

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162760 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5922/83

(22) Indleveringsdag: 22 dec 1983

(41) Alm. tilgængelig: 23 jun 1984

(44) Fremlagt: 09 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 dec 1982 DE 3247360

(51) Int.Cl.5 C 01 B 3/00
C 01 B 6/04

(71) Ansøger: *STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; Kaiser-Wilhelm-Platz 1; Muelheim/Ruhr 4300, DE

(72) Opfinder: Borislav *Bogdanovic; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af aktive magnesiumhydrid-magnesiumhydrogenakkumulatorsystemer

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

5922-83

Aktive magnesiumhydrid-magnesium-hydrogenakkumulatorsystemer, der reversibelt optager H_2 , fremstilles ved, at magnesiumhydrid eller metallisk magnesium i finfordelt form ved hjælp af kontakt med en opløsning af et metalkompleks eller en metal-organisk forbindelse af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe, eventuelt i nærværelse af hydrogen, doteres med det pågældende overgangsmetal.

5922-83

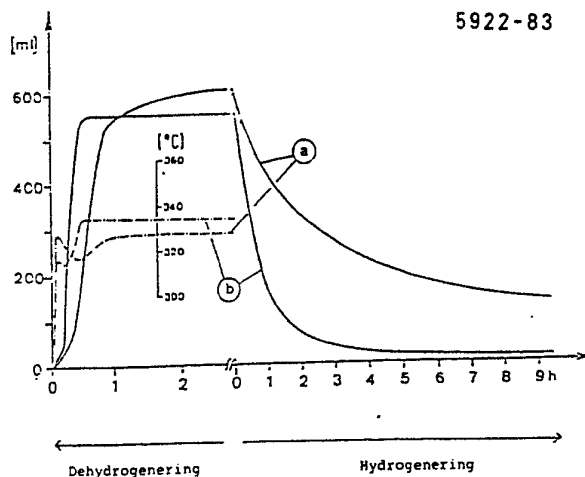


Fig. 1

— = Gasvolumen i buretten
- - - - - = Provens temperatur

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af aktive magnesiumhydrid-magnesium-systemer (MgH_2 -Mg-systemer), der kan anvendes som reversible hydrogenakkumulatorsystemer.

5

Af de kendte metalhydrid-metal-systemer, der kan komme på tale som reversible hydrogenakkumulatorsystemer, udmærker MgH_2 -Mg-systemet sig ved den højeste vægtandel af reversibelt bundet hydrogen (7,65 vægt%) og dermed den højeste energitæthed pr. vægtenhed af akkumulatormaterialet (2332 Wh/kg; Reilly og Sandroock, Spektrum der Wissenschaft, april 1980, 53).

10

Selv om MgH_2 -Mg-systemet af denne grund, f.eks. også på grund af den relativt lave magnesiumpris, forekommer at være et optimalt hydrogenakkumulatorsystem til mobile formål, f.eks. til hydrogendrevne fartøjer, har dette systems utilfredsstillende kinetik hidtil stået i vejen for en sådan anvendelse. Det er således kendt, at rent magnesium kun under drastiske betingelser og også i så tilfælde kun meget langsomt og ufuldstændigt lader sig hydrogenere. Også dehydrogeneringshastigheden af det på denne måde fremstillede magnesiumhydrid er uacceptabel for en hydrogenakkumulator (se f.eks. Genossar og Rudman, Z.f.Phys.Chem., Neue Folge 116, 215 (1979) og den dér anførte litteratur).

15

20

25

Der er derfor i de senere år udfoldet intensive anstrengelser på at forbedre magnesiums hydrogenbarhed ved hjælp af dotering eller legering af magnesiumet med fremmede metaller (Al, Douglass, Metall. Trans. 6a, 2179 (1975); In, Mintz, Gavra og Hadari; J.inorg.nucl.Chem. 40, 765 (1978); forskellige metaller, DE-OS 28 46 672, 28 46 673; Fe, Welter og Rudman, Scripta Metallurgica, 16, 285 (1982)) eller med intermetalliske forbindelser (Mg_2Ni , Mg_2Cu , Wiswall, Top.Appl.Phys. 29, 201 (1978), Genossar og Rudman; LaNi_5 , Tanguy et al., Mater.Res.Bull 11, 1441 (1976)).

30

35

Selv om der på denne måde kunne opnås forbedringer med hensyn til kinetikken, er nogle væsentlige ulemper ved sådanne systemer endnu ikke fjernet. Således kræver de første hydrogeneringer af det med fremmed metal eller med den intermetalliske forbindelse doterede magnesium ligesom hidtil drastiske reaktionsbetingelser, og først efter flere hydrogenerings-/dehydrogeneringscykler bliver disse systemers kinetik tilfredsstillende og det reversible hydrogenindhold højere. Til forbedring af de kinetiske egenskaber er betydelige mængder af det fremmede metal eller den dyre intermetalliske forbindelse nødvendige. Endvidere ligger disse systemers akkumulatorkapaciteter i almindelighed betydeligt under kapaciteten af den for MgH_2 teoretisk forventelige værdi.

Et væsentligt fremskridt med hensyn til MgH_2 -Mg-systemernes kinetik bragte den i europæisk patentskrift nr. 0 003 564 beskrevne fremgangsmåde til homogenkatalytisk hydrogenering af magnesium, ved hvilken fremgangsmåde man i nærværelse af en katalysator bestående af et halogenid af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe og en magnesiumorganisk forbindelse eller et magnesiumhydrid samt eventuelt i nærværelse af en polycyklisk aromatisk forbindelse eller en tertiær amin samt eventuelt i nærværelse af et magnesiumhalogenid MgX_2 , hvor $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, omsætter magnesium med hydrogen.

Fordelene ved denne fremgangsmåde ligger, bortset fra de milde reaktionsbetingelser ved den første hydrogenering af magnesiumet, frem for alt i det således opnåelige systems overlegne kinetik ved de efterfølgende dehydrogenerings-/hydrogeneringscykler. Dette ytrer sig blandt andet ved, at fyldningen af magnesiumet med hydrogen ved de efterfølgende dehydrogenerings-/hydrogeneringscykler allerede er mulig at gennemføre trykfrit eller under kun lidt forøget tryk samt ved lavere temperaturer end ved de kendte systemer af denne art (f.eks. i tilfælde af $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$ -systemet). Akkumulatorkapaciteten af

de homogenkatalytisk opnåelige MgH_2 -Mg-systemer ligger nær ved den teoretiske værdi.

- 5 Det har nu overraskende vist sig, at MgH_2 -Mg-hydrogenakkumulatorsystemernes kinetik kan forbedres ved en hidtil ukendt fremgangsmåde.
- 10 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at man omsætter magnesiumhydrid eller metallisk magnesium i finfordelt form ved kontakt med en opløsning af et metalkompleks og/eller en metal-organisk forbindelse af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe og eventuelt i nærværelse af
- 15 hydrogen, hvorved det pågældende overgangsmetal udskilles på overfladen af magnesiumhydrid- og/eller magnesiumpartiklerne.
- 20 En særlig fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen under anvendelse af opløselige overgangsmetalkomplekser eller overgangsmetal-organiske forbindelser ligger i, at allerede ringe mængder af de påførte overgangsmetaller umiddelbart eller efter få dehydrogenerings-hydrogeneringscykler fremkalder
- 25 en kraftig katalytisk effekt, og at denne katalytiske effekt bibeholdes ved fortløbende dehydrogenering-hydrogenering. I tilfælde af det elektrolytisk på magnesium udskilte nikkel (Eisenberg, Zagnoli og Sheridan, Journ. Less-Common Metals, 74, 323 (1980)) aftager derimod den katalytiske effekt af
- 30 nikkel kraftigt, allerede efter få hydrogenerings-dehydrogeneringscykler. I almindelighed er ved den foreliggende fremgangsmåde en mængde på maksimalt 3 vægt% af det pågældende

overgangsmetal, regnet i forhold til magnesiumhydrid eller magnesium, tilstrækkelig til opnåelse af den ønskede katalytiske effekt. H₂-akkumulatorkapaciteten af de således opnåelige systemer er derfor forholdsvis høj.

5

Egnede overgangsmetaller er grundstofferne fra det periodiske systems IV. til VII. sidegruppe, f.eks. Ti, V, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd og/eller Pt.

- 10 Som foretrukne overgangsmetalkomplekser eller overgangsmetalorganiske forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse gælder komplekse eller metalorganiske forbindelser af nikkel, palladium og jern. Af disse anvendes som særlig foretrukne bis(1,5-cyklooctadien)nikkel (COD₂Ni), bis(η^3 -allyl)nikkel, 15 bis(acetylacetonato)nikkel, bis(ethylato)nikkel, fosphan-nikkelkomplekser og tetracarbonylnikkel. Overgangsmetallerne palladium og jern anvendes fortrinsvis i form af η^3 -allyl-, η^5 -cyklopentadienyl-, olefin-, fosphan-, acetylacetonato- eller carbonylkomplekser som doteringsmidler. Der kan imidlertid 20 også anvendes komplekser eller metalorganiske forbindelser af metallerne Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Cr, Mo, W, Ti og V til dotering af magnesium eller magnesiumhydrid.

