



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **171015**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 07 C 2/84, B 01 J 23/10, 23/14, 27/06**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	862265	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	06.06.86	søknadsnummer	
(24) Løpedag	06.06.86	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	08.12.86	(30) Prioritet	07.06.85, US, 742337
(44) Utlegningsdato	05.10.92		
(71) Patentsøker	Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US		
(72) Oppfinner	James Bailey Kimble, Bartlesville, OK, US		
	John Henry Kolts, Ochelata OK, US		
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor AS, Oslo		

(54) **Benevnelse** **Oksidativ omsetting av organiske forbindelser ved anvendelse av et fast kontaktmateriale**

(56) **Anførte publikasjoner** **Ingen**

(57) **Sammendrag**

Fast materialblanding valgt fra gruppen bestående av:

(a) en komponent som omfatter: (1) et lantanoksid og en komponent som omfatter: (2) minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av halogenioner, forbindelser inneholdende halogenioner, tinn og forbindelser inneholdende tinn, og

(b) en komponent som omfatter: (1) minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av gruppe-IA-metaller og forbindelser inneholdende de nevnte metaller, en komponent som omfatter: (2) minst ett metall valgt fra gruppen bestående av lantan og forbindelser inneholdende lantan, og valgfritt, en komponent som omfatter: (3) minst ett materiale valgt fra gruppen be-

stående av halogenioner, forbindelser inneholdende halogenioner, tinn og forbindelser inneholdende tinn, og en fremgangsmåte for den oksidative omsetting av organiske forbindelser til andre organiske forbindelser, særlig i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen. Når fremgangsmåten utføres i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen er et kontaktmateriale som omfatter ett gruppe-IA-metall, tinn og, valgfritt, kloridioner, også funnet og være virksomt.

Oppfinnelsen angår oksidativ omsetting av metanholdige matningsprodukter, særlig naturgass, til andre organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen og ved bruk av et fast kontaktmateriale.

En rekke fremgangsmåter er i bruk og er blitt foreslått for omsettingen av organiske forbindelser og matningsmaterialer til mer verdifulle organiske forbindelser og mer verdifulle matningsmaterialer til bruk i den organokjemiske og petrokjemiske industri, særlig organiske forbindelser og matningsmaterialer avledet fra petroleumskilder.

En lovende rute til slike omsetninger har vært den oksidative omsetting av organiske forbindelser til andre organiske forbindelser. I mange tilfeller er slike oksidative omsetningsprosesser imidlertid ikke industrielt gjennomførbare, hovedsakelig fordi de er energiintensive, omsettingene av matningsmaterialet er lave, selektiviteten for de ønskede forbindelser er lav og slike prosesser kan ikke anvendes på kontinuerlig måte. I de fleste slike prosesser blir matningsmaterialene bragt

i berøring med et fast kontaktmateriale. Der er imidlertid forskjellig oppfatning blant fagfolk angående beskaffenheten av slike prosesser og særlig funksjonen av kontaktmaterialet og den måten som en slik funksjon utføres på. For eksempel har fagfolk fra tid til annen foreslått at kontaktmaterialets funksjon omfatter et rent fysisk fenomen, en absorpsjon-desorpsjon/prosess enten av atomært eller molekylært oksygen, og enten på overflaten eller innlemmet inne i det faste materiale, oksidasjon-reduksjon ved anvendelse av flerverdige metaller som kan gjennomgå oksidasjon-reduksjon, adsorpsjon og desorpsjon av de organiske materialer på de faste materialer, en friradikalmekanisme etc. Følgelig blir de faste materialer som anvendes betegnet på forskjellig måte såsom "kontaktmaterialer", "promotorer", "aktivatorer" og "katalysatorer". For å unngå funksjonell kategorisering skal derfor uttrykkene

"fast kontaktmateriale" eller "faste kontaktmaterialer" anvendes i den foreliggende søknad.

