

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119882

Int. Cl. C 01 b 1/30 Kl. 26d-8/20

Patentsøknad nr. 4051/68 Inngitt 11.X 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 15.IV 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 20.VII 1970

Prioritet begjært fra: 13.X-67 Tyskland,
nr. P 1.645.836

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft,
67 Ludwigshafen/Rhein, Tyskland.

Oppfinner: Siegmars Lukas, Sternstrasse 124, Ludwigshafen/Rhein,
Guenter Zirker, Alwin-Mittasch-Platz 12, Ludwigshafen/
Rhein, Gerhard Schulze, Leuschnerstrasse 46,
Ludwigshafen/Rhein og Leopold Hupfer, Edenkobener
Strasse 3, Ludwigshafen/Rhein, Tyskland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for metanisering av karbonmonoksyd
og/eller karbondioksyd i hydrogenholdige gasser.

Det er kjent å fjerne karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd fra hydrogenholdige gasser ved katalytisk hydrering til metan. Denne fremgangsmåte er under navnet metanisering særlig av betydning for finrensning av syntesegasser eller hydrogen for restandeler av karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd. Som katalysatorer har man allerede anvendt nikkelholdige, som også jernoksydholdige katalysatorer, f.eks. nikkel-på-bærer-katalysatorer, særlig på jordalkalioksyder. Det er imidlertid også kjent en fremgangsmåte ved hvilken det arbeides ved høyere temperaturer og i nærvær av nikkel-på-bærer-katalysatorer, som som tilsetning inneholder jernoksyder. Ved denne fremgangsmåte som gjennomføres ved ca. 500°C, forløper imidlertid konverteringen og metaniseringen ved siden av hverandre, slik at sluttgassene fremdeles inneholder større mengder av CO₂, som ikke

mere metaniseres. Fremgangsmåten er derfor ikke egnet for en finrensning av hydrogenholdige gasser, hvorfra karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd skal fjernes til noen få ppm.

Det viste seg nu at man kan fjerne karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd fra hydrogenholdige gasser med gode omsetninger inntil en sluttrenhet av noen få ppm, når omsetningen utføres ved temperaturer av 100 til 400°C og i nærvær av katalysatorer, som består av intime blandinger av nikkeloksyd eller forbindelser som omdannes til nikkeloksyd, med findelt jernhydroksyd og/eller -oksyd og alkali- og/eller jordalkaliforbindelser.

Egnet er katalysatorer som eksempelvis fremstilles ved utfelning av nikkelhydroksyd og/eller nikkelkarbonat på jernhydroksyd og/eller -oksyd eller ved sammenknaing av nikkelforbindelser med jernhydroksyd og/eller -oksyd. Som jernhydroksyder og/eller -oksyder som inneholder de nevnte alkali- og/eller jordalkaliforbindelser, har særlig vist seg egnet de vanlige, ved aluminiumfremstilling fra bauxitter så vel etter den tørre (pyrogene) som også etter den våte oppslutning erholdte findelte jernhydroksyder og/eller -oksyder.

Innholdet av nikkel, beregnet som NiO, i den ferdige katalysator kan ligge mellom 5 og 80 %, hensiktsmessig anvender man 15 til 50 %. Mengden av de i jernhydroksydene og/eller -oksydene - beregnet som Fe_2O_3 - inneholdte alkali- og/eller jordalkaliforbindelser - beregnet som metalloksyd - kan varieres innen vide grenser og skal fortrinnsvis ligge mellom 5 og 50 %. En del av jernoksydet kan erstattes ved hjelp av i og for seg kjente bærerstoff, som leirjord, kaolin, pimpesten, kiselgur, silikagel eller aktivt kull. Foruten de nevnte komponenter kan katalysatorene som stabilisatorer resp. aktivatorer dessuten inneholde krom-, mangan-, molybden-, thorium-, sink- og zirkoniumforbindelser, samt kiseltsyre eller fosfater.

