

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129290



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 01 b ^{2/10} ~~1/10~~

(52) Kl. 12i-1/10

(21) Patentsøknad nr. 4446/69

(22) Inngitt 10.11.1969

(23) Løpedag 10.11.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 3.11.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 25.3.1974

(30) Prioritet begjært fra: -

(71)(73) ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,
1900 Linden Avenue, Linden, N.J., USA.

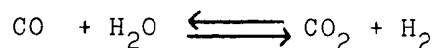
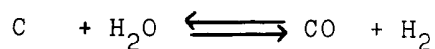
(72) Clyde Lee Aldridge, 6022 S. Pollard Parkway,
Baton Rouge, La., USA.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Fremgangsmåte for omdannelse av en gassblanding inneholdende
karbonmonoksyd og damp til hydrogen og karbondioksyd.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for omdannelse
av en gassblanding inneholdende karbonmonoksyd og damp til hydrogen
og karbondioksyd.

Ved foreliggende fremgangsmåte fremstilles hydrogen fra
karbonholdige materialer i henhold til ligninger:





Utlekningsskrift nr. 129 290

Int. Cl. C 01 b 2/10

Kl. 12i-~~2~~/10

Rettelse

I utlegningsskriftet er den Int. Cl. feil angitt. Det skal være Int. Cl. C 01 b 2/10 som ovenfor angitt.

4446/69

30.8-1974

129290

Det er velkjent å fremstille hydrogen ved å reagere karbonholdige materialer, såsom hydrokarboner, med damp ved forhøyede temperaturer fra 650°C til 760°C, eller kull eller koks med damp ved temperaturer inntil 1370°C, og deretter reagere den resulterende blanding av CO og H₂ med mer damp ved lavere temperaturer, f.eks. 425 - 480°C i nærvær av passende katalysatorer for å overføre det i første trinn dannede karbonmonoksyd til karbondioksyd og ytterligere hydrogen. Det andre trinn, kjent som vann-gass-ombyttingsreaksjon, er begrenset av likevektsbetraktninger og man oppnår ikke en fullstendig omdannelse av CO til CO₂. Imidlertid er konsentrasjonen av CO i produktet, når likevekt er nådd, i høy grad avhengig av temperaturen. Følgelig kan omdannelsen økes enten ved å fjerne karbondioksyd og igjen bringes i kontakt CO og damp med katalysatoren i det samme eller følgende trinn av prosessen eller ved å senke temperaturen.

Virkning av temperaturen på likevektskonstanten

$$K = \frac{(CO_2) (H_2)}{(CO) (H_2O)}$$

er vist i følgende tabell:

°C	K	Konsentrasjon av CO ved likevekten (tørr basis) matningsmateriale *	
		A	B
480	5,61		
425	9,03	5,19	
370	15,89	3,30	1,12*
315	31,44	1,77	0,56
260	72,75		
205	206,8	0,29	

*A - 50 % av en 1/1 H₂/CO blanding + 50 % H₂O (damp)

B - 30 % av en 1/1 H₂/CO blanding + 70 % H₂O (damp)

Det er således klart at mindre CO vil forbli uomdannet og man kan unngå kostbare arbeidsmetoder ved å arbeide ved temperaturer som er så lave som mulig, f.eks. 150 - 370°C, fortrinnsvis 205 - 315°C. Slike lave temperaturer kan anvendes ved å bruke en katalysator bestående av kobber avsatt på sinkoksyd. Imidlertid vil denne katalysator dessverre ikke tåle selv spor av svovel i matningsmaterialet. Da kull og koks og tunge hydrokarboner som

er egnet for omdannelse til hydrogen inneholder betydelige mengder av svovel, f.eks. inntil 5-10 vektprosent, som blir omdannet til hydrogensulfid, og kan selv inneholde små mengder av karbondisulfid og karbonylsulfid, kan disse materialer ikke brukes med Cu-ZnO-katalysatoren, og er begrenset til ombyttingstemperaturer av 400 - 480°C under bruk av en svovelmotstandsdyktig katalysator, f.eks. Fe_2O_3 blandet med Cr_2O_3 . Det er også kjent å bruke K_2CO_3 avsatt på aktivert karbon som lavtemperatur-katalysator (se Erdöl u. Kohle, B. 6:195 (1953) og b. 9:19 (1956)).