- Til doteringen ifølge den foreliggende fremgangsmåde egner 25 sig i særlig grad det homogenkatalytisk ifølge europæisk patentskrift nr. 0 003 564 fremstillede magnesiumhydrid, som kan opnås ved, at man i nærværelse af en katalysator bestående af et halogenid af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe og en organisk magnesiumforbindelse 30 eller et magnesiumhydrid og eventuelt i nærværelse af en polycyklisk aromatisk forbindelse eller en tertiær amin samt eventuelt i nærværelse af et magnesiumhalogenid MgX₂, hvor X = Cl, Br, J, omsætter magnesium med hydrogen.

- 35 Der kan imidlertid også anvendes kommercielt opnåeligt magnesiumhydrid, som ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved hjælp af dotering med et overgangsmetalkompleks, f.eks. med

bis-COD-nikkel (eksempel 9), kan omsættes til et magnesiumhydrid med gode kinetiske egenskaber ved dehydrogeneringen/hydrogeneringen.

5 Doteringen under anvendelse af overgangsmetalkomplekser eller overgangsmetal-organiske forbindelser kan foretages i en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrocarbon eller i en alifatisk, aromatisk eller cyklisk ether, såsom f.eks. tetrahydrofuran (THF), hvori det pågældende overgangsmetal-

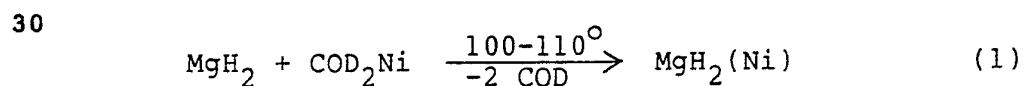
10 kompleks eller den overgangsmetal-organiske forbindelse er opløselig eller delvis opløselig. Som det vises ved hjælp af eksempel 1, kan doteringen af det homogenkatalytisk fremstillede magnesiumhydrid med COD_2Ni i THF gennemføres in situ i nærværelse af den homogene hydrogeneringskatalysator, eller

15 også kan doteringen efter separation fra katalysatoren og THF foretages i et andet opløsningsmiddel, såsom f.eks. i toluen.

De kemiske processer, der ligger til grund for doteringsfremgangsmåden ifølge opfindelsen under anvendelse af overgangsmetalkomplekser eller overgangsmetal-organiske forbindelser, kan alt efter doteringsmiddel, opløsningsmiddel, reaktionsbetingelser og eventuel tilstedeværelse af hydrogen være forskellige. Der kan skelnes mellem følgende fire doteringsreaktio-

25 ner:

a) Dotering ved hjælp af termisk dekomponering af det opløste overgangsmetalkompleks indtræder f.eks. ved doteringen af magnesiumhydrid med COD_2Ni i toluen ved $100-110^\circ\text{C}$ (eksempel 2)

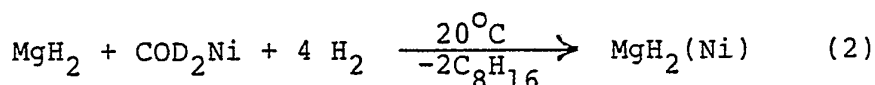


b) Dotering ved hjælp af hydrogenering af overgangsmetalkomplekset:

35

Til fremskyndelse af doteringen af MgH_2 med COD_2Ni i toluen ved 20°C ledes hydrogen ind i toluensuspensionen eller -opløsningen (eksempel 9). Herved sker der en hurtig autokata-

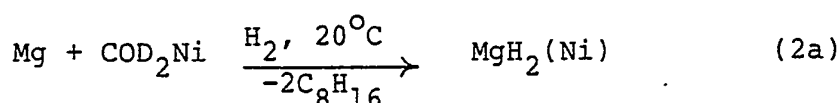
lytisk hydrogenering af nikkelkomplekset til cyklooctan og nikkel, som udskilles i meget fin form på MgH_2 -partiklerne:



5

Anvender man kommercielt opnåeligt magnesium-metallpulver til doteringen med et overgangsmetal, så er mængden af det reversibelt bundne hydrogen ikke blot afhængigt af det benyttede overgangsmetal, men også af kornstørrelsen af det benyttede magnesiumpulver:

10



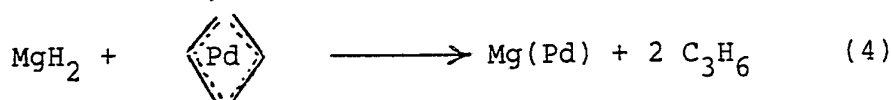
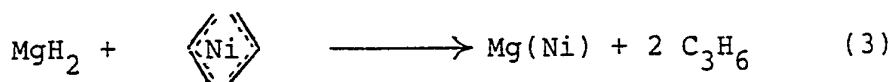
Således andrager (eksempel 4) den reversibelt bundne H_2 -mængde ved anvendelse af magnesium (50 mesh) 3,74 vægt% H_2 , medens der ved anvendelse af finkornet magnesium (325 mesh, eksempel 10) blev opnået en reversibel hydrogenoptagelse på 6,5 vægt%, der ligger relativt nær ved den teoretiske værdi.

20

c) Dotering ved hjælp af umiddelbar omsætning af magnesiumhydrid med den til dotering benyttede overgangsmetal-organiske forbindelse:

Ved doteringen af MgH_2 med f.eks. bis(η^3 -allyl)nikkel eller bis(η^3 -allyl)palladium i toluen eller THF sker der allerede under stuetemperatur udskillelse af overgangsmetallerne på magnesiumet under udvikling af propen og dehydrogenering af magnesiumhydrid. 70% eller mere af den ifølge reaktionsskema 3 eller 4 beregnede propenmængde kan herved påvises.

30



35

Analogt bliver også som metallpulver tilsat elementært overgangsmetal, f.eks. nikkel, udfældet på overfladen af magnesiumpulveret.

5 d) dotering ved hjælp af reduktion af overgangsmetalkomplekset med magnesiumhydrid:

10 Ved doteringen af magnesiumhydrid med nikkel(II)-komplekser, såsom bis(acetylacetonato)- eller bis(ethylato)nikkel, tjener magnesiumhydrid samtidig som reduktionsmiddel for det divalente nikkel til nulvalent nikkel. Ved hjælp af dannelsen af det tilsvarende magnesiumsalt går ved denne metode en til nikkel(II)-komplekset ækvivalent mængde magnesiumhydrid tabt som akkumulatormateriale.

15 Tekniske fordele ved MgH_2 -Mg-hydrogenakkumulatorsystemernes forbedrede kinetiske egenskaber viser sig ved, at fyldningen med hydrogen er mulig ved lavere tryk og temperaturer og på kortere tid end hidtil muligt, og at tømningen er mulig ved lavere temperaturer og på kortere tid end hidtil muligt, hvorved materiale- og driftsomkostningerne sænkes, og H_2 -akkumulatoren bliver mere praktisk anvendelig og sikrere i håndteringen.

25 Opfindelsen belyses nærmere i de følgende eksempler.

Til afprøvning af MgH_2 -Mg-prøvers egenskaber ved dehydrogenerings-/hydrogeneringsprocesser blev prøverne

30 a) underkastet en eller flere dehydrogenerings-/hydrogeneringscykler ved normalt tryk (normaltryksforsøg), og

35 b) eventuelt ved forøget tryk underkastet en række på 30-40 eller flere dehydrogenerings-/hydrogeneringscykler (trykforsøg).

Til gennemførelse af normaltryksforsøget tjente det hertil udviklede termovolumetriske apparatur (Bogdanovic og Spliethoff, Chem.-Ing.-Tech. 1983, under trykning).

Med henblik på undersøgelse af egenskaberne af MgH_2 -Mg-prøver som H_2 -akkumulatorer ved længere tids brug blev prøverne ved en smule forøget tryk (maksimalt 15 bar) underkastet en række dehydrogenerings-/hydrogeneringscykler. Til gennemførelse af trykforsøgene benyttedes et hertil udviklet fuldautomatisk, elektrisk styret apparatur.

Forsøgene med de luftfølsomme MgH_2 -Mg-systemer eller metalkomplekser blev gennemført under argon. Opløsningsmidlerne blev befriet for luft og fugtighed og destilleret under argon. Til samtlige forsøg benyttedes teknisk hydrogen (99,9%). Ved gennemførelsen af dehydrogenerings-hydrogeneringscyklerne blev frisk hydrogen taget fra trykbeholderen.