Fordi mange tidligere kjente prosesser er basert på den teori at kontaktmaterialene fungerer via adsorpsjon-desorpsjon av oksygen, oksidasjon-reduksjon etc., blir slike prosesser drevet på cyklisk måte ved passasje av en oksiderende gass over kontaktmaterialet og deretter berøring av matningsmaterialet med det oksygenholdige kontaktmateriale og deretter reaktivering eller regenerering av kontaktmaterialet ved ny passasje av gass inneholdende fritt oksygen over dette. Slike fremgangsmåter krever således uønskede høye temperaturer, er energiintensive, da de eksoterme og endoterme reaksjoner finner sted hver for seg, omkostningene i forbindelse med utstyret er høye på grunn av nødvendigheten av å drive prosessen med hurtige cykler og levetiden av kontaktmaterialet er forholdsvis kort.

Fra det som er angitt ovenfor er det helt klart at velegnetheten av kontaktmaterialer for den oksidative omsetting av organiske forbindelser er uforutsigbar. Det er derfor meget ønskelig at nye og forbedrede kontaktmaterialer for slik bruk kan utvikles og at forbedrede fremgangsmåter som anvender slike kontaktmaterialer kan skaffes, særlig fremgangsmåter som reduserer de temperaturer som er nødvendige, reduserer energibehovene, kan utføres kontinuerlig, forlenger den nyttige levetid av kontaktmaterialet, forbedrer omsettingen av matningsmaterialet og forbedrer selektiviteten for de ønskede produkter.

Av de forskjellige matningsmaterialer for den organokjemiske og petrokjemiske industri er alkener såsom eten og propen av spesiell interesse og disse er blitt viktige matningsmaterialer. Av disse er eten langt det viktigste kjemiske matningsmateriale da etterspørselen etter etenmatningsmaterialer er dobbelt så stor som for propenmatningsmaterialer. Følgelig er der et avgjort behov for materialer og fremgangsmåter for omsettingen av forholdsvis billige matningsmaterialer til eten. For tiden fremstilles eten nesten helt og holdent ved dehydrogenering eller

pyrolyse av etan og propan, nafta og i noen tilfeller gass-oljer. Ca. 75% av etenet fremstilles for tiden ved dampcracking av etan og propan som fås fra naturgass, da naturgass inneholder fra 5 volumprosent til 60 volumprosent hydrokarboner andre enn metan, idet mesteparten er etan. Forholdvis strenge betingelser kreves imidlertid, særlig temperaturer høyere enn 1000°C , og som angitt er slike fremgangsmåter meget energintensive. For å redusere strengheten av betingelsene, særlig temperaturen, er en rekke forslag til å katalysere pyrolytiske reaksjoner blitt fremsatt. Skjønt noen av disse fremgangsmåter i realiteten reduserer strengheten av betingelsene, er omsettingen av matningsmaterialet og selektiviteten for eten fortsatt ganske lav. Av særlig interesse i denne fase av teknikken er den oksidative omsetting av metan til hydrokarboner, særlig eten og etan. Mange av de fremgangsmåter som er blitt foreslått for slik oksidativ omsetting er imidlertid gjenstand for noen eller alle de tidligere nevnte svakheter og foreløpig er de ikke industrielt gjennomførbare.

Det er derfor en hensikt med oppfinnelsen og skaffe en forbedret materialblanding og fremgangsmåte til anvendelse av denne, som overvinner de ovenfor angitte og andre ulemper ved den tidligere kjente teknikk. En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe et forbedret kontaktmateriale for den oksidative omsetting av organiske forbindelser, nærmere bestemt metanholdige matningsprodukter, til andre organiske forbindelser. Videre er det en hensikt med oppfinnelsen å skaffe et forbedret kontaktmateriale for den oksidative omsetting av metanholdige matningsprodukter til andre organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner i nærvar av en gass inneholdende fritt oksygen. Ytterligere en hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til oksidativ omsetting av metanholdige matningsprodukter til andre organiske forbindelser som fører til forbedret omsetting av matningsmaterialet. En ytterligere hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til den oksidative omsetting av metanholdige matningsprodukter til andre organiske forbindelser som fører til forbedret selek-

tivitet for ønskede produkter. Videre er det en annen og ytterligere hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til den oksidative omsetting av metanholdige matningsprodukter til andre organiske forbindelser som anvender temperaturer lavere enn de som anvendes i kjente prosesser, noe som reduserer energibehovene derav, og som kan utføres kontinuerlig. Nok en hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til den oksidative omsetting av metanholdige matningsprodukter til andre organiske forbindelser som forlenger den nyttige levetid av det kontaktmateriale som anvendes.

