kontakt;
- 5 b) i det mindste periodisk bringer faste stoffer omfattende reduceret metaloxid, og opnået ved reduktionen det mindst ene reducerbare oxid, i kontakt med en oxygenholdig gas til regenerering af faste stoffer omfattende reduceret metaloxid;
- 10 c) bringer en gas omfattende methan i kontakt som beskrevet øverst side 1 med regenererede faste stoffer produceret i trin b); og
- d) i det mindste periodisk bringer nævnte faste stoffer omfattende reduceret metaloxid og/eller
15 nævnte regenererede faste stoffer omfattende reducerbart metaloxid i kontakt med mindst én promoterkilde udvalgt blandt halogenkilder og chalcogenkilder til indførelse af yderligere promoter i nævnte faste stoffer.
- 20 Kontaktmassen kan yderligere omfatte mindst et medlem af grupperne alkalimetaller, jordalkalimetaller og forbindelser deraf.

Halogener udvælges fra gruppen, der består af fluor, chlor, brom og iod. Foretrukne promotere blandt
25 halogener er chlor, brom og forbindelser deraf. Chlor og forbindelser af chlor foretrækkes især. Chalcogener vælges fra gruppen, der består af svovl, selen og tellur. Foretrukne promotere blandt chalcogener er svovl og forbindelser deraf. Reducerbare oxider af mangan foretræk-
30 kes især.

Fødegassen, der benyttes i fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan ud over methan indeholde andre carbonhydrid- eller ikke-carbonhydridkomponenter. Methanindholdet af fødegassen vil imidlertid typisk ligge i om-
35 rådet fra 40 til 100 volumen%, foretrukket indenfor området 80 til 100 volumen%, og mere foretrukket indenfor området 90 til 100 volumen%.

Det faste stof, som i fremgangsmåden ifølge opfindelsen bringes i kontakt med methan, omfatter i det mindste ét oxid af i det mindste ét metal, hvilke oxider, når de ved temperaturer valgt indenfor området 500
 5 til 1000°C, bringes i kontakt med methan, producerer højere carbonhydridprodukter, vand som biprodukt og et reduceret metaloxid. Sammensætningen indeholder således i det mindste ét reducerbart oxid af i det mindste ét metal. Betegnelsen "reducerbar" identificerer de metal-
 10 oxider, som reduceres ved kontakt med methan. Betegnelsen "oxid(er) af metal(ler)" inkluderer:

1) et eller flere metaloxider (dvs. forbindelser beskrevet med den almene formel M_xO_y , hvori M er et metal, og de vedhæftede tegn x og y betegner de
 15 relative atomforhold af metal og oxid i sammensætningen) og/eller

2) en eller flere oxygenholdige metalforbindelser, forudsat at sådanne oxider og forbindelser er i stand til at producere højere carbonhydridprodukter som nævnt.

20 Man har tidligere fundet, at effektive konversionsmidler for methan til højere carbonhydrider bl.a. omfatter reducerbare oxider af metaller valgt fra gruppen, der består af mangan, tin, indium, germanium, antimon, bly; bismuth og blandinger deraf.

25 Man har også fundet, at reducerbare oxider af cerium, praseodym og terbium er effektive i konversionen af methan til højere carbonhydrider, især når komponenten af den sjældne jordart associeres med en alkali eller jordalkalikomponent.

30 Reducerbare oxider af jern og ruthenium er også effektive i konversionen til højere carbonhydrider, især når de associeres med et alkali eller jordalkalimetal.

Kontaktmassen, der anvendes i fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter i en udførelsessform for-
 35 uden den reducerbare metaloxidkomponent i mindst en promoter udvalgt blandt halogener, chalcogener og forbin-

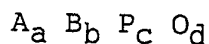
delser deraf. Atomforholdet, hvori disse materialer kombineres under dannelse af kontaktmassen, er ikke snævert kritisk. Imidlertid er det foretrukne atomforhold af den reducerbare oxidkomponent (udtrykt som metal, f.eks. 5 Mn) til halogen eller chalcogenkomponenten (udtrykt som halogen eller chalcogen, f.eks. S) op til ca. 1:5, mere foretrukket ligger forholdet i området fra ca. 1:3 til 1000:1.

Man kan forbedre methankonversionen ved i det 10 mindste periodisk at introducere en halogen- eller chalcogenkilde under processen. Man kan også forbedre methankonversionen ved i starten af benytte en halogen- eller chalcogenholdig forbindelse til at præparere kontaktmassen. Ligegyldigt på hvilken måde halogen/chalcogenkomponenten 15 introduceres i fremgangsmåden, vil den faste komposition komme i forbindelse med et sådant halogen/chalcogen og vil tilbageholde halogen/chalcogen et stykke tid efter at tilførslen af halogen/chalcogen er ophørt. Tilbageholdelsen af halogen/chalcogen og/eller 20 bevarelsen af de positive virkninger, som tilstedeværelsen af halogen/chalcogen har forårsaget, er noget særlig fordelagtigt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Ifølge en speciel meget foretrukket side af opfindelsen har man fundet, at tilstedeværelsen af i det 25 mindste én alkalimetalkomponent forlænger den periode, hvor de positive virkninger, forårsaget af tilsætningen af halogen/chalcogen, mærkes. Natrium og/eller forbindelser deraf er en særlig foretrukket alkalimetalkomponent ifølge denne del af opfindelsen.