Eksempel 1.

15,0 kg (617 mol) magnesiumpulver (kornstørrelse: 0,3 mm, 50 mesh) i 75 l THF blev i en omrørerbeholder hydrogeneret til magnesiumhydrid ved den i europæisk patentskrift nr. 0 003 564 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af titan-katalysatoren (molforhold $\text{Mg}:\text{anthracen}:\text{TiCl}_4 = 100:1:1$) ved $60-73^\circ\text{C}$ og et H_2 -tryk på 2 bar.

Til doteringen med nikkel blev H_2 -atmosfæren i omrørerbeholderen udskiftet med en argonatmosfære. Til den in situ foreliggende MgH_2 -suspension i THF blev 1,4 kg (5 mol) fast COD_2Ni tilsat under argon, og suspensionen blev derpå opvarmet til 100°C i 4 timer under omrøring. Det med nikkel doterede magnesiumhydrid blev derpå filtreret fra, vasket med THF og pentan og tørret i vakuum (0,2 - 0,4 mbar) ved 50°C . Til befrielse for resten af det organiske materiale blev det således opnåede produkt underkastet en dehydrogenerings-hydrogeneringscyklus (dehydrogenering: $230-370^\circ\text{C}/10 - 0,4$ mbar; hydrogenering: $335-350^\circ\text{C}/5-10$ bar). Der opnåedes 14,0 kg magnesiumhydrid som pyrofort, lysegråt pulver med følgende sammensætning:

C 0,0, H 6,01, Mg 85,17, Ti 1,51, Cl 2,72 og Ni 0,89%.

Normaltryksforsøg: En prøve på 0,72 g af dette produkt blev i det termovolumetriske måleapparat dehydrogeneret i H_2 -atmosfære (1 bar) ved $334^{\circ}C$ og derpå hydrogenet ved $230^{\circ}C$ (ovntemperatur). Kurven b i fig. 1 gengiver optegnelsen af denne dehydrogenerings-rehydrogeneringscyklus.

Til sammenligning gengiver kurven a i fig. 1 forløbet af en dehydrogenerings-hydrogeneringscyklus for en ved den samme metode (Ti-katalysator) fremstillet, men ikke doteret MgH_2 -prøve (0,69 g) (dehydrogenering: $329^{\circ}C/1$ bar; hydrogenering: $230^{\circ}C/1$ bar).

Af sammenligningen med ikke doteret MgH_2 følger, at ved hjælp af doteringen med nikkel bliver såvel dehydrogeneringens kinetik som hydrogeneringen af det homokatalytisk fremstillede magnesiumhydrid væsentligt forbedret. Dehydrogenerings-hydrogeneringscyklerne med den doterede MgH_2 -prøve ved normalt tryk kunne gentages flere gange, hvorved der kun kan konstateres minimale tab af H_2 -kapaciteten.

Trykforsøg:

En prøve på 19,09 g af det nikkel-doterede magnesiumhydrid blev underkastet en serie på 42 dehydrogenerings-hydrogeneringscykler, hvorved hydrogeneringstryk og hydrogenerings-tider (Z_h) blev varieret. Den ydre temperatur ved dehydrogeneringen (T_d) androg $367^{\circ}C$ og ved hydrogeneringen (T_h) $267^{\circ}C$. Angivelserne vedrørende de gennemførte trykforsøg er indeholdt i tabel I. I fig. 2 er øverst gengivet de karakteristiske hydrogenafgivelses- eller -optagelseskurver for de ved 10, 5, 3 og 2 bar H_2 -tryk gennemførte cykler tillige med de tilhørende temperaturkurver for prøven. Til sammenligning blev et 34 cyklers trykforsøg også gennemført under de samme betingelser med en prøve (17,34 g) af det ved hjælp af titan-katalysatoren fremstillede, ikke-doterede magnesiumhydrid. Dataene og optegningerne af de karakteristiske enkelte cykler i sammenligningsforsøget er indeholdt i henholdsvis tabel Ia og fig. 2 nederst.

Tab. I. Angivelser vedrørende trykforsøg med den med 0,89% Ni doterede MgH_2 -prøve (eksempel. 1)
 $T_d = 367^\circ C$; $T_h = 267^\circ C$; dehydrogeneringstid (Z_d) = 1 1/2 time

Cyklus Dehydrogenering Hydrogenering				Cyklus Dehydrogenering Hydrogenering			
Nr	H_2 [l]	Tryk [bar]	Z_h [h]	H_2 [l]	Nr	H_2 [l]	Tryk [bar]
1	13,7	10	2	14,8	22	14,9	3
2	14,8	"	"	"	23	15,0	"
3	"	"	"	"	24	"	"
4	14,7	"	"	14,6	25 ^{b)}	"	"
5 ^{b)}	14,6	"	"	14,5	26	"	"
6	"	"	"	"	27	14,9	"
7	"	2	3	14,4	28	15,0	"
8	14,7	"	"	"	29	"	"
9	"	"	"	"	30	15,1	"
10 ^{b)}	14,6	"	"	"	31	15,0	"
11	"	"	"	"	32	15,1	"
12	14,5	5	1,5	"	33	15,0	"
13	14,7	"	"	14,5	34	"	1,5
14	14,8	"	"	"	35	14,9	"
15 ^{b)}	14,7	"	"	"	36	"	"
16	14,6	"	"	14,4	37	15,0	"
17	14,7	3	2	14,5	38	"	"
18	"	"	"	"	39	14,9	"
19	14,8	"	"	"	40	15,1	"
20	"	"	"	"	41	14,9	"
21	"	"	"	"	42	"	"

a) 0 bar = Atmosfærisk tryk

c) Reversibelt H_2 -indhold efter 42 cykler:

b) Optegningen af cyklerne er vist i fig. 2 øverst

6,60 vægt%; Analysevægt: 19,09 g.

Tab. 13. Angivelser vedrørende trykforsøg med den ikke-doterede MgH_2 -prøve (eksempel 1).
 $T_d = 367^\circ\text{C}$; $T_h = 267^\circ\text{C}$; dehydrogeneringstid (Z_d) = 1 1/2 time

Cyklus Dehydrogenering Hydrogenering					Cyklus Dehydrogenering Hydrogenering				
Nr	H_2 [l]	Tryk [bar] ^{a)}	Z_h [h]	H_2 [l]	Nr	H_2 [l]	Tryk [bar] ^{a)}	Z_h [h]	H_2 [l]
1	14,0	10	1	14,3	18	13,4	3,5	4,5	13,8
2	13,6	"	1,5	14,4	19	"	10	2,5	15,0
3	13,5	"	2	"	20	"	3	5	14,0
4 ^{b)}	13,6	"	"	14,5	21	13,3	"	"	13,8
5	"	"	"	"	22	13,2	"	"	13,6
6	"	5	"	14,0	23	"	"	"	13,7
7	"	"	"	14,1	24	"	"	"	"
8 ^{b)}	"	"	"	"	25	13,2	"	"	13,6
9	13,7	"	"	14,0	26 ^{b)}	13,0	"	"	"
10	13,6	"	"	13,9	27	"	"	"	13,8
11	"	"	"	"	28	12,9	"	"	13,6
12	"	2	6	13,6	29	"	"	"	13,7
13 ^{b)}	13,3	"	"	"	30	"	10	2	- ^{c)}
14	"	"	"	13,5	31	13,3	"	"	-
15	13,4	3,5	4,5	14,1	32	"	"	"	-
16	13,5	"	"	"	33	"	"	"	-
17	13,4	"	"	14,0	34	"	"	"	- d)

a) 0 bar = Atmosfærisk tryk

b) Optegnelsen af cyklerne er vist i fig. 2 nederst

c) Ikke målt

d) Reversibelt H_2 -indhold efter 34 cykler:
 6,93 vægt%; Analysevægt: 16,13 g.

Af resultaterne ved de to forsøg fremgår, at såvel den dotede som den ikke-dotede homogenkatalytisk fremstillede MgH_2 -prøve egner sig som reversibel hydrogenakkumulator ved lave H_2 -tryk (2-10 bar). Både H_2 -kapaciteten og kinetikken inden for målefejlene forbliver praktisk taget konstant under disse betingelser i løbet af henholdsvis 42 og 34 cykler.

Med hensyn til kinetikken viser der sig imidlertid markante forskelle mellem de to prøver til gunst for den dotede prøve (fig. 2 øverst og nederst). De største forskelle i kinetikken udviser hydrogeneringskurverne ved lave tryk (2 og 3 bar), hvorved hydrogeneringstiderne for den dotede prøve er kortere med en faktor på mindst 3.

De ringere forskelle i hydrogeneringsforløbet ved højere tryk resulterer derfor i, at ved hurtigt forløbende hydrogeneringer bliver varmetransporten i stigende grad den hastighedsbestemmende faktor.