Disse hensikter oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvor metanholdige matningsprodukter, spesielt naturgass, blir omsatt oksidativt for fremstilling av organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner ved at det nevnte metanholdige produkt og en gass inneholdende fritt oksygen bringes i berøring med et fast kontaktmateriale bestående av:

- (a) et kontaktmateriale som omfatter lantanoksid, eller
- (b) et kontaktmateriale som omfatter: (1) lantanoksid og (2) minst én promotor valgt fra gruppen bestående av gruppe- IA-metaller og tinn under betingelser for oksidativ omsetting for å omsette de nevnte matningsforbindelser til de nevnte organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner.

Kontaktmaterialet i form av den ovenfor angitte matrialblanding er følgelig innrettet til å omsette organiske matningsforbindelser, dvs. metan, til organiske produktforbindelser, særlig i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen.

En annen side ved oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for den oksidative omsetting av organiske matningsforbindelser til organiske produktforbindelser som innbefatter å bringe de nevnte organiske matningsforbindelser og en gass inneholdende fritt oksygen i berøring med et fast kontaktmateriale bestående av en komponent som omfatter lantanoksid og en komponent som omfatter minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av

halogenioner og forbindelser inneholdende halogenioner, under betingelser for oksidativ omsetting som er tilstrekkelige til å omsette de nevnte organiske matningsforbindelser til de nevnte organiske produktforbindelser.

Nok en side ved oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til den oksidative omsetting av organiske matningsforbindelser til organiske produktforbindelser som innbefatter å bringe de nevnte organiske matningsforbindelser og en gass inneholdende fritt oksygen i berøring med et fast kontaktmateriale bestående av en komponent som omfatter: (1) lantanoksid, og (2) en komponent som omfatter: minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av gruppe-1A-metaller, særlig gruppen bestående av litium, natrium og kalium og forbindelser inneholdende de nevnte metaller, og valgfritt, en komponent valgt fra gruppen bestående av halogenioner og forbindelser inneholdende halogenioner, under betingelser for oksidativ omsetting som er tilstrekkelige til å omsette de nevnte organiske matningsforbindelser til de nevnte organiske produktforbindelser.

De ovenfor angitte materialblandinger er særlig nyttige som kontaktmaterialer for den oksidative omsetting av metanholdige matningsprodukter til organiske produktforbindelser omfattende høyere hydrokarboner i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen. Følgelig blir et fast kontaktmateriale skaffet som er tilpasset til å omsette organiske matningsforbindelser til organiske produktforbindelser.

Når uttrykket "virksom mengde" anvendes med henvisning til materialblandingen og kontaktmaterialene heri, er uttrykket ment å innbefatte mer enn en ubetydelig mengde og således, en liten mengde som er tilstrekkelig til å påvirke funksjonen av materialblandingen for det formål det skal anvendes for.

Således anvendes lantanoksid i mengder fra en virksom mengde til 100 vektprosent. Når tinn settes til lantanoksid kan mengden av tinn være fra en virksom mengde til nær 100 vektprosent av grunnstoffet tinn, regnet på den samlede vekt av lantanoksid og hvilke som helst forbindelser inneholdende tinn kan an-

vendes. I denne kombinasjon er imidlertid tinn generelt minor-komponenten og lantanoksid majorkomponenten. Følgelig vil tinn som regel representere fra 0,5 vektprosent til 20 vektprosent, fortrinnsvis mellom 0,5 og 7 vektprosent av grunnstoffet tinn regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter i kontaktmaterialet. Halogenioner, i kombinasjon med lantan, kan også variere fra en virksom mengde til nær 100 % halogen i grunnstoff-formen regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter av kontaktmaterialet, som regel fra 0,1 vektprosent til 5 vektprosent. Når tinn og halogenioner begge anvendes sammen med lantanoksid, kan tinn- og halogenionene foreligge i de mengder som tidligere er angitt. En bekvem form for både tinn og halogenioner er f.eks. halogenid.