Fra DOS nr. 1 911 530 er det kjent en fremgangsmåte til omdannelse av gassformige blandinger inneholdende karbonmonoksyd og damp samt eventuelt svovelforbindelser, til hydrogen og karbondioksyd ved lave temperaturer i nærvær av et cesiumsalt avledet fra en syre med en ionisasjonskonstant på mindre enn 1×10^{-3} . Bruken av cesiumsaltet muliggjør oppnåelsen av et akseptabelt omdannelsesnivå av CO til CO_2 ved lave temperaturer. Bruken av en hydrogeneringskomponent i forbindelse med en alkalimetallforbindelse i det ovenfor definerte forhold gir imidlertid en mer fullstendig omdannelse av CO til CO_2 . Ved foreliggende fremgangsmåte kan karbonmonoksydet vesentlig fullstendig omdannes til karbondioksyd i et trinn ved lav temperatur, hvilket representerer en betydelig forbedring over nevnte kjente fremgangsmåte.

Fra DOS nr. 1 913 854 er det kjent en vanngass-skift-reaksjon hvor konsentrasjonen av karbondioksyd i gassen holdes ved minst 5% for å hindre deaktivering av alkalimetallkatalysatoren av svovel. Katalysatoren er avledet av en syre med en ionisasjonskonstant på mindre enn 1×10^{-3} . Prosessen kan utføres i to trinn, dvs. et høytemperaturtrinn i nærvær av en konvensjonell katalysator og deretter i et lavtemperaturtrinn i nærvær av ovennevnte katalysator. Ved foreliggende fremgangsmåte er det ikke nødvendig at det holdes et gitt nivå av CO_2 under prosessen for å hindre deaktivering, hvilket representerer en fordel overfor den kjente metode.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for omdannelse av en gassblanding inneholdende karbonmonoksyd og damp til hydrogen og karbondioksyd, hvor gassblandingen under ombytnings-reaksjonsbetingelser bringes i kontakt med en katalysator omfattende en alkalimetallforbindelse avledet fra en syre med en ionisasjonskonstant på mindre enn 1×10^{-3} og en hydrogeneringsdehydrogeneringskomponent valgt fra gruppen bestående av

129290

et metall eller en forbindelse av et metall fra gruppene VB, VIB og VIII i det periodiske system og blandinger derav, idet minst en del av nevnte hydrogenerings-dehydrogeneringskomponent foreligger i en sulfid form, kjennetegnet ved at det anvendes et vektforhold mellom hydrogenerings-dehydrogeneringskomponenten, beregnet på grunnlag av dens oksyd, og alkalimetallforbindelsen, beregnet på grunnlag av dens oksyd, i området på fra 0.001:1 til 10:1.

Reaksjonen i første trinn av fremstillingen ifølge oppfinnelsen av hydrogen består i å reagere kull, koks eller tunge hydrokarboner ved 540° - 1370°C med damp med eller uten nærvær av hydrogen eller i å reagere naturlig gass eller andre hydrokarboner med damp i nærvær av reformerings-katalysatorer inneholdende nikkel, kobolt, osv. blandet med magnesiumoksyd, aluminiumoksyd, thoriumoksyd og lignende oksyder og understøttet, om ønsket, på et inert grunnmateriale ved temperaturer av 650 - 870°C . Hydrogen, karbondioksyd, og karbonmonoksyd erholdes med et høyt forhold av CO til CO_2 .

Foreliggende oppfinnelse gjør det ikke bare mulig å overvinne virkningen av svovel på alkalimetallforbindelser, men tillater også at en i det vesentlige fullstendig omdannelse av karbonmonoksyd til karbondioksyd kan oppnås i et trinn ved lave temperaturer, hvilket hittil var umulig i nærvær av svovel. Disse resultater oppnås ifølge oppfinnelsen ved å utføre reaksjonen i nærvær av 0,001 til 10 vektdeler av en hydrogenerings-dehydrogenerings-katalysator pr. vektdel av alkalimetall uten å ta med i beregningen eventuelt brukt bærer. Bruken av disse katalysatorer i forbindelse med alkalimetallsaltet tillater en mer fullstendig omdannelse av karbonmonoksyd til karbondioksyd selv i nærvær av svovel, og gir derved store økonomiske besparelser, da man unngår det kostbare karbondioksyd-fjernelses-trinn. Skjønt oppfinnelsen ikke er begrenset av noen teori angående reaksjonsmekanismen, antas det at alkalimetallkomponenten i nærvær av vanddamp eksisterer som en flytende fase i kontakt med overflaten av hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenten. Det antas at den vandige alkalimetallfase omdanner karbonmonoksyd til formiatet og overflaten av hydrogenerings-dehydrogenerings-katalysatoren omdanner formiatet til CO_2 og H_2 . Således forårsaker den gjensidige virkning mellom de to typer av katalysatorer en stor synergisk virkning på den katalytiske aktivitet.