Eksempel 2.

218,7 g (0,9 mol) magnesiumpulver (kornstørrelse: 0,3 mm, 50 mesh) i 1,1 l THF blev hydrogeneret til magnesiumhydrid ved den i europæisk patentskrift nr. 0 003 564 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af chromkatalysatoren (molforhold $\text{Mg}:\text{anthracen}:\text{CrCl}_3 = 100:1:1$) ved 60°C og 20 bar, hvorpå produktet blev filtreret fra, vasket med THF og pentan og i vakuum (0,2 mbar) tørret ved stuetemperatur indtil konstant vægt. Man opnåede 252,2 g MgH_2 med sammensætningen: C 4,4, H, 7,0, Mg 84,2, Cr 0,75 og Cl 2,04%.

4 prøver på 21-23 g af det således opnåede magnesiumhydrid (prøver a-d) blev suspenderet i 300 ml toluen, toluensuspensionerne blev tilsat forskellige mængder fast COD_2Ni (tabel II), og blandingerne blev omrørt i 15 timer ved 100°C . Derpå blev de dotede MgH_2 -prøver filtreret fra, vasket med toluen

og pentan og tørret i vakuum (0,2 mbar). En prøve af ikke-doteret MgH_2 blev uden tilsætning af COD_2Ni på samme måde behandlet termisk i toluen ved 100°C (prøve e).

5 Tabel II. Dotering af MgH_2 med COD_2Ni i toluen ved 100°C

Prøve	MgH_2	COD_2Ni	MgH_2	$\text{Ni}^{\text{a)}$	Sammensætning af de doterede prøver[%]					
	[g]	[g]	(doteret)	ber.	Ni	C	H	Mg	Cl	Cr
			[g]							
10 a	22,4	15,0	20,2	12,5	12,8	6,0	6,1	73,5	0,46	b)
b	21,7	3,3	21,6	3,1	3,3	5,6	6,5	83,5	0,42	b)
c	21,2	0,74	20,8	0,7	0,8	4,9	6,2	85,4	0,39	b)
d	23,0	0,08	22,3	0,07	0,07	4,8	7,0	87,2	0,31	b)

15

a) Ved 100% dotering; b) ikke bestemt.

Normaltryksforsøg:

20 De med nikkel doterede MgH_2 -prøver a - d blev, som beskrevet i eksempel 1, underkastet en dehydrogenerings-hydrogenerings-cyklus. Af resultaterne ved normalforsøget fremgår, at der allerede ved dotering med 0,8% Ni (prøve c) opnås en væsentlig forbedring af hydrogeneringskinetikken. Ved dotering med

25 endnu større Ni-mængder (prøve a og b) fører denne til en kun ubetydelig yderligere forbedring af hydrogeneringskinetikken.

Normaltryksforsøg ved forskellige temperaturer:

30

0,79 g af prøven b (3,3% Ni) og 0,65 g af den ikke-doterede MgH_2 -prøve (prøve e) blev dehydrogeneret ved 330°C og normalt tryk. De således opnåede prøver af "aktivt magnesium" blev hydrogeneret i temperaturområdet fra $100-283^\circ\text{C}$ og et tryk

35 på 1 bar (H_2 -tryk). Som det også fremgår af resultaterne ved disse forsøg, kan de to prøver ved normalt tryk allerede fra

ca. 150°C hydrogeneres med kendelig hastighed. Hydrogeneringshastighederne stiger med forøgelse af temperaturen og når for begge prøver et maksimum ved 250-255°C. Ved yderligere temperaturforøgelse synker hydrogeneringshastighederne selv-

5 sagt, eftersom systemerne nærmer sig deres ligevægtstilstand (284°C, 1 bar). Af sammenligningen af de to prøver fremgår, at den doterede prøve i hele det undersøgte temperaturområde udviser en betydeligt bedre hydrogeneringskinetik.

- 10 "Antændelsesforsøg" med en Ni-doteret prøve af "aktivt magnesium ved forskellige H₂-tryk:

Prøven b (3,3% Ni) blev dehydrogeneret ved 330°C/1 bar. 11,0 g af det således opnåede "aktive magnesium" blev hydrogenet

15 ved forskellige H₂-tryk i en 300 ml autoklav. Herved blev autoklaven opvarmet med en konstant opvarmningshastighed på 2°C/min., og temperaturen i det indre af den pågældende prøve blev målt. Ved et H₂-tryk på 10 eller 15 bar ligger "antændelsestemperaturen" for prøven ved ca. 150°C. I de næste 30

20 minutter opvarmes prøven ved hjælp af hydrogeneringsvarmen kortvarigt til 380-390°C, og efter yderligere 10 minutter er hydrogeneringsprocessen praktisk taget afsluttet. Ved lave H₂-tryk (0,7 eller 2 bar) ligger antændelsestemperaturen selvsagt højere (190-200°C), og under hydrogeneringen opnås

25 en temperatur på maksimalt 270-290°C. Den maksimalt opnåelige hydrogeneringstemperatur er således forud indstillelig ved hjælp af et forspring i H₂-trykket, eftersom den til H₂-trykket svarende ligevægtstemperatur ikke kan overskrides.

30 Eksempel 3.

72,3 g (3,0 mol) magnesiumpulver (kornstørrelse: 0,3 mm, 50 mesh) i 0,35 l THF blev hydrogenet til magnesiumhydrid ved

den i europæisk patentskrift nr. 0 003 564 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af en titankatalysator (molforhold

35 Mg:anthracen:TiCl₄ = 200:1:1) ved 60°C og 80 bar, hvorpå pro-

duktet blev filtreret fra, vasket med THF og pentan samt tørret i højvakuum ved stuetemperatur indtil konstant vægt. Man opnåede 80,0 g produkt med sammensætningen: C 3,09, H 7,40, Mg 86,86, Ti 0,59 og Cl 1,42% (prøve f).

5

En 11,35 g prøve af det således fremstillede magnesiumhydrid blev suspenderet i 100 ml toluen, hvorpå suspensionen blev tilsat 9,09 g COD_2Ni og omrørt i 5 timer ved 100°C . Det doterede magnesiumhydrid blev filtreret fra, vasket med toluen og pentan samt tørret i højvakuum ved stuetemperatur. Man opnåede 11,18 g produkt med sammensætningen: C 2,90, H 6,79, Mg 86,10, Ni 1,54, Ti 0,59 og Cl 1,01% (prøve g).

10

Normaltryksforsøg:

15

Af resultatet fra normaltryksforsøget fremgår, at den doterede prøve (prøve g) såvel i henseende til kinetikken som i henseende til reversibiliteten har væsentligt bedre egenskaber som H_2 -akkumulator end den ikke-doterede prøve (prøve f).

20

Efter 2-3 dehydrogenerings-hydrogeneringscykler bliver den ved 330°C afgivne H_2 -mængde fuldstændigt genoptaget ved 230°C .

Eksempel 4.

25

300,0 g (12,3 mol) magnesiumpulver (kornstørrelse: 0,3 mm, 50 mesh) blev opvarmet i vakuum, suspenderet i 1 l toluen, og suspensionen blev tilsat 27,7 g (0,1 mol) COD_2Ni . I den gule toluenopløsning med det deri suspenderede Mg-pulver blev ved stuetemperatur og under omrøring hydrogen (1 bar) indført indtil affarvning af toluenopløsningen (ca. 2 timer). Det doterede Mg-pulver blev filtreret fra, vasket med pentan og tørret i vakuum. Der opnåedes 304,2 g af det med 2% Ni doterede Mg-pulver.

30

35

Trykforsøg:

En 15,0 g prøve af det Ni-doterede magnesiumpulver blev under-

5 kastet en serie på 66 hydrogenerings-dehydrogeneringscykler, hvorved hydrogeneringstryk, hydrogeneringstemperatur (T_h) og hydrogeneringstid (Z_h) blev varieret. Autoklavtemperaturen ved dehydrogeneringen (T_d) androg 366°C og dehydrogenerings-

10 tiden (Z_d) androg 1 time. Angivelserne vedrørende det gennemførte trykforsøg er indeholdt i tabel III.

Tabel III. Angivelser vedrørende trykforsøg med den med 2% Ni doterede magnesiumpulverprøve (eksempel 4).
 $T_d = 366^\circ\text{C}$; dehydrogeneringstid (Z_d) = 1 time.

	Cyklus Nr	Hydrogenering		Dehydrogenering		
		T_h [$^\circ\text{C}$]	Tryk [bar] ^{a)}	Z_h [h]	H_2 [l] ^{b)}	H_2 [l] ^{b)}
15	1	338	15	9	9,6	8,8
	2-4	"	"	2	5,4	4,5
	5-6	264	"	1	-	"
	7-41	338	"	"	6,4	5,7
20	42-54	264	"	"	6,1	5,8
	55-60	"	5	2	6,5	6,6
	61-62	"	15	1	5,6	5,7
	63	"	"	3	-	5,8
25	64-65	338	"	6	8,1	7,6
	66	"	"	2	6,3 ^{c)}	

30 a) 0 bar = atmosfærisk tryk c) Analysevægt 15,6 g MgH_2
 b) $20^\circ\text{C}/1$ bar med 3,74 vægt% H_2 (ved
 normaltryksforsøg.