30 Kontaktmassen kan eventuelt indeholde i det mindste én phosphorforbindelse. Mængden af phosphor i kontaktmassen er heller ikke snæver kritisk. Atomforholdet af phosphor til den reducerbare oxidkomponent (udtrykt som metal, f.eks. Mn) er foretrukket mindre end ca. 2:1. 35 Mere foretrukket ligger dette forhold i området fra ca. 0,1 - 0,5:1.

En foretrukket kontaktmasse, anvendt i fremgangs-
måden ifølge opfindelsen, kan beskrives ved følgende
empiriske formel:



- 5 hvor A udvælges fra gruppen, der består af Mn, Sn, In,
Ge, Pb, Sb, Bi og blandinger deraf; B udvælges fra
gruppen, der består af F, Cl, Br, I, S, Se, Te og blan-
dinger deraf; a til d betegner atomforholdet mellem
komponenterne; og når a er 10, ligger b i området fra
10 ca. 0,01-30, c ligger i området fra ca. 0-20, og d har
en værdi, som bestemmes af valenserne og mængdeforholde-
ne af de andre grundstoffer, der er til stede.

De ovenfor nævnte komponenter i kontaktmassen kan
være i forbindelse med andre bærermaterialer som kisel,
15 aluminiumoxid, titanoxid, magnesia, zircon og lignende
og kombinationer deraf. Når man anvender syntesemidler,
der indeholder forbindelser af sjældne jordarter - oxi-
der af Ce, Pr og Tb - , er det foretrukket at anvende
oxider af sjældne jordarter som bærere.

- 20 Man har fundet, at reducerbare oxider af mangan
er især ønskværdige til methanomdannelse. Særlig fore-
trukne midler indeholder, med kisel og magnesia som bæ-
rere, faste stoffer, der indeholder oxider af mangan og
natrium, og som er promoverede ved hjælp af halogen.

- 25 Kontaktmassen kan fremstilles ved en hvilken som
helst passende metode. Konventionelle metoder, som
udfældelse, fælles udfældelse, imprægnering eller
blanding på tør form kan anvendes. I forbindelse med
bærere kan de fremstilles ved metoder som adsorption,
30 imprægnering, udfældning, fælles udfældning og blanding
på tør form. Hvis massen skal indeholde phosphor, bør
det tilvejebringes i form af et alkalimetaphosphat.

En egnet præpareringsmetode består i at imprægne-
re en bærer med opløsninger af de ønskede metaller. Pas-
35 sende forbindelse, der egner sig til imprægnering,
inkluderer acetater, acetylacetonater, oxider, carbider,

carbonater, hydroxider, formiater, oxalater, nitrater, phosphater, sulfater, sulfider, tartrater, fluorider, chlorider, bromider eller iodider. Efter imprægneringen tørrer man præparationen for at fjerne opløsningsmiddel
5 og kalcinerer den tørrede, faste masse, med fordel i luft ved en temperatur i området fra ca. 300 til 1200°C. I de enkelte tilfælde vil kalcineringstemperaturen variere afhængig af, hvilken metalforbindelse eller forbindelser man anvender.

10 Halogenforbindelser kan tilføres kontaktmassen enten før eller efter kalcineringen af den metalholdige sammensætning. En passende fremgangsmåde består i at imprægnerer sammensætningen med opløsninger, der indeholder de ønskede halogener. Egnede forbindelser til im-
15 prægnering inkluderer NH_4Cl , NaCl , HCl og MCl_x . En anden egnet metode består i at bringe kompositionen i forbindele med en halogenkilde.

Denne halogenkilde kan være hvilken som helst af et stort antal materialer. Kilden kan være enten fri
20 halogen, gas eller en halogenforbindelse. Egnede halogenkilder inkluderer hydrogeniodid, hydrogenbromid og hydrogenchlorid; ammoniumhalider, alifatiske halider som methylchlorid, methylenchlorid, ethylchlorid, amylchlorid og alkylchlorid; cycloalifatiske halider som cyc-
25 lohexylhalid; halogensubstituerede alifatiske syrer som methylaminhydrochlorid og lignende. Man kan anvende blandinger af forskellige halogenkilder. De i øjeblikket foretrukne halogenkilder er fri halogengas, alifatiske halider og hydrogenhalider.

30 Chalcogenforbindelser kan passende tilføjes kontaktmassen enten før eller efter kalcinering af den metalholdige komposition. En egnet fremgangsmåde består i at imprægnerer kompositionen med opløsninger, der indeholder de ønskede chalcogener. En anden passende frem-
35 gangsmåde består i at bringe kompositionen i kontakt med en chalcogenkilde.

Chalcogenkilden kan være en hvilken som helst af et stort antal materialer. Kilden kan være en fri chalcogengas eller en chalcogenforbindelse. Egnede kilder for chalcogen inkluderer hydrogensulfid, hydrogenselenid
5 og hydrogentellur; chalcogenoxider såsom SO_2 ; ammoniumchalcogenider; alifatiske chalcogenider som methylsulfid, methylensulfid, ethylsulfid, amylsulfid og allylsulfid; cycloalifatiske chalcogenider såsom cyclohexylsulfid; chalcogensubstituerede alifatiske syrer; og or-
10 ganiske aminchalcogenidsalte; og lignende. Blandinger af forskellige chalcogenkilder kan anvendes. De i øjeblikket foretrukne chalcogenkilder er alifatiske chalcogenider, hydrogenchalcogenider og chalcogenoxider.