I en kombinasjon av gruppe-IA-metall med lantan og tinn og/eller halogenioner, kan en hvilken som helst av komponentene foreligge i mengder fra en virksom mengde til nær 100% regnet som fritt metall eller fritt halogen, basert på den samlede vekt av aktive komponenter av kontaktmaterialet. I denne kombinasjon vil imidlertid gruppe-IAMetallet vanligvis være minorkomponenten og representere fra 0,1 vektprosent til 50 vektprosent, fortrinnsvis 0,5 - 15 vektprosent og helst 1 - 5 vektprosent av fritt gruppe-IA-metall regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter av kontaktmaterialet, og lantan vil utgjøre resten, som hovedkomponenten. Når tinn foreligger vil det normalt være i en mengde fra 0,5 vektprosent til 20 vektprosent, fortrinnsvis mellom 1 vektprosent og 20 vektprosent av tinn som grunnstoff regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter av kontaktmaterialet. Halogenioner vil anvendes i mengder på mellom 0,1 og 5 vektprosent regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter i kontaktmaterialet.

De ovenfor angitte komponenter kan blandes med eller avleires på et "inert bærer materiale" innrettet til å herde eller bære de aktive materialer. Uttrykket "inert bærer materiale" slik det anvendes i denne forbindelse, er ment å innbefatte et hvilket som helst materiale som ikke reagerer med eller utveksler

ioner med de aktive komponenter, ikke har noen betydelig funksjonell virkning på produksjonen av ønskede eller uønskede produkter i fremgangsmåten som det faste kontaktmateriale anvendes for, og bare fungerer som et herdemiddel eller støtte for de aktive komponenter. Når slike faste bærermaterialer anvendes, er vekten av slike faste bærermaterialer ikke inkludert i bestemmelsen av de relative vekter av de aktive komponenter.

Gruppe-IA-metall, tinn, halogen og lantan kan fås fra en hvilken som helst egnet kilde til slike materialer, såsom metalkarbonater, hydroksider, oksider, nitrater, oktoater, halogenider etc. Kontaktmaterialene kan fremstilles ved en hvilken som helst egnet fremgangsmåte til fremstilling av slike materialer i fast form. Særlig virksomme teknikker er de som anvendes til fremstillingen av faste katalysatorer. Vanlige metoder for slik katalysatorfremstilling innbefatter samutfelling fra en vandig, organisk eller en kombinert oppløsning/dispersjon, impregnering, tørrblanding, våtblanding o.l., alene eller i forskjellige kombinasjoner. Generelt kan en hvilken som helst fremgangsmåte anvendes som skaffer materialblandinger som inneholder de foreskrevne komponenter i virksomme mengder. F.eks. kan et litium/lantan-materiale fremstilles ved blanding av litiumkarbonat og lantanoksid i et blandeapparat med tilstrekkelig mengde vann til å danne en tykk oppslemming. Oppslemmingen kan deretter tørkes, vanligvis ved en temperatur som er tilstrekkelig til å fordampe vannet eller et annet bærermedium, f. eks. 104°C - 232°C . Alternativt kan lantanoksid-pellets impregneres med en vandig oppløsning av litiumnitrat og tørkes. Når tinn foreligger kan blandingen fremstilles ved impregnering av lantanoksid-pellets med en heksanoppløsning av tinnoktoat og tørkes. I alle tilfeller uansett hvordan komponentene kombineres og uansett kilden til metall eller halogen, blir den tørkede blanding kalsinert i nærvær av en gass inneholdende fritt oksygen, vanligvis ved temperaturer mellom 371°C og 649°C i 1 - 24 timer. Skjønt den nøyaktige form av metallene i den resulterende blanding ikke er kjent, antas det at gruppe-IA-metaller og lantan foreligger hovedsakelig i sin oksidform, og når halogen foreligger, er det i form av et halogenid.