35 I figurerne 3 og 4 øverst er forløbet af hydrogeneringen i de tre første cykler og forløbet af hydrogenerings-dehydrogeneringscyklerne 20-23 ved en hydrogeneringstemperatur på 338°C og et H_2 -tryk på 15 bar samt de tilhørende temperaturkurver for prøverne gengivet. Fig. 5 øverst viser de tilsvarende kurver for cyklerne 55. - 58. med den samme prøve ved

en hydrogeneringstemperatur på 264°C og et H_2 -tryk på 5 bar. Til sammenligning blev et trykforsøg, der varer 31 cykler, også gennemført under analoge betingelser med en prøve på 15,1 g af det ikke-doterede magnesiumpulver (Fa. Ventron, 50 mesh). Dataene og optegningerne af de tilsvarende cykler ved sammenligningsforsøget er indeholdt i tabel IIIa og fig. 3, 4 og 5 nederst.

Sammenligningen af kurverne i fig. 3, 4 og 5 øverst og nederst viser drastiske forskelle i kinetisk opførsel mellem de to prøver til gunst for den Ni-doterede prøve. Disse forskelle er meget udprægede, såvel i de indledningsvise (fig. 3) som i de efterfølgende hydrogenerings-dehydrogeneringscykler (fig. 4). Særlige store forskelle i kinetikken ved hydreringen til gunst for den doterede prøve optræder ved lavere tryk (5 bar, fig. 5), ved hvilke den doterede prøve på trods af den lavere ydre temperatur udviser en meget overlegen kinetik.

20

25

30

35

Tabel IIIa. Angivelser vedrørende trykforsøg med den ikke-doterede magnesiumpulverprøve (eksempel 4).

$T_h = 338^{\circ}\text{C}$; $T_d = 366^{\circ}\text{C}$; dehydrogeneringstid (Z_d) = 2 timer.

5					
	Cyklus	Hydrogenering		Dehydrogenering	
	Nr	Tryk [bar] ^{a)}	Z_h [h]	H_2 [l] ^{b)}	H_2 [l] ^{b)}
10	1	15	9	-	≈ 0,2
	2	"	7	6,2	5,8
	3	"	2	4,8	4,9
	4	"	"	5,5	5,3
15	5	"	"	5,9	5,9
	6	"	"	6,2	6,4
	7	"	"	6,4	6,5
	8	"	"	6,6	6,7
20	9	5	10	8,0	8,1
	10	"	"	8,4	8,2
	11-31	15	2	7,4-8,1	7,3-8,1
25					

a) 0 bar = atmosfærisk tryk

b) 20°C/1 bar

Eksempel 5.

19,2 g af det ifølge eksempel 2 fremstillede (ikke-doterede) magnesiumhydrid blev i 200 ml toluen efter tilsætning af 1,79 g nikkeltetracarbyl i 5 ml toluen opvarmet i 8 timer til 100°C (tilbagesvalingskøler: acetone/tøris). Suspensionen blev filteret, og det doterede magnesiumhydrid blev vasket med tolu-

en og pentan og tørret under vakuum (0,2 mbar). Der opnåedes 20,0 g produkt med sammensætningen C 6,03, H 6,48, Mg 80,60, Ni 2,60 og Cl 1,11%. Den således opnåede MgH_2 -prøve viste forbedrede kinetiske egenskaber ved normaltryksforsøget i
5 sammenligning med den ikke-doterede MgH_2 -prøve.

Eksempel 6.

24,0 g (1,0 mol) magnesiumpulver (kornstørrelse: 0,3 mm, 50
10 mesh) i 150 ml THF blev ved 20-24°C og 80-100 bar hydrogen-
ret til magnesiumhydrid ved den i europæisk patentskrift nr.
0 003 564 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af chrom-
katalysatoren (molforhold $\text{Mg}:\text{anthracen}:\text{CrCl}_3 = 100:1:1$), og
produktet blev filtreret fra, vasket med THF og pentan og
15 i højvakuum tørret ved stuetemperatur indtil konstant vægt.
Man opnåede 27,0 g MgH_2 med sammensætningen C 6,66, H 6,44,
Mg 82,64, Cr 1,21 og Cl 2,95% (prøve h).

1,19 g af prøven h blev anbragt i en til en kuldefælde til-
20 sluttet og med en tildrypningstragt forsynet 25 ml kolbe.
Apparaturet blev evakueret, og til prøven sættes ved stuetem-
peratur under omrøring en opløsning af 0,42 g (3,0 mmol) bis-
(η^3 -allyl)nikkel i 4,0 ml toluen fra tildrypningstragten.
De derved dannede gasser blev kondenseret i kuldefælden (fl.
25 N_2). Efter 2 1/2 times reaktionstid blev kuldefælden optøet,
hvorved der fremkom 60 ml gas (20°C, 1 bar) med 98,5% propen
og 1,5% propan (mol%, MS-analyse). Efter yderligere 60 timers
reaktionstid ved stuetemperatur blev på samme måde dannelsen
af yderligere 43 ml gas (20°C, 1 bar) med 95,9% propen og
30 4,0% propan konstateret. I alt blev der ved omsætningen af
 MgH_2 med bis(η^3 -allyl)nikkel påvist 70% af allylgrupperne
som propen, 11,4% som propan og 0,4% som hexadien-1,5. Opløs-
ningsmidlet (toluen) blev afdampet i vakuum, og resten tørre-
des under højvakuum ved stuetemperatur. Grundstofsammensæt-
35 ning: C 9,09, H 6,11, Mg 69,94, Ni 12,90, Cr 0,53 og Cl 1,20%.
Den således opnåede med Ni doterede MgH_2 -prøve viser forbedre-

de kinetiske egenskaber ved normaltryksforsøget i sammenligning med den ikke-doterede prøve (prøve h).

Eksempel 7.

5

1,38 g af MgH_2 -prøven h (se eksempel 6) i 5 ml toluen blev som beskrevet i eksempel 6 ved stuetemperatur doteret med 0,39 g (2,1 mmol) $\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{palladium}$. Ved omsætningen af MgH_2 (prøve h) med $\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{palladium}$ påvistes 72,6% af allylgrupperne som propen, 1,2% som propan og 2,4% som hexadien-1,5. Sammensætningen af det Pd-doterede magnesiumhydrid: C 6,34, H 5,90, Mg 72,88, Pd 13,07, Cr 0,47 og Cl 1,13%. Den med palladium doterede MgH_2 -prøve viser ved normaltryksforsøget forbedrede kinetiske egenskaber i sammenligning med den ikke-doterede prøve (prøve h).

15

Eksempel 8.

20

2,59 g af MgH_2 -prøven h (eksempel 6) blev suspenderet i 20 ml toluen og ved -78°C tilsat en -78°C kold opløsning af 0,22 g (1,25 mmol) $\text{tris}(\eta^3\text{-allyl})\text{jern}$ i 20 ml toluen. Under omrøring lod man blandingens temperatur stige fra -78°C til -6°C i løbet af 8 timer, hvorpå der blev omrørt i 24 timer ved stuetemperatur. Det med Fe doterede MgH_2 blev filtreret fra, vasket med toluen og pentan og tørret under højvakuum. Sammensætningen af det Fe-doterede magnesiumhydrid var: C 9,45, H 7,13, Mg 78,19, Fe 1,98, Cr 0,45 og Cl 2,56%. Den med jern doterede MgH_2 -prøve viser ved normaltryksforsøget forbedrede kinetiske egenskaber i sammenligning med den ikke-doterede prøve (prøve h).

25

30

Eksempel 9.

35

Til 19,45 g magnesiumhydrid (Fa. Alpha Products) i 100 ml toluen sættes 1,86 g (6,8 mmol) COD_2Ni , og ved stuetemperatur og under omrøring blev hydrogen (1 bar) ledt ind i opløs-

ningen eller suspensionen. I løbet af 1,6 timer blev 630 ml H_2 ($20^{\circ}C$, 1 bar) optaget (beregnet for hydrogeneringen af COD: 649 ml), hvorefter hydrogenoptagelsen blev tydeligt langsommere. Under forløbet af yderligere 2 1/2 time blev 230 ml H_2 ($20^{\circ}C$, 1 bar) optaget (hydrogenering af toluen), hvorefter hydrogeneringen blev afbrudt. Suspensionen blev filtreret, det doterede magnesiumhydrid vaskedes med toluen og pentan og blev tørret under højvakuum. Der opnåedes 19,90 g produkt med sammensætningen C 0,39, H 4,95, Mg 84,02 og Ni 1,89%.