Uanset hvordan komponenterne i kontaktmassen kommer
15 bineres, vil kompositionen i al almindelighed skulle tørres og kalcineres ved forhøjede temperaturer, før den skal anvendes i fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Det foretrækkes, at methan og oxygen bliver bragt i kontakt med den faste masse, praktisk taget uden til-
20 stedeværelse af katalytisk effektiv nikkel, ædelmetaller og forbindelser deraf (dvs. nikkel, rhodium, palladium, sølv, osmium, iridium, platin og guld) for at formindske disses skadelige katalytiske virkninger. Når disse metaller bringes i kontakt med methan ved temperaturer,
25 der anvendes i fremgangsmåden ifølge opfindelsen, vil de fremme dannelsen af koks, og metaloxiderne deraf vil fremme dannelsen af forbrændingsprodukter snarere end de ønskede carbonhydrider. Betegnelsen "katalytisk effektiv" bruges for at identificere mængden af en eller fle-
30 re nikkel og ædelmetalkomponenter og blandinger deraf, som i væsentlig grad ændrer fordelingen af produkter, som opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, i forhold til hvad man opnår, hvis sådanne metaller og forbindelser deraf, ikke er til stede.

35 For fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger driftstemperaturen i området fra 500 til 1000°C. Hvis

reducerbare oxider af metaller såsom In, Ge eller Bi er tilstede i massen, kan den valgte temperatur delvis afhænge af det eller de specielle reducerbare metaloxid(er), der anvendes. Anvendelse af reducerbare oxider af visse metaller kan således medføre driftstemperaturer under den øvre grænse for nævnte område, så sublimering eller fordampning af metallerne (eller forbindelser heraf) under kontakten med methan bliver mindst mulig. Eksempler er:

- 10 1) reducerbare oxider af indium (driftstemperaturer bør ikke overskride ca. 850°C);
- 2) reducerbare oxider af germanium (driftstemperaturer bør ikke overskride ca. 850°C);
- 3) reducerbare oxider af bismuth (driftstemperaturer
15 bør ikke overskride ca. 850°C).

Driftstrykket for reaktionstrinnet med methankontakt er ikke kritisk ifølge opfindelsen. Imidlertid har man fundet, at både totaltryk og methans partialtryk påvirker slutresultatet. Foretrukne driftstryk ligger i
20 området fra ca. 1 til 100 atmosfærer, mere foretrukket i området fra ca. 1 til 30 atmosfærer.

Ved kontakt mellem methan og et reducerbart metaloxid, hvorunder der dannes højere carbonhydrider, dannes der også et reduceret metaloxid og vand. Den de-
25 taillerede struktur af de reducerede metaloxider er ukendt, hvorfor de refereres til som "reducerede metaloxider". Man kan nemt regenerere til et reducerbart metaloxid ved at bringe sådanne reducerede materialer i kontakt med oxygen (f.eks. en oxygenholdig gas som luft)
30 ved forhøjet temperatur, fortrinsvis ved en temperatur, der vælges i området fra 300 til 1200°C , hvilken temperatur man vælger, afhænger af metal(lerne), der benyttes i kontaktmidlet.

Ved kontakten mellem methan og et forbedret kon-
35 taktmiddel ifølge opfindelsen kan et enkelt reaktorapparat, der indeholder en "fixed bed" med fast stof, benyttes

tes med en afbrudt eller pulseret strøm af en første gas, der indeholder methan, fulgt af en afbrudt eller pulseret strøm af en anden gas, der indeholder oxygen (f.eks. oxygen, oxygen fortyndet med en inert gas eller luft, fortrinsvis luft). Methankontaktreaktionstrinnet og oxygenkontaktreaktionstrinnet kan også udføres i fysisk adskilte zoner, idet fast stof recirkulerer mellem de to zoner.

En egnet fremgangsmåde til syntese af carbonhydrider fra methan omfatter således følgende:

- a) kontakt af en gas, der indeholder methan med partikler, der indeholder et forbedret kontaktmiddel, der udgøres af i det mindste ét reducerbart oxid af i det mindste ét metal, og halogen eller chalcogen som hjælpemiddel. hvorunder der dannes højere carbonhydridprodukter, vand og reducerede metaloxider;
- b) fjernelse af partikler, der indeholder reducerede metaloxider fra første zone, og kontakt af de reducerede partikler i en anden zone med en oxygenholdig gas, hvorved der dannes partikler, der indeholder et reducerbart metaloxid; og
- c) returnering af partiklerne dannet i anden zone til første zone.

Trinene kan med fordel gentages i det mindste periodisk og med større fordel er trinene kontinuerlige. I den mest foretrukne realisering af opfindelsen cirkulerer fast stof kontinuerligt mellem i det mindste én methankontaktzone og i det mindste én oxygenkontaktzone.

Promoveret kontaktmasse, der indeholder et reducerbart metaloxid, som bringes i kontakt med methan, kan foreligge på fluidiseret, ophvirvlet eller medrevet form. Det foretrækkes, at methan bringes i kontakt med det faste stof på fluidiseret leje.

Ligeså kan partikler, der indeholder reducerede metaloxider, som bringes i kontakt med oxygen, oprethol-

des på fluidiseret, ophvirvlet eller medrevet form. Det foretrækkes, at oxygen bringes i kontakt med partikler med fast stof på fluidiseret leje.