Som tidligere angitt er disse materialblandinger og kontaktmaterialer særlig nyttige for den oksidative omsetting av organiske matningsforbindelser til organiske produktforbindelser og særlig omsettingen av organiske matningsforbindelser til organiske produktforbindelser i nærvær av en gass inneholdene fritt oksygen. Fremgangsmåter av denne type omfatter den oksidative dehydrogenering av hydrokarboner, særlig alkaner med 2-7 karbonatomer, til andre hydrokarboner, særlig eten, den oksidative metylering av toluen i nærvær av metan, til etylbenzen og styren, den oksidative omsetting av toluen til stilben, den oksidative metylering av acetonitril, i nærvær av metan, til akrylnitril og C_2 -hydrokarboner og den oksidative metylering av andre hydrokarboner. Materialblandinger og kontaktmaterialer i følge oppfinnelsen er særlig nyttige for den oksidative omsetting av metan til høyere hydrokarboner, særlig den oksidative omsetting av metan til eten i nærvær av en gass inneholdene fritt oksygen. Følgelig skal nytten av de nye materialblandinger og kontaktmaterialer og de nye fremgangsmåter ifølge oppfinnelsen vises og eksemplifiseres ved henvisning til en reaksjon for omsetting av metan til høyere hydrokarboner i nærvær av en gass inneholdene fritt oksygen. Det skal forstås at driftsbetingelsene for andre oksidative omsettingsprosesser vil avvike noe. Slike betingelser er imidlertid enten kjent for fagfolk eller kan lett bringes på et optimum av en fagmann, ved enkle, vanlige forsøk.

Foruten metan kan hydrokarbonmatningsmaterialet som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, inneholde andre hydrokarbon- eller ikkehydrokarbon-komponenter. Nærværet av etan, propan o.l. er ikke skadelig. Det er funnet at karbondioksid og vann ikke er skadelig, da de som regel er produkter av prosessen. Det er også funnet at inerte gasser, såsom nitrogen, helium o.l., ikke er skadelige. Følgelig kan fremgangsmåten i følge oppfinnelsen effektivt anvende en hvilken som helst vanlig naturgass. I den grad betydlige mengder hydrogensulfid foreligger i naturgassen, er det ønskelig å først fjerne hydrogensulfidet, da det antas at for store mengder av dette materiale kan være skadelige for fremgangsmåten. Følgelig kan en forholdsvis

billig kilde til metan, nemlig naturgass, anvendes uten kostbar separering eller behandling av komponentene i denne, med untagelse av den forholdsvis billige fjerning av for store mengder hydrogensulfid. Andre kilder til metan eller metanholdige gasser kan også anvendes.

Gassen inneholdende fritt oksygen kan være en hvilken som helst egnet gass innholdende fritt oksygen, såsom oksygen, oksygen-anriket luft eller luft. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har effektivt vært utført ved anvendelse av luft som en kilde til oksygen.

Slik det anvendes i den foreliggende oppfinnelse skal uttrykket "fortynningsgass" bety et hvilket som helst gassformet materiale eller materialer som er i dampform under reaksjonen og foreligger i den metanholdige gass, i gassen inneholdende fritt oksygen eller i form av en tilsatt gass eller damp.

Volumforholdet mellom metan og fritt oksygen bør overstige 1:1, fortrinnsvis ligger det mellom 1:1 og 30:1, og helst mellom 4:1 og 15:1. Det er funnet at et forhold mellom metan og fritt oksygen på minst 1:1 er nødvendig for oppnåelse av maksimal omsetting av metan og høy selektivitet for høyere hydrokarboner, særlig eten.

I den foreliggende oppfinnelse er det funnet at fremgangsmåten kan utføres mellom to ytterpunkter, nemlig lav omsetting av metan / høy selektivitet for høyere hydrokarboner, særlig eten, og høy omsetting av metan / lav selektivitet for de høyere hydrokarboner, særlig eten. Prosessparametrene (romhastighet, temperatur og partialtrykk av reaktantene) kan, i noen utstrekning anvendes til å regulere reaksjonen på det ønskede punkt mellom disse to ytterpunkter. Følgelig kan reaksjonsbetingelsene variere innen vide grenser.

Temperaturen er fortrinnsvis minst 500°C og vil generelt ligge i området 500°C - 1500°C. For oppnåelse av høye omsettinger

av metan og høye selektiviteter for eten og etan ligger imidlertid temperaturen fortrinnsvis mellom 500°C og 900°C og helst mellom 600°C og 800°C .