Utfelningen av nikkelhydroksyd og/eller -karbonat på de nevnte jernoksydhydrater resp. -oksyder kan så vel utføres ved anbringelse av disse stoffer i en sodaoppløsning og/eller alkalilut og la nikkeloppløsningen strøme til, som også ved å anbringe jernoksydene resp. jernhydroksydene i vann og la samtidig tilstrømme nikkeloppløsning og sodaoppløsning og/eller alkalilut. Herunder skal overholdes et pH-område av 7 til 9. Sistnevnte arbeidsmåte har særlig vist seg egnet ved fremstillingen av katalysatorer, hvor en del av jernoksydet erstattes med kjente, amfotære bærere, som leirjord eller sinkoksyd. Utfelningene kan også gjennomføres ved moderat forhøyet temperatur, særlig har felningstemperatur av 45 til 90°C vist seg egnet. De erholdte utfelninger vaskes på kjent måte, tørkes og eventuelt kalsineres og i

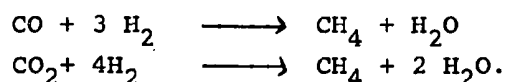
tilslutning hertil formes.

Ved sammenknaing av pastaer av nikkelhydroksyd og/eller -karbonat med jernhydroksyd og/eller -oksyd kreves visstnok en oppvarmning av knademassen, men utføres imidlertid i alminnelighet for å fordampe overskytende vann før strengformningen. Istedenfor å forme knademassene til strenger kan man imidlertid også, som de ved felning erholdte katalysatorer, tørke dem, eventuelt kalsinere og i tilslutning hertil tablettere eller pelletisere.

De på denne måte fremstilte katalysatorer kan før eller under deres anvendelse reduseres, idet man over katalysatorene leder hydrogenholdige gasser, f.eks. gassene som skal renses, ved temperaturer av 100 til 400°C, særlig ved 150 til 300°C.

De i henhold til oppfinnelsen anvendte katalysatorer er vesentlig mere aktive enn de kjente metaniseringskatalysatorer og muliggjør derfor omsetning ved lavere temperaturer og større gjennomgangsmengder. Det oppnåes også en høyere sluttrenhet i gassene. Ennvidere er katalysatorene bedre enn de hittil kjente katalysatorer som følge av deres høye temperaturstabilitet, dvs. de oppviser selv etter forbigående stigning av temperaturen over den normale reaksjonstemperatur ingen nedgang av aktiviteten, så snart de normale betingelser atter er innstillet. En videre fordel ved disse katalysatorer er deres betydelig mindre ømfintlighet like overfor katalysatorgifter, f.eks. like overfor hydrogensulfid og blåsyre.

For katalytisk fjernelse av karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd ledes de hydrogenholdige gasser som skal renses over katalysatorene ved temperaturer av 100 til 400°C, fortrinnsvis ved 150 til 300°C, og ved strømningshastigheter mellom 100 og 20 000 liter gass/liter katalysator x h, særlig ved 500 til 8000 liter gass/liter katalysator x h. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man rense gasser som inneholder karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd i mengder av noen ppm inntil ca. 15 volumprosent og hvis hydrogeninnhold varierer innen vide grenser. For fullstendig fjernelse av karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd må det i det minste være til stede så meget hydrogen at dannelsen av metan kan forløpe etter reaksjonsligningene:



Er imidlertid en delvis fjernelse av karbonoksydene tilstrekkelig, som dette eksempelvis finner sted ved karburering av brenngasser for å forandre opphetningsverdien, så kan omsetningen i henhold til oppfinnelsen også utføres med gasser med et høyere karbonmonoksyd- og/eller karbondioksydinnhold og mindre hydrogenandeler.

Foruten de nevnte komponenter kan gassene som skal omsettes f.eks. dessuten inneholde hydrokarboner eller inerte gasser, som nitrogen. Fremgangsmåten kan så vel utføres ved normaltrykk som også ved forhøyet trykk, f.eks. ved 5 til 50 at. eller høyere.

De i de følgende eksempler anførte deler er - såfremt det ikke er anført noe annet - vektdeler.