I en meget foretrukket realisering af opfindelsen
5 bringes methanfødegas og partikler, der indeholder et forbedret kontaktmiddel kontinuerligt ind i en methankontaktzone, der holdes under syntesebetingelser. Syntesebetingelser refererer til de temperaturer og tryk, der er beskrevet ovenfor. Gasformige reaktionsprodukter
10 fra methankontaktzonen (skilt fra fast, medrevet stof) bearbejdes yderligere (f.eks. passerer gennem et fraktioneringssystem, hvor de ønskede carbonhydridprodukter skilles fra uomdannet methan og forbrændingsprodukter). Uomdannet methan kan derefter sendes tilbage til methan-
15 kontaktzonen.

Partikler, der indeholder reducerede metaloxider, bringes i kontakt med oxygen i en oxygenkontaktzone, i så lang tid, at i det mindste en del af de reducerede metaloxider kan blive oxyderet under dannelse af et re-
20 ducerbart metaloxid, og så i det mindste en del af en hvilken som helst carbonholdig belægning, der er dannet på partiklerne i methankontaktzonen, kan blive fjernet (dvs. brændt bort). Reaktionsbetingelserne i oxygenkontaktzonen vil med fordel omfatte en temperatur, valgt i
25 området fra 300 til 1200°C, tryk op til ca. 30 atmosfærer og gennemsnitlig partikkelkontaktetid i området fra 1 minut til 120 minutter. Der bør tilsættes tilstrækkelig oxygen til at oxydere alle reducerede metaloxider under dannelse af reducerbare metaloxider og til fuld-
30 ständig at forbrænde et hvilket som helst carbonholdigt belægningsmateriale på partiklerne. I det mindste en del af det forbedrede kontaktmiddel, som dannes i oxygenkontaktzonen, returneres til methankontaktzonen.

Mængden af kontaktmasse, der pr. tidsenhed fjernes
35 fra methankontaktzonen, må med fordel afbalanceres med mængden af masse, der pr. tidsenhed passerer fra

oxygenkontaktzonen til methankontaktzonen. herved opret-
holdes en praktisk taget konstant mængde af partikler i
methankontaktzonen, og syntesystemet kan arbejde under
"steady state"-betingelser.

- 5 Når halogen- eller chalcogen-promoveret kontakt-
masse anvendes i fremgangsmåden ifølge opfindelsen til
konvertering af methan, viser erfaringen, at den for-
bedrede methankonverteringsaktivitet og selektivitet til
højere carbonhydrider, som tilskrives halogen/chalcogen-
10 komponenten aftager med tiden. Derfor må der tilsættes
ekstra halogen/chalcogenkomponent til kontaktmassen, når
reaktionskredsløbet gentages, så man kan opretholde de
ønskede resultater ifølge opfindelsen.

Opfindelsen omfatter også tilførsel af ekstra ha-
15 logen eller chalcogen til kontaktmassen ved en hvilken
som helst af metoderne beskrevet ovenfor i forbindelse
med præparation af den promoverede kontaktmasse. Det
foretrækkes, at massen periodevis bringes i kontakt med
en halogen eller chalcogenkilde. En sådan kontakt må
20 med fordel foregå regelmæssigt og gentagne gange under
reaktionskredsløbet, der består af methankontakt og oxy-
genregenerering.

For eksempel når man anvender en fremgangsmåde, i
hvilken:

- 25 1) en gas, der indeholder methan og kontaktmasse,
der indeholder i det mindste ét reducerbart oxid
af i det mindste ét metal kontinuerligt indføres
og bringes i kontakt i en første zone (der med
fordel indeholder kontaktmassen på fluidiseret
30 leje) under dannelse af højere carbonhydrider,
og:
2) en oxygenholdig gas og reduceret metaloxideret
bringes i kontakt i en anden zone (hvor kontakt-
massen også med fordel er på fluidiseret leje)
35 med det formål at regenerere reducerbare meta-
loxider;

kan en halogen/chalcogenkilde periodisk tilsættes enten

til gassen, der indeholder methan, der fødes til den første zone, eller til den oxygenholdige gas, der fødes til den anden zone. Det er også muligt periodisk at tilføre halogen/chalcogenkilden til i det mindste én del af kontaktmassen, medens den recirkulerer mellem de to zoner.

Hvis man benytter et "fixed bed"-reaktorsystem, kan man periodisk sætte en halogen/chalcogenkilde til:

- 1) gassen, der indeholder methan og er forvarmet til reaktionstemperatur, idet den indføres i reaktorerne under methankonverteringsdelen af proceskredsløbet;
- 2) gassen, der indeholder methan, medens den bliver tilført reaktorerne i methanforvarmningsdelen af proceskredsløbet;
- 3) den oxygenholdige gas, medens den tilføres reaktorerne under regenereringsdelen af proceskredsløbet;
- 4) skyllegassen, der tilføres reaktorerne mellem methanforvarmningen og regenereringsdelene af proceskredsløbet; og
- 5) skyllegassen, der tilføres reaktorerne mellem regenereringsdelen og methankonverteringsdelen af proceskredsløbet.

En fagmand vil kunne se, at processen og apparaturet kan modificeres, så man opnår, at hver reaktionsbeholder periodisk isoleres fra andre processtrømme og bringes i kontakt med en halogen/chalcogenkilde.

Opfindelsen illustreres yderligere under henvisning til følgende eksempler. De eksperimentelle resultater, inkl. konversioner og selektiviteter, der gives nedenfor, er beregnet på carbonmolbasis.