Den doterede MgH_2 -prøve viste ved normaltryksforsøget og trykforsøget væsentligt forbedrede kinetiske egenskaber i sammenligning med den ikke-doterede MgH_2 -prøve (Alpha-Products).

Eksempel 10.

50,0 g (2,06 mol) magnesiumpulver (Alfa Products, 325 mesh) blev suspenderet i 150 ml toluen, og suspensionen blev tilsat 4,77 g (17,4 mmol) COD_2Ni . Hydrogen (1 bar) blev fra en automatisk registrerende gasburette (Chem. Ing. Techn. loc.cit.) ledt ind i den gule toluenopløsning med det deri suspenderede Mg-pulver ved stuetemperatur og under omrøring, indtil det skarpe knæk i hydrogenoptagelseskurven efter optagelse af 1,70 l H_2 ($20^{\circ}C/1$ bar) (102% af det teoretiske). Varighed af hydrogeneringen: 1 time. Det doterede Mg-pulver blev filtreret fra, vasket med pentan og tørret under vakuum. Der opnåedes 50,5 g af det med nikkel doterede Mg-pulver.

Trykforsøg: En prøve på 14,7 g af det således opnåede Mg-pulver blev underkastet en serie på 35 hydrogenerings-dehydrogenereringscykler, hvorved hydrogeneringstryk og hydrogeneringstid (Z_h) blev varieret. Autoklavtemperaturen ved dehydrogeneringerne (T_d) androg $362^{\circ}C$ og ved hydrogeneringerne $264^{\circ}C$. Dehydrogeneringstiden (Z_d) var fastlagt til 1 time. Med undtagelse af den første hydrogenering, der blev gennemført ved $337^{\circ}C$ (autoklavtemperatur) og 15 bar og varede ca. 4 timer, androg de "effektive hydrogeneringstider" (tiden indtil H_2 -

optagelse ved hjælp af det aktive magnesium praktisk taget nåede stilstand) ved henholdsvis 1, 2, 3, 5 og 15 bar (H_2 -overtryk) henholdsvis 1,2, 0,9, 0,8, 0,6 og 0,4 timer, hvorved temperaturen i prøvens indre steg til den til det forud givne H_2 -tryk svarende ligevægtstemperatur. De effektive dehydrogeneringstider ved dehydrogeneringerne androg 0,6 timer, hvorved temperaturen i det indre af prøven sank til under $300^{\circ}C$. Det reversible hydrogenindhold ved hydrogenerings-dehydrogeneringscyklerne androg alt efter hydrogeneringstryk og -tid 11,3 - 12,6 l ($20^{\circ}C/1$ bar), svarende til 6,0 - 6,6 vægt%, regnet i forhold til MgH_2 . Et trykforsøg med en varighed på 22 cykler under de samme betingelser blev også gennemført med en prøve på 15,0 g af det ikke-doterede magnesiumpulver (Alfa Products, 325 mesh). Sammenligningen af de to forsøg viste drastiske forskelle i den kinetiske opførsel af de to prøver til gunst for den Ni-doterede prøve: Den første hydrogenering forløb med en faktor på mindst 3 og de efterfølgende hydrogeneringer ved henholdsvis 5 og 3 bar med en faktor på mindst henholdsvis 10 og 15 hurtigere end hydrogeneringen af den ikke-doterede prøve. Den ikke-doterede prøves reversible hydrogenindhold androg alt efter hydrogeneringstryk og -tid 6,3 - 6,8 vægt%, regnet i forhold til MgH_2 .

P a t e n t k r a v .

25 -----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af aktive magnesiumhydrid-magnesium-hydrogenakkumulatorsystemer, der reversibelt optager H_2 , k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter magnesiumhydrid eller metallisk magnesium i finfordelt form ved kontakt med en opløsning af et metalkompleks og/eller en metal-organisk forbindelse af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe og eventuelt i nærværelse af hydrogen, hvorved det pågældende overgangsmetal udskilles på overfladen af magnesiumhydrid- og/eller magnesiumpartiklerne.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man især anvender metalkomplekser eller overgangsmetalorga-

niske forbindelser af metallerne Ti, V, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd og/eller Pt til udskillelsen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
5 ved, at overgangsmetal fortrinsvis udskilles på magnesiumhydrid, der kan opnås ved, at man i nærværelse af en katalysator bestående af et halogenid af et metal fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe og en magnesiumorganisk forbindelse eller et magnesiumhydrid samt eventuelt i nærværelse af
10 en polycyklisk aromatisk forbindelse eller en tertiær amin samt eventuelt i nærværelse af et magnesiumhalogenid MgX_2 , hvor $X = Cl, Br, J$, omsætter magnesium med hydrogen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
15 ved, at magnesiummetal med kornstørrelser fra 0,3-0,045 mm (50-325 mesh), fortrinsvis med en kornstørrelse på 0,045 mm (325 mesh), eventuelt i nærværelse af hydrogen bringes i kontakt med en opløsning af et overgangsmetalkompleks eller en overgangsmetal-organisk forbindelse.

20 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at der som udskillelsesmiddel anvendes nikkelkomplekser og/eller nikkelorganiske forbindelser, bis(cyklooctadien-1,5)nikkel (COD_2Ni), tetracarbonylnikkel, fosphan-
25 nikkel-(O)-komplekser, bis(acetylacetonato)nikkel, bis(ethylato)nikkel eller bis(η^3 -allyl)nikkel.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som udskillelsesmiddel anvendes
30 bis(η^3 -allyl)palladium, palladium-fosphan-komplekser, tris(η^3 -allyl)jern, ferrocen eller jerncarbonylforbindelser.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at der som opløsningsmiddel anvendes alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske hydrocarboner samt alifatiske, aromatiske og cykliske ethere.
35

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n d e -
t e g n e t ved, at udskillelsen foretages ved temperaturer
fra -50°C til $+150^{\circ}\text{C}$.

- 5 9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n d e -
t e g n e t ved, at udskillelsen foretages indtil en andel på
15 vægt%, fortrinsvis indtil 3 vægt% overgangsmetal i magnesi-
umhydrid eller magnesium.