Eksempel 1

Hydrogen med et innhold av 700 vol-ppm karbondioksyd ledes med en strømningshastighet av 3000 l gass/l katalysator x h ved 190°C over den i det følgende beskrevne katalysator. Gassen inneholder etter å ha forlatt katalysatorsonen mindre enn 10 vol-ppm karbondioksyd. Denne sluttrenhet oppnås ved 190°C selv om temperaturen innimellom er blitt forhøyet i 20 timer til 600°C.

For katalysatorfremstillingen anvendes et ved 120°C tørket jernoksydhydrat fra den pyrogene bauxittoppslutning, som har følgende analyseverdier:

Glødetap ved 800°C	11,1 %
Fe	32,5 %
Ca	8,7 %
SiO ₂	6,1 %
Al	5,6 %
Na	4,8 %
Ti	3,0 %

Til en suspensjon av 30,9 deler jernoksydhydrat i en oppløsning av 40 deler kalsinert soda og 1000 deler vann lar man ved 70°C under omrøring tilstrømme 111,4 deler av en sur nikkelnitratoppløsning, fremstilt ved oppløsning av metallisk nikkel i 45 % salpetersyre, med et nikkelinnhold av 13,5 % og en egenvekt av 1,496. Deretter etterrøres ennu i 15 minutter, hvorunder det innstilles en slutt-pH av 7,5. Utfelningen frafiltreres, vaskes og tørkes ved 120°C. I tilslutning hertil kalsineres i 6 timer ved 450°C og massen formes deretter med 2 % grafitt til 5-mm's tabletter. For reduksjon behandles katalysatoren i 4 timer ved 350°C med den ovennevnte gass, som skal renses.

Eksempel 2

En gass med 99,5 vol.% hydrogen og 0,5 Vol.% karbonoksyd ledes med en strømningshastighet av 1500 l gass/l katalysator x h ved 220°C over den i det følgende beskrevne katalysator. Gassen inneholder etter å ha forlatt katalysatoren mindre enn 10 vol.- ppm karbon-

oksyd.

For fremstilling av katalysatoren sammenknas det i eksempel 1 beskrevne ved 120°C tørkede jernoksydhydrat med 110 deler nikkelhydroksydpasta, fremstilt av nikkelnitratoppløsning og natronlut, med et nikkeloksydinnhold av 21 % og formes til 4 mm's strenger. Strenge-
ne tørkes ved 240°C og reduseres som angitt i eksempel 1.

Eksempel 3

En gass med 99,5 vol.% hydrogen og 0,5 vol.% karbondioksyd ledes med en strømningshastighet av 5000 l gass/l katalysator x h ved 230°C over den i det følgende beskrevne katalysator. Gasssen inneholder etter å ha forlatt katalysatorsonen mindre enn 10 vol.-ppm karbondioksyd.

For katalysatorfremstillingen anvendes ved 120°C tørket rødmasse fra den våte bauxitt-oppslutning med følgende analyseverdier:

Glødetap ved 800°C	6,9 %
Fe	36,7 %
Al	8,5 %
SiO ₂	7,1 %
Na	4,8 %
Ti	3,8 %
Ca	2,5 %.

Til en suspensjon av 30,9 deler av jernoksydhydratet i 1000 deler vann lar man ved en felningstemperatur av 65°C under god omrøring samtidig tilstrømme 111,4 deler av den i eksempel 1 beskrevne nikkelnitratoppløsning, fortynnet med 500 deler vann, og en 15%'s sodaoppløsning, hvorunder man overholder et pH-område av 7,2 til 7,5. Den videre forarbeidelse av den erholdte utfelning til 5 mm's tabletter og reduksjonen finner sted som beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 4

En gass med 25 vol.% hydrogen, 24,6 vol.% nitrogen, 0,2 vol.% karbonoksyd og 0,2 vol.% karbondioksyd ledes med en strømningshastighet av 3 000 l gass/l katalysator x h ved 200°C over den i det følgende beskrevne katalysator. Etter å ha forlatt katalysatorsonen inneholder gassen 5 vol.-ppm karbondioksyd og 1 vol.-ppm karbonoksyd.