Eksempel 1

En chlorpromoveret kontaktmasse omfattende et reducerbart oxid af tin, blev fremstillet ved at impræg-

nere Houdry 534 kisel med tintartrat, i form af en vandig opløsning, der indeholdt 7 vægt% saltsyre, hvorved der var tilstrækkelig tin til at tilvejebringe en kontaktmasse, der indeholdt 5 vægt% Sn/SiO₂. Massen blev
 5 tørret ved 110°C i fire timer og derefter kalcineret i luft ved 700°C i 16 timer. En kvartsrørsreaktor (12 mm indre diameter) blev pakket med 10 ml kalcineret kontaktmasse. Reaktionsrøret blev ophedet til reaktions-temperaturen (700°C) under en strøm af nitrogen. En
 10 fødegas, 100% methan, blev så bragt i kontakt med massen ved omtrent atmosfæretryk og GHSV (gasvolumenhastighed pr. time) på 600 timer⁻¹. Prøver af udløbet taget under kontaktforsøget, blev analyseret ved gaskromatografi, og gaskromatografi-massespektrografi. Resultaterne gives
 15 nedenfor i Tabel I.

T A B E L I

	Forsøgs- tid (min)	% konver- sion	% selektivitet					
			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂
20 Delresultater								
	0,5	1,42	22,2	33,8	8,7	16,3	18,8	-
	1,0	0,27	31,4	31,4	10,9	25,8	0,38	-
	2,0	0,39	33,2	31,6	10,9	24,1	-	-
Kumulative								
25 <u>resultater</u>								
	15	0,22	32,5	20,1	9,7	16,2	13,4	7,8

Efter methankontaktforsøget, beskrevet ovenfor, skyllede man reaktoren med nitrogen og regenererede kon-
 30 taktmassen under en luftstrøm ved 700°C. Derefter skyllede man igen reaktionsrøret med nitrogen og tilførte igen 100% methan til reaktionsrøret under samme betingelser som ovenfor. Resultaterne gives nedenfor i Tabel II.

T A B E L II

Forsøgs- tid (min)		% konver- sion	% selektivitet					
5	Delresultater		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂
	0,5	3,18	7,2	13,7	0,2	0,8	15,5	62,3
	1,0	1,27	8,8	17,2	0,5	2,7	24,7	45,7
	2,0	0,26	34,3	52,7	3,6	9,2	-	-
	Kumulative							
10	<u>resultater</u>							
	15	0,23	29,9	29,9	3,4	8,6	11,0	16,9

Derefter gennemførte man adskillige reaktionskredsløb med methankontakt/regenerering under anvendelse af kon-
15 taktmassen beskrevet ovenfor.

Under det femte methankontaktforsøg (700°C, 100% methan, 600 GHSV) opnåede man resultaterne vist nedenfor i Tabel III.

T A B E L III

20

Forsøgs- tid (min)	% konver- sion	% selektivitet						
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂	
Delresultater		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂	
	0,5	3,51	0,21	1,03	0	0,19	2,05	78,1
25	1	0,92	0,67	3,13	0	0,51	0	95,7
	2	0,22	4,7	14,1	0,48	0,38	0	80,3
Kumulative resultater								
	15	0,19	4,99	12,5	1,02	6,18	41,8	33,5

30

Den brugte kontaktmasse fra femte forsøg blev genoxideret som beskrevet ovenfor. Den genoxiderede kontaktmasse blev så vædet med en vandig opløsning, der indeholdt 16% HCl, og den vædede kontaktmasse blev
35 tørret ved 110°C i fire timer. Derefter blev den igen anbragt i kvartsrørsreaktoren, og under samme betingel-

18

ser som ovenfor blev den bragt i kontakt med methan ved 800°C og GHSV på 600 timer⁻¹. Resultaterne vises nedenfor i Tabel IV.

TABEL IV

5

Forsøgs- tid (min)		% konver- sion	% selektivitet					
Delresultater			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂
10	0,5	4,31	31,1	13,8	4,6	4,1	21,5	24,9
	1,0	1,94	39,4	35,2	3,2	2,3	11,2	8,7
	2,0	0,93	34,8	38,6	2,6	2,0	22,1	0,0
Kumulative resultater								
	15	0,88	35,8	29,9	2,6	1,3	30,4	0,0

15

Efter methankontakten beskrevet i Tabel IV blev kontaktmassen regenereret og igen bragt i kontakt med methan ved 800°C og GHSV på 600 timer⁻¹. Resultaterne vises nedenfor i Tabel V.

20

TABEL V

Forsøgs- tid (min)		% konver- sion	% selektivitet					
Delresultater *			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂
25	0,5	8,04	15,1	15,0	1,0	0,7	9,0	59,2
	1,0	17,60	22,0	55,7	3,8	3,1	1,3	14,2
Kumulative resultater								
	15	0,97	25,2	25,0	1,7	1,4	29,0	17,8

30

* Delresultater ved forsøgstid på 2,0 minutter udelades, da der var analytiske problemer.