Det er også funnet at etter hvert som partialtrykket av oksygen øker, blir selektiviteten for høyere hydrokarboner redusert, og selektiviteten for karbondioksid øker og omvendt. De samlede trykk kan variere fra 101 kPa til 10,3 MPa, men er fortrinnsvis lavere enn 2,07 MPa og ideelt sett under 0,69 MPa.

Metanstrømningshastigheter kan også variere over et vidt område, f.eks. fra 0,5 ml til 100 ml pr. min. pr. ml kontaktmateriale. Fortrinnsvis ligger imidlertid hastigheten i området

1 - 20 ml pr. min. pr. ml kontaktmateriale.

De samlede strømningshastigheter av alle gassformede materialer innbefattet fortynningsmidler, gjennom en reaktor med fast masse, kan være en hvilken som helst hastighet som er virksom for den oksidative omsetningsreaksjon. F. eks. fra 50 til 10.000 GHSV, og fortrinnsvis fra 500 til 5000 GHSV.

Foruten den høye omsetting av metan og høy selektivitet for eten og etan som er oppnåelig i henhold til den foreliggende oppfinnelse, blir kontakmaterialene ikke så lett forgiftet og vil tolerere nærværet av vann, karbondioksid, karbonmonoksid, o.l. Dessuten virker det som om kontakmaterialene har en lang levetid uten noen observerbare deaktiveringsproblemer. Samtidig kan fremgangsmåten utføres kontinuerlig i reaktorer med fast, bevegelig, fluidisert, boblende eller medført masse.

De følgende eksempler viser egenskapene og fordelene ved den foreliggende oppfinnelse.

Kontaktmaterialene ifølge eksemplene ble fremstilt ved vandig oppslemming, tørking og kalsinering.

I forsøkene i eksemplene ble kontaktmaterialet matet inn i en kvartsreaktor som hadde en termoelementbrønn sentrert i

kontaktmaterialmassen. Reaktoren ble bragt på temperatur under nitrogen eller luft og deretter ble strømmen av metan og luft (eller nitrogen eller oksygen) startet. Gassinnløpssystemet omfattet elektronisk strømmingsmåling, en ovn med tre soner for oppvarming av reaktantgasser og kontaktmateriale, og et analysesystem på nedstrømssiden. Reaktorutløpsstrømmen ble underkastet hurtigprøvetagning (snap sampled) på et hvilket som helst ønsket tidspunkt, og analysert for alle alkaner og alkener mellom C_1 og C_4 , og N_2 , O_2 , CO og CO_2 ved gasskromatografi. Alle kontaktmaterialer er referert til ved vektprosent av det angitte grunnstoff regnet på den samlede vekt av de aktive komponenter av kontaktmaterialet.

Variablene og resultatene av denne forsøksserie er angitt i tabell I. Omsettingen er molprosent av metan omsatt. Selektiviteten er basert på molprosent metanmatningsmateriale omsatt til et spesielt produkt. CH_4 -hastigheten kan uttrykkes som ml/min/ml kontaktmateriale. F.eks., når 70 ml/min CH_4 ble matet til en reaktor inneholdende 20 ml katalysator, er strømmingshastigheten 3,5 ml/min CH_4 /ml kontaktmateriale. Volumforholdet mellom CH_4 og gass inneholdende fritt oksygen og andre gasser er også gitt ved ml/min CH_4 pr. ml/min gass inneholdende fritt oksygen eller andre gasser (luft eller N_2) som foreligger. Promotormetallene i kontaktmaterialene var i sin oksidform, og som tidligere angitt er prosentandelen promotormetall vektprosent promotormetall eller metaller som grunnstoff, regnet på den samlede vekt av promotormetallforbindelse eller -forbindelser og grunnmetallforbindelsen.