For fremstilling av katalysatoren blir til en suspensjon av 15,5 deler magnesiumoksyd og 25 deler av det i eksempel 1 beskrevne, ved 120°C tørkede jernoksydhydrat i 1000 deler vann ved en felningstemperatur av 60°C under god omrøring samtidig tilsatt en 15 %'s sodaoppløsning samt en felles oppløsning av 87 deler av den i eksempel 1

nevnte nikkelnitratoppløsning og 7,5 deler $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ i 500 deler vann. Ved tilsetningen overholdes en pH-verdi av 7,2 til 7,4. Deretter etterrører man ennå i 20 minutter, avsuger utfelningen, vasker nitratfri og forarbeider utfelningen som beskrevet i eksempel 1 til 5 mm's tabletter. Tablettene reduseres derpå som angitt i eksempel 1.

Eksempel 5

Den i eksempel 1 beskrevne gass ledes ved 210°C med en strømningshastighet av 5 000 l gass/l katalysator x h over den i det følgende beskrevne katalysator. Gassen har etter å ha forlatt katalysatoren mindre enn 10 vol-ppm karbondioksyd.

For fremstilling av katalysatoren anvender man en suspensjon av 24 deler hydrargillitt med et Al_2O_3 -innhold av 64 % og 18 deler av det i eksempel 1 beskrevne jernoksydhydrat i 1000 deler vann. I denne suspensjon lar man ved en felningstemperatur av 70°C under omrøring samtidig tilstrømme en 15 %'s sodaoppløsning og en oppløsning av 117 deler av den i eksempel 1 anvendte nikkelnitratoppløsning, fortynnet med 500 deler vann. Herunder overholdes et pH-område av 7,2 til 7,5. Den erholdte utfelning videreforarbeides som beskrevet i eksempel 1 til 5 mm's tabletter, og reduseres.

Eksempel 6

En gass av den i eksempel 4 angitte sammensetning ledes med en strømningshastighet av 2000 l gass/l katalysator x h ved 220°C over den nedenfor beskrevne katalysator. Etter å ha forlatt katalysatorsonen inneholder gassen fremdeles vol-ppm karbondioksyd og 3 vol-ppm karbonoksyd.

For fremstilling av katalysatoren lar man i 1000 deler vann samtidig tilstrømme en oppløsning av 312 deler $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ i 1000 deler vann og en 15% sodaoppløsning, ved en temperatur av 70°C og ved en pH-verdi av ca. 7,3. Den erholdte utfelning frafiltrereres, vaskes og suspenderes i 2000 deler vann. Til denne suspensjon lar man ved 70°C samtidig tilstrømme en 15 %'s sodaoppløsning og en oppløsning av 220 deler av den i eksempel 1 beskrevne nikkelnitratoppløsning og 51 deler $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ i 1000 deler vann under overholdelse av en pH-verdi av 7,3 til 7,5. Utfelningen avsuges, vaskes og i tilslutning hertil knas med 8 deler NaOH. Den erholdte masse tørkes ved 120°C , kalsineres i 4 timer ved 450°C og i tilslutning hertil formes med 2 % grafitt til 5 mm's tabletter. For reduksjon behandles katalysatoren i 4 timer ved 350°C med den ovennevnte gass som skal renses.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for metanisering av karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd i hydrogenholdige gasser i nærvær av katalysatorer som inneholder nikkel og jern, k a r a k t e r i s e r t ved at omsetningen utføres ved temperaturer av 100 til 400°C i nærvær av katalysatorer som består av intime blandinger av nikkeloksyd eller forbindelser som omvandles til nikkeloksyd, med findelt jernhydroksyd og/eller -oksyd og alkali- og/eller jordalkaliforbindelser.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at en del av det for fremstilling av katalysatoren anvendte jernoksyd erstattes med i og for seg kjente bærestoffer.

Anførte publikasjoner: -