35

Eksempel 2

En chlorpromoveret kontaktmasse omfattende et reducerbart oxid af mangan, blev fremstillet ved at im-

prægnere Houdry HSC 534 kisel med en vandig opløsning af manganacetat, hvor mængden af mangan var tilstrækkelig til at tilvejebringe en masse, der indeholdt 15 vægt% Mn/SiO₂. Den imprægnerede masse blev tørret ved 110°C i 5 fire timer og derefter kalcineret i luft ved 700°C i 16 timer. Den kalcinerede masse (4,34 g) blev anbragt i 7 ml H₂O, og man tilsatte 12 dråber koncentreret HCl til blandingen. Den faste masse blev derefter tørret ved 110°C. En kvartsrørsreaktor (12 mm indre diameter) blev 10 fyldt med 10 ml af den HCl-imprægnerede kontaktmasse. Reaktoren blev opghedet til reaktionstemperatur (750°C) under en strøm af nitrogen. En fødegas af 100% methan blev derefter bragt i kontakt med massen ved omtrent atmosfærisk tryk og GHSV på 600 timer⁻¹. Resultaterne gives 15 nedenunder i Tabel VI.

T A B E L VI

Forsøgs-	% konver-	% selektivitet					
20 tid (min)	sion						
Delresultater		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄₋₇	CO	CO ₂
0,5	51,9	46,7	2,2	21,8	0,2	22,2	6,8
1,0	7,2	18,6	17,2	0,5	2,7	24,7	45,7
2,0	0,26	26,9	73,1	0	0	0	spor
25 4,0	0,23	30,4	69,6	0	0	0	-
Kumulative							
<u>resultater</u>							
15	1,8	30,1	8,37	16,2	11,7	29,0	4,57

30 * Halogenerede carbonhydrider såsom methylchlorid, methylenchlorid, ethylenchlorid og chlorbenzen.

Efter methankontaktforsøget, beskrevet ovenfor, skyllede man reaktionsrøret med nitrogen og regenererede kontaktmassen under en strøm af luft ved 750°C. Derefter 35 skyllede man igen reaktionsrøret med nitrogen og igen førte igen 100% methan til reaktionsrøret under

samme betingelser som ovenfor. Resultaterne gives nedenfor i Tabel VII. Der kunne ikke spores nogen halogenerede produkter ved udgangen af reaktionsrøret.

5

TABEL VII

	Forsøgs- tid (min)	% konver- sion	% selektivitet				
			C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃₋₇	CO	CO ₂
<u>Delresultater</u>							
10	0,5	7,65	22,0	57,3	8,6	0,5	11,5
	2,0	3,38	13,5	79,6	4,0	0,0	2,9
	4,0	1,82	9,9	87,0	2,6	0,0	0,4
<u>Kumulative resultater</u>							
15	15	2,00	11,6	75,1	7,6	0,0	5,8

* Forsøgsresultater ved forsøgstid et minut udelades på grund af analytiske problemer.

20

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL A

En kontaktmasser, der bestod af 15 vægt% Mn/SiO₂ blev fremstillet som i Eksempel 2 med den undtagelse, at HCl-imprægneringen blev udeladt, og at forsøgstemperaturen var 800°C. Massen blev bragt i kontakt med methan som beskrevet i Eksempel 2. Resultaterne gives nedenfor i Tabel VIII.

T A B E L VI

	Forsøgs- tid (min)	% konver- sion	% selektivitet				
			CH ₂ CH ₂	CH ₃ CH ₃	C ₃ +	CO	CO ₂
5	Delresultater						
	1	23,9	17,6	37,4	4,9	15,6	47,3
	2	8,51	37,9	38,4	0	13,6	31,1
	4	3,29	53,4	32,5	0	14,0	15,26
	12	0,48	60,0	40,0	0	0	-
10	30	0,36	41,1	58,9	0	-	-
	<u>Kumulative resultater</u>						
	30	2,08	27,8	8,3	0	17,9	25,9

15

Eksempel 3

En kontaktmasse omfattende et reducerbart oxid af mangan og en alkalimetallforbindelse, blev fremstillet ved at imprægnere Dant magnesia med natriumpermanganat til opnåelse af en masse, der indeholdt, hvad der svarer til 10 vægt% NaMnO₂/MgO. Den imprægnerede masse blev tørret ved 110°C i to timer og derefter calcineret i luft ved 1000°C i 16 timer. En kvartsrørsreaktor (12 mm indre diameter) blev fyldt med 7 ml kontaktmasse. Derefter gennemførte man 14 reaktionskredsløb, der bestod af methankontakt og luftregenerering. Resultaterne fra det fjortende forsøg vises nedenfor i Tabel IX. Disse resultater blev opnået ved en reaktionstemperatur på 825°C, omtrent atmosfærisk tryk og GHSV på 2400 timer⁻¹. Resultaterne baseres på analyse af en prøve samlet ved en forsøgstid på to minutter. Kontaktmassen havde ikke tidligere været i forbindelse med en halogenkilde.

Efter forsøg 14 blev massen bragt i kontakt med methylenchlorid, idet man boblede N₂ gennem CH₂Cl₂ og lod gassen passere over fyldmassen ved temperaturer op

35

til 600°C. Derefter regenererede man massen i luft i 30 minutter ved temperaturer op til 800°C. Resultatet af methankonverteringer ved følgende reaktionskredsløb vises i Tabel IX nedenfor. Efter kontakt med methylen-
 5 chlorid forbedredes resultaterne indtil forsøg 23. Resultaterne, der er vist, baseres på analyser af prøver samlet under en kontakttid på omkring to minutter.