Egnede alkalimetallkomponenter omfatter karbonatet, bikarbonatet, aluminatet, hydroksydet, acetatet, wolframatet osv. av natrium,

kalium, litium, rubidium og cesium. Man kan faktisk bruke alkali-saltet av hvilken som helst syre som har en ionisasjonskonstant lavere enn 1×10^{-3} . Kalium- og cesiumsalter er mest foretrukket.

Hydrogenerings-dehydrogeneringskomponenten av katalysatoren omfatter ett eller flere elementer av gruppe VB, VIB og VIII i det periodiske system (utformet av Henry D. Hubbart og revidert i 1956 av William F. Meggers i National Bureau of Standards). Vanadium, krom, molybden, wolfram, jern, nikkel eller kobolt kan brukes alene, men blandinger av jern, nikkel eller kobolt med vanadium, krom, molybden eller wolfram er særlig egnet.

Når metaller av gruppe VB, VIB og VIII brukes med svovelholdige matningsmaterialer, kan de brukes i form av oksyder eller andre forbindelser som lett kan sulfideres. Disse forbindelser blir deretter sulfidert in situ ved å la det svovelholdige matningsmateriale passere over dem. Cesium- eller kaliumkarbonat eller -acetat kombinert med kobolt-molybden er en særlig effektiv katalysator. Jern-, kobolt- og nikkelsulfid (metall fra gruppe VIII) eller vanadiumsulfid (gruppe VB) eller krom-, molybden- og wolframsulfid (gruppe VIB) kan brukes individuelt med alkalimetallet dersom dette ønskes. I det følgende blir disse katalysatorer betegnet som metall uten angivelse av hvordan det er kombinert, da den faktiske sammensetning før ombyttingsreaksjonen er f.eks. koboltoksyd-molybdenoksyd-aluminiumoksyd og lignende. Under reaksjonsbetingelsene eksisterer katalysatoren vanligvis i en delvis redusert og sulfidert tilstand som kan vanskelig defineres støkiometrisk, og derfor kan man like godt bruke de aktive metalliske elementer for å betegne katalysatorer som hvilken som helst annen benevnelse.

De katalytisk aktive metallkomponenter kan brukes enten understøttet eller ikke understøttet, og i det første tilfellet er arten av bæreren ikke kritisk. Egnede bærere omfatter aluminiumoksyd som har et meget vidt område av overflatearealer, såsom f.eks. gamma- og alfa-aluminiumoksyd. Andre egnede bærermaterialer omfatter siliciumdioksyd, siliciumdioksyd-aluminiumoksyd, f.eks. siliciumdioksyd-aluminiumoksyd-cogel krakkings-katalysatorer, zeolitter, såsom faujasitt, erionitt og lignende, aktivert karbon, kokosnøtt-trekull, "Columbia L-karbon", magnesiumoksyd, titanoksyd, zirkoniumoksyd og lignende. De særlig egnede gamma- og alfa-aluminiumoksyd-katalysatorbærere kan erholdes i handelen. Slike bærere kan fremstilles ved hjelp av forskjellige metoder. F.eks. kan de fremstilles ved å

129290

hydrolysere et aluminium-alkoholat som eventuelt kan være fremstilt i henhold til US-patent nr. 2.636.865. De kan også fremstilles ved å utfelle aluminiumoksyd-hydrat fra en vandig oppløsning av et aluminiumsalt, fortrinnsvis AlCl_3 . En tredje metode for fremstilling av bærere omfatter oppløsning av metallisk aluminium i svakt surgjort vann, fortrinnsvis surgjort med en organisk syre, såsom eddiksyre, i nærvær av kvikksølv eller kvikksølvforbindelser, og deretter gelering av den således dannede aluminiumoksydsol. Det ved hjelp av en av de forangående metoder fremstilte aluminiumoksydhydrat blir deretter tørket og kalsinert ved en temperatur mellom 315 og 650°C, fortrinnsvis mellom 480° og 540°C.

Katalysator-komponentene kan inkorporeres i bæreren på hvilken som helst konvensjonell måte. Fortrinnsvis anbringes først hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenter på bæreren, og denne kombinasjon blir deretter kalsinert, f.eks. ved 540-650°C, for å overføre metaller til de stabile oksydformer. Deretter blir alkalimetallet, f.eks. cesium- eller kaliumkarbonat, impregnert på bæreren og katalysatoren blir helt enkelt tørket. Generelt impregneres bærer materialet med en oppløsning som inneholder den ønskede forbindelse. Den ferdige katalysator blir deretter sulfidert på kjent måte, f.eks. ved å overføre over katalysatoren en blanding av hydrogen og hydrogensulfid, karbondisulfid, butylmerkaptan og lignende. Den kan imidlertid sulfideres