Tabell I

Forsøk nr.	Kontakt- materiale	Volumforhold- CH ₄ /luft	Volum av kont.mtl.	Prøvetagnings- tid(min)	Temp. (°C)	Omsetting	Selektivitet %					
							C ₂ =	C ₂	C ₂ 's	C ₃ =	C ₃	CO
1	La ₂ O ₃	70/80	20ml	48 85	710 710	16,3 15,2	23,6 23,1	20,7 28	44,3 51,1	1,3 1,4	1,8 2	36,6 35,4 9,7 10,2
2	Li(3%)/La ₂ O ₃	70/80	20ml	5 40 90 130 172 275	702 704 704 712 709 709	17,9 18,1 17,2 16,7 20,5 20,5	50 51,7 52,6 51,6 38,9 38,9	34,5 34,4 34,2 29,6 22,4 22,5	84,5 85,1 86,8 81,2 61,3 61,4	5,5 5,6 5,7 5,4 3,9 0	3 2,9 2,5 2 1,4 0	5,7 3,7 5 8,1 29,4 34,6 0 0 0 2,1 3,9 3,9
3	Na(3%)/La ₂ O ₃	104/104	25ml	13 54 97 157	702 703 700 700	13,9 14,4 15,2 15,8	29,4 31,4 30,4 31,6	47,1 43,1 37,3 29,9	76,5 74,5 67,7 61,5	2,1 2,6 2,8 2,5	3,3 2,8 2,5 1,8	0,7 0,7 1,1 1,5
4	K(3%)/La ₂ O ₃	104/104	25ml	12 49 84	697 701 701	15,7 14,9 15,6	28,6 27,7 26,1	41,7 40,6 37,9	70,3 68,3 64	4 2,2 2,4	4,9 3,1 3	20,4 25,4 29,4 0,6 0,9 1
5	Li(3%)/SnO ₂	70/80	20ml	5 40	697 703	12,7 13,3	4,4 9,5	13,8 21,5	18,2 31	- -	- 0,4	- 81,7 65,4 3,2
6	Li(3%)/SiO ₂	70/80	20ml	5 45	716 721	2,9 2,1	- 11,3	- -	- 11,3	- -	- -	- 33,4 26,9 66,5 61,7
7	Li(3%)/Al ₂ O ₃	70/80	20ml	40	700	15,0	-	3,0	-	-	-	64,0 33,0

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til oksidativ omsetting av metanholdige matningsprodukter, spesielt naturgass, for fremstilling av organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner, k a r a k t e r i s e r t v e d at det nevnte metanholdige produkt og en gass inneholdende fritt oksygen bringes i berøring med et fast kontaktmateriale bestående av:

- (a) et kontaktmateriale som omfatter lantanoksid, eller
- (b) et kontaktmateriale som omfatter: (1) lantanoksid og (2) minst én promotor valgt fra gruppen bestående av gruppe- IA-metaller og tinn under betingelser for oksidativ omsetting for å omsette de nevnte matningsforbindelser til de nevnte organiske forbindelser omfattende høyere hydrokarboner.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at volumforholdet mellom metan og fritt oksygen er minst 1:1, særlig mellom 1:1 og 30:1.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen ved berøring er minst 500°C, særlig hvor temperaturen ved berøring er mellom 500°C og 1500°C.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kontaktmaterialet er et kontaktmateriale som omfatter lantanoksid og en komponent som omfatter minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av tinn og forbindelser inneholdende tinn.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kontaktmaterialet omfatter: (1) lantanoksid, og (2) minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av gruppe-IA-metaller, særlig fra gruppen bestående av litium, natrium og kalium og forbindelser inneholdende de nevnte metaller, og en komponent valgt fra gruppen bestående av tinn og forbindelser inneholdende tinn.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at gruppe-IA-metallet foreligger hovedsakelig i oksidformen.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kontaktmaterialet er et kontaktmateriale som omfatter lantanoksid og en komponent som omfatter minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av halogenioner og forbindelser inneholdende halogenioner.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kontaktmaterialet omfatter: (1) lantanoksid, og (2) minst ett materiale valgt fra gruppen bestående av gruppe-IA-metaller, særlig gruppen bestående av litium, natrium og kalium og forbindelser inneholdende de nevnte metaller, og, valgfritt, en komponent valgt fra gruppen bestående av halogenioner og forbindelser inneholdende halogenioner.