T A B E L IX

10

Forsøg nr.	T (°C)	GHSV (time ⁻¹)	%	% selektivitet					
				C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃₋₇	CO	CO ₂	Koks
14	825	2400	9,04	31,7	34,0	6,2	0,5	21,2	?
15 15	825	1200	11,6	20,7	1,9	3,1	5,2	11,4	47,8
16	825	1200	17,0	33,8	4,8	8,5	2,6	37,2	13,1
19	825	1200	17,2	49,2	9,5	16,2	1,9	21,7	1,4
21	825	1200	16,7	49,6	10,7	14,5	2,1	22,8	0,4
22	825	1200	21,4	50,7	8,7	15,7	2,2	23,0	0,2
20 23	825	2400	8,2	44,4	28,4	8,6	1,4	17,1	0,2
24	825	600	25,1	35,0	6,2	10,7	1,9	46,2	0,1
26	825	1200	13,8	41,1	14,8	9,7	1,8	32,5	0,1

25

Eksempel 4

En kvartsrørsreaktor blev fyldt med 10 ml (7,66 g) af 12-28 mesh partikler, der bestod af, hvad der svarer til 15 vægt% Mn/5 vægt% Na₄P₂O₇/kisel. Massen blev fremstillet, idet man imprægnerede kiselbæreren med pas-
 30 sende mængder natriumpyrophosphat og mangan (som manganacetat). Derefter underkastede man kontaktmassen et antal reaktionskredsløb i form af methankontakt og luftregenerering. Resultaterne vises nedenfor i Tabel X.

Adskillige forsøg (Forsøg 3-10 i Tabel X) blev
 35 foretaget med en fødegas af ren methan, idet man anvendte en cyklisk proces, hvorved fødegas passerer over kon-

taktmassen i to minutter efterfulgt af ti minutters rensning med N_2 , 20 minutters luftreoxidering og 15 minutters skylning med N_2 . Man demonstrerede effekten af halogen på konvertering af methan ved hjælp af tilførsel af methylchlorid under methanreaktionsdelen af reaktionscyklen. En fødegas, der indeholdt 5 volumen% CH_3Cl og 95 volumen% CH_4 blev anvendt i forsøg 14-17. Konvertering ved $750^\circ C$ (Forsøg nr. 17) var betydelig større end konvertering ved $800^\circ C$ med ren methan fødegas (Forsøg nr. 7). C_2 -selektiviteten i disse to forsøg mindede om hinanden. Effekten af halogenbehandling blev tydeligere i forsøgene, der fulgte behandling med CH_3Cl . I Forsøg 18 var konverteringsgraden uændret, medens C_2 -selektiviteten voksede. Den oprindelige halogeneffekt varede adskillige forsøg (se Forsøg 18-37 i Tabel X). Selv om fyldmassens aktivitet aftog i løbet af disse forsøg, forblev C_2 -selektiviteten meget høj. Man kunne genvinde noget af den "tabte" aktivitet ved at forøge reaktionstemperaturen (se Forsøg 38-44). Når kontakt-

massen igen blev udsat for en fødegas, der indeholdt 5 volumen% CH_3Cl i CH_4 , blev aktiviteten fuldstændig gendannet (se Forsøg 45 og 46), og forsøg med ren methan, der fulgte efter, viste igen høj omdannelse og C_2 -selektivitet (se forsøg 47-53).

T A B E L X

	For-	Temp. (°C)	Føde- gas	Total GHSV	% kon- vert.	% selektivitet			
						C ₂ +	CO	CO ₂	Koks
5									
	3	800	CH ₄	600 t ⁻¹	30,9	54,0	12,8	32,7	0,5
	4	800	CH ₄	600 t ⁻¹	30,5	58,0	12,7	28,5	0,7
	5	825	CH ₄	600 t ⁻¹	40,5	47,3	15,5	35,7	0,5
	6	825	CH ₄	600 t ⁻¹	40,3	48,1	15,2	36,0	0,7
10	7	800	CH ₄	860 t ⁻¹	21,5	69,1	11,8	18,5	0,6
	8	800	CH ₄	860 t ⁻¹	19,4	72,8	10,5	16,0	0,7
	9	800	CH ₄	1200 t ⁻¹	13,2	77,4	10,3	11,0	1,3
	10	800	CH ₄	1200 t ⁻¹	12,2	78,1	11,2	10,1	0,6
	14	700	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	600 t ⁻¹	12,7	67,0	13,5	17,7	1,8
15									
	15	750	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	600 t ⁻¹	27,7	70,2	8,1	19,3	2,4
	16	750	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	600 t ⁻¹	35,5	69,9	7,0	18,3	4,7
20	17	750	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	900 t ⁻¹	27,1	67,2	7,1	18,5	7,2
	18	750	CH ₄	900 t ⁻¹	27,2	84,8	0,9	5,0	8,4
	19	750	CH ₄	900 t ⁻¹	27,8	86,2	1,2	4,7	7,8
	21	750	CH ₄	900 t ⁻¹	30,1	85,9	3,4	6,7	4,0
25	22	750	CH ₄	900 t ⁻¹	31,8	86,6	3,6	5,9	3,8
	25	750	CH ₄	900 t ⁻¹	30,9	90,0	3,3	5,1	1,6
	30	750	CH ₄	900 t ⁻¹	25,7	93,1	2,5	3,4	1,0
	34	750	CH ₄	900 t ⁻¹	17,8	93,3	2,8	3,1	0,8
	37	750	CH ₄	900 t ⁻¹	14,4	93,5	2,8	2,9	0,9
30	38	775	CH ₄	900 t ⁻¹	20,8	94,5	0,8	4,0	0,7
	41	800	CH ₄	900 t ⁻¹	23,2	85,7	4,0	9,4	0,8
	44	800	CH ₄	900 t ⁻¹	20,3	82,0	4,7	12,0	1,3
	45	750	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	900 t ⁻¹	ikke bestemt				
35	46	750	95%CH ₄ , 5%CH ₃ Cl	900 t ⁻¹	25,8	71,8	7,2	17,5	3,5