10

15

20

25

30

35

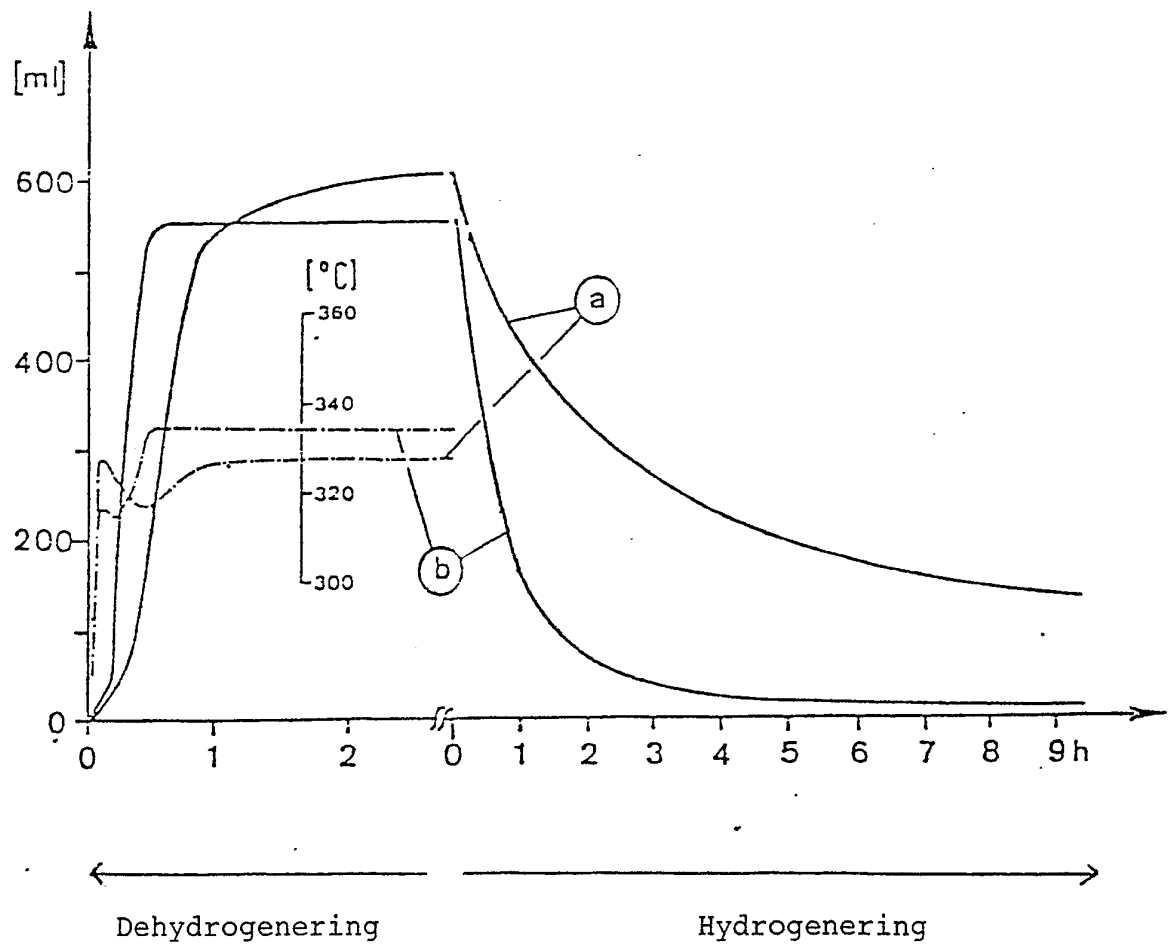


Fig. 1

———— = Gasvolumen i buretten

- - - - - = Prøvens temperatur

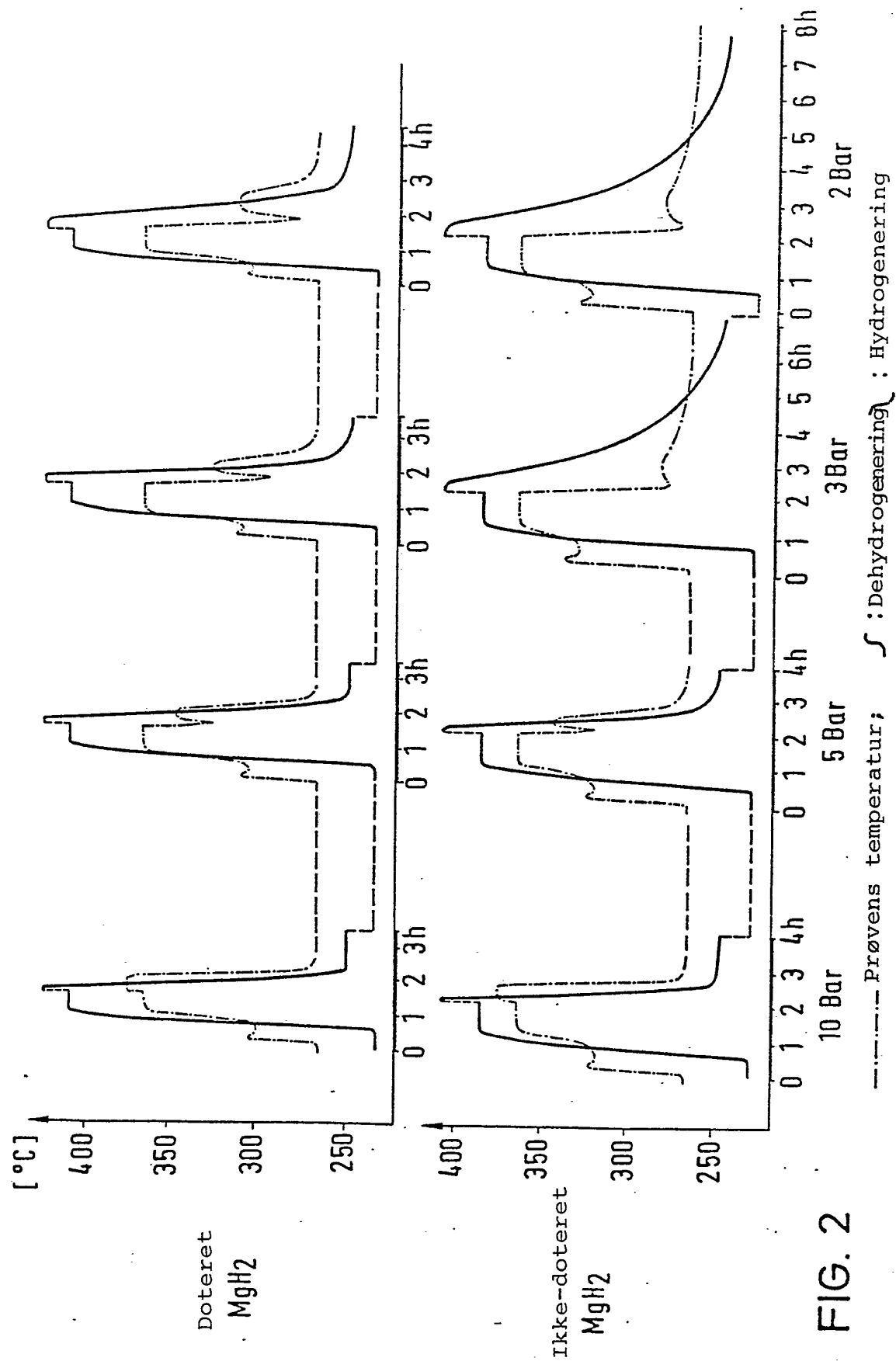


FIG. 2

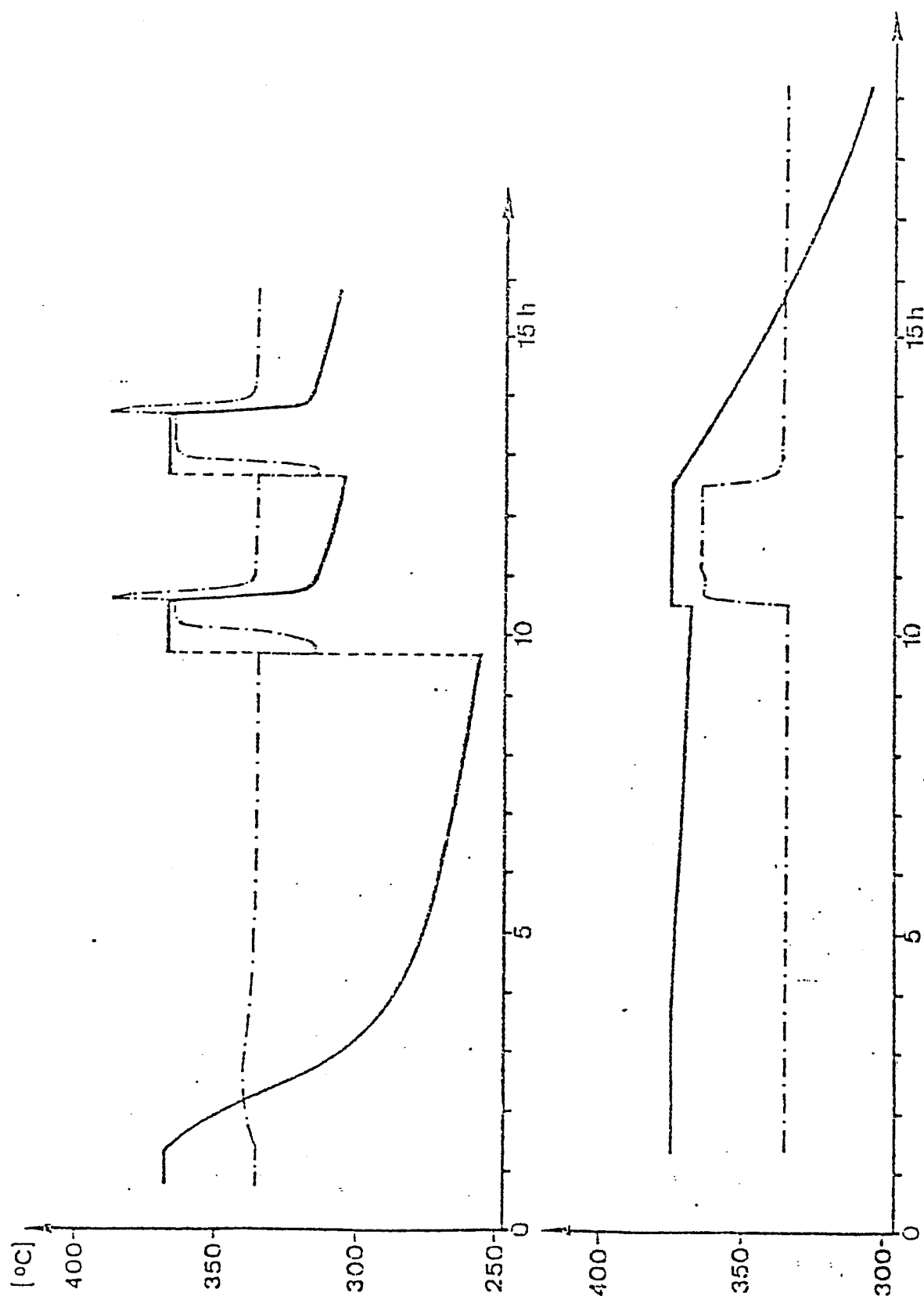


Fig.3. Eksempel 4; --- Prøvens temperatur; —: Hydrogenering
 øverst: de første 3 hydrogeneringer af den doterede prøve;
 $T_h = 338^\circ\text{C}$, 15 bar.
 nederst: de første 2 hydrogeneringer af den ikke-doterede
 prøve; $T_h = 338^\circ\text{C}$, 15 bar.