				25					
	47	750	CH ₄	900 t ⁻¹	26,4	88,9	3,1	5,7	2,3
	48	750	CH ₄	900 t ⁻¹	29,4	86,5	3,3	7,9	2,2
	49	750	CH ₄	900 t ⁻¹	29,8	88,2	3,1	6,6	2,1
	50	750	CH ₄	900 t ⁻¹	29,5	90,1	3,2	4,7	2,1
5	52	750	CH ₄	900 t ⁻¹	27,8	92,7	3,4	3,6	0,9
	53	750	CH ₄	900 t ⁻¹	26,4	93,4	2,5	3,2	0,8

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til konvertering af methan til højere carbonhydridprodukter, hvorved en gas, der indeholder methan, bringes i kontakt ved en temperatur i området fra 500 til 1000°C med en kontaktmasse omfattende
5 i det mindste ét reducerbart oxid af i det mindste ét metal, hvilket oxid under kontakt med methan ved nævnte temperatur bliver reduceret og producerer højere carbonhydridprodukter og vand, k e n d e t e g n e t ved, at kontakten udføres under tilstedeværelse af mindst en
10 promoter udvalgt blandt halogener, chalcogener og forbindelser deraf, idet nævnte chalcogener udvælges blandt svovl, selen og tellur.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at promoteren er indbefattet i kontaktmas-
15 sen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man tilvejebringer promoteren ved i det mindste periodisk at bringe kontaktmassen i kontakt med mindst én kilde udvalgt blandt halogenkilder og chalco-
20 genkilder.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man:

- a) bringer en gas omfattende methan i kontakt med en kontaktmasse omfattende i det mindste ét reducer-
25 bar oxid, som nævnt, af i det mindste ét metal under betingelser, hvorved nævnte mindst ene reducerbare oxid vil reduceres til fast stof omfattende reduceret metaloxid under produktion af højere carbonhydridprodukter og vand;
- 30 b) opsamler højere carbonhydrider;
- c) i det mindste periodisk bringer fast stof omfattende reduceret metaloxid i kontakt med en oxygenholdig gas til regenerering af fast stof om-

- fattende reduceret metaloxid;
- d) bringer en gas omfattende methan i kontakt som beskrevet i trin a) med regenereret fast stof produceret i trin c); og
- 5 e) i det mindste periodisk bringer nævnte faste stoffer omfattende reduceret metaloxid og/eller nævnte regenererede faste stoffer omfattende reducerbart metaloxid i kontakt med promoterkilden.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
- 10 n e t ved, at man yderligere:
- a) opsamler højere carbonhydrider produceret ved nævnte kontakt;
- b) i det mindste periodisk bringer faste stoffer omfattende reduceret metaloxid, og opnået ved re-
- 15 duktionen det mindst ene reducerbare oxid, i kontakt med en oxygenholdig gas til regenerering af faste stoffer omfattende reduceret metaloxid;
- c) bringer en gas omfattende methan i kontakt som beskrevet i krav 1 med regenererede faste stof-
- 20 fer produceret i trin b); og
- d) i det mindste periodisk bringer nævnte faste stoffer omfattende reduceret metaloxid og/eller nævnte regenererede faste stoffer omfattende reducerbart metaloxid i kontakt med mindst én pro-
- 25 moterkilde udvalgt blandt halogenkilder og chalcogenkilder til indførelse af yderligere promoter i nævnte faste stoffer.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4 eller 5, k e n -

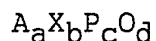
d e t e g n e t ved, at nævnte oxygenholdige gas og

30 nævnte promoterkilde samtidigt bringes i kontakt med en masse omfattende reducerede metaloxider, og/eller at nævnte gas omfattende methan og nævnte promoterkilde samtidigt bringe i kontakt med en masse omfattende reducerbare metaloxider.

35 7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at kontaktmassen yderligere omfatter mindst en phosphorforbindelse.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at det mindst ene reducerbare oxid er udvalgt blandt reducerbare oxider af Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb og Bi, og fortrinsvis
5 blandt reducerbare oxider af Mn.

9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at kontaktmassen tilfredsstiller den empiriske formel



10 hvori A er udvalgt blandt Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb, Bi og blandinger deraf; X er udvalgt blandt F, Cl, Br, I, S, Se, Te og blandinger deraf; a til d angiver de enkelte komponenters atomforhold, og når a er 10, vil b ligge i området 0,01-30, c vil ligge i området 0-20, og værdien
15 af d vil være bestemt af valens og proportioner for de øvrige tilstedeværende grundstoffer.

10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at det mindst ene reducerbare oxid er udvalgt blandt oxider af cerium,
20 praseodym, terbium, jern og ruthenium.

11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at kontaktmassen yderligere omfatter mindst et medlem af grupperne alkalimetaller. jordalkalimetaller og forbindelser der-
25 af.

12. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-11, k e n d e t e g n e t ved, at kontaktmassen står i forbindelse med et bæremateriale.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e -
30 t e g n e t ved, at kontaktmassen er udvalgt blandt silicabårne og magnesiabårne halogenpromoverede faste stoffer indeholdende oxider af mangan og natrium.