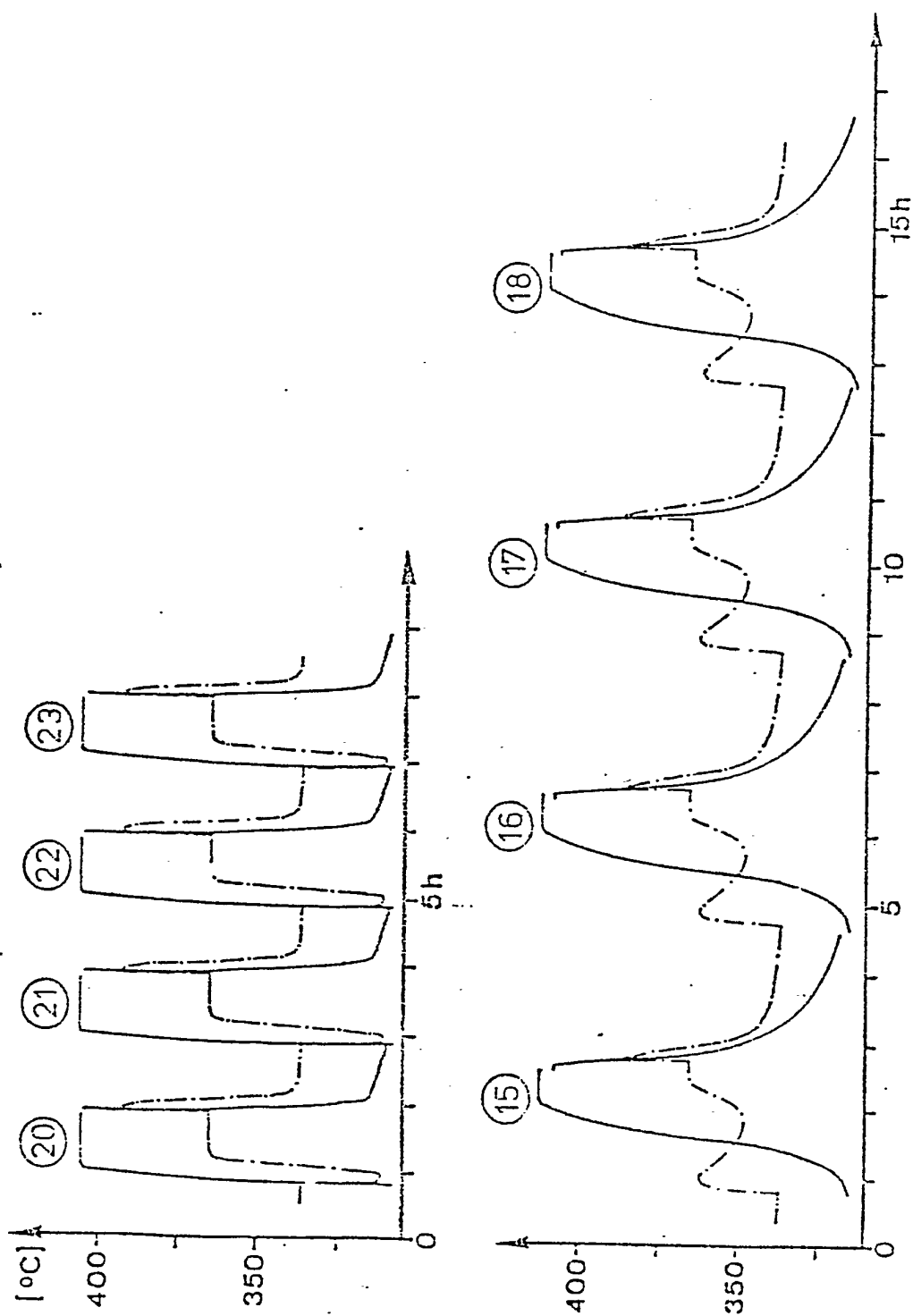


Fig.4 . Eksempel 4; Prøvens temperatur; $\int$: Dehydrogenering
 $\backslash$: Hydrogenering.
 øverst: doteret prøve; $T_h = 338^\circ\text{C}$, 15 bar.
 nederst: ikke-doteret prøve; $T_h = 338^\circ\text{C}$, 15 bar.

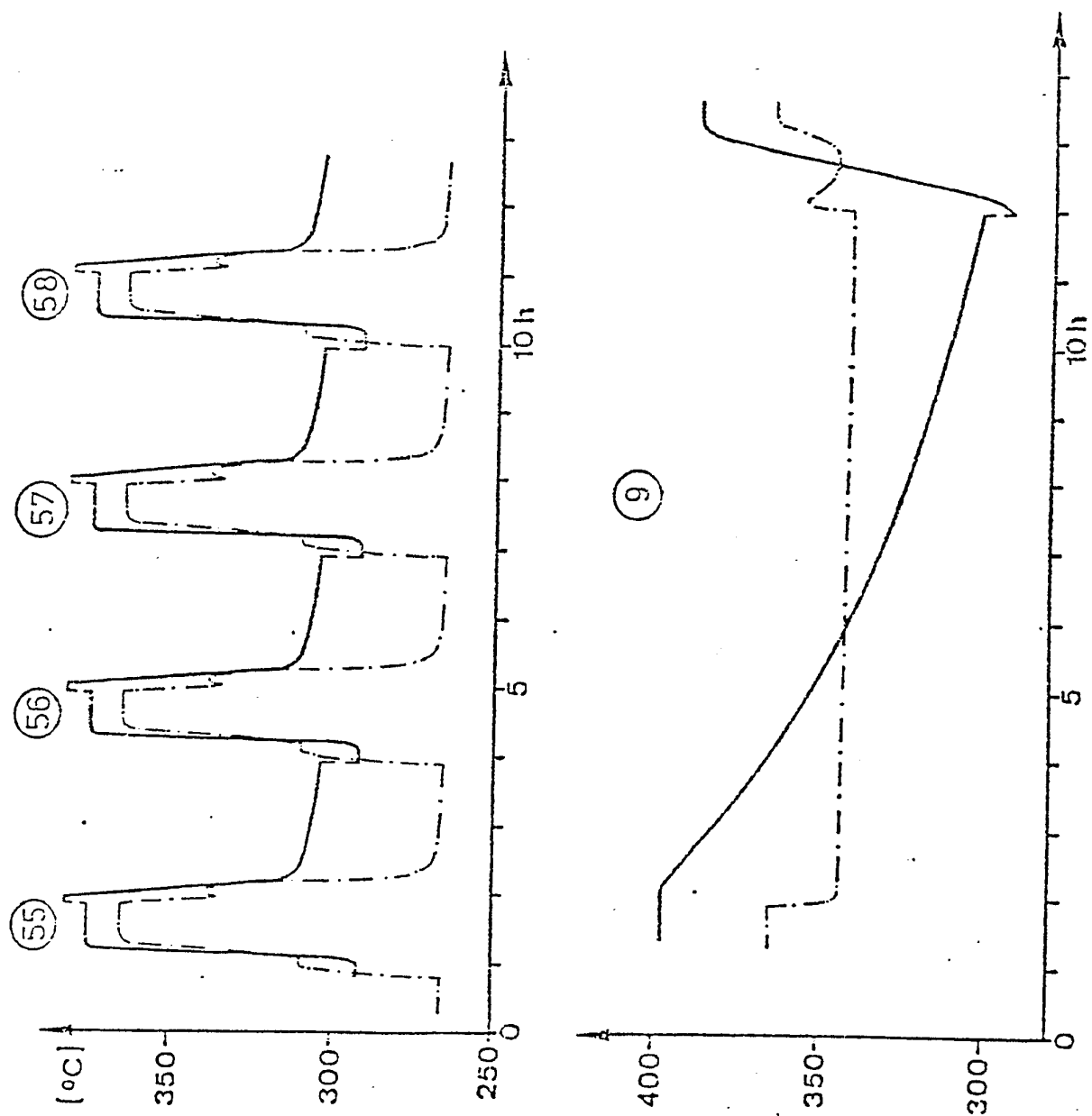


Fig. 5 Eksempel 4; -.-.- Prøvens temperatur; $\int$: Dehydrogenering
 $\int$: Hydrogenering.

øverst: doteret prøve; $T_h = 264^\circ\text{C}$, 5 bar.

nederst: ikke-doteret prøve; $T_h = 338^\circ\text{C}$, 5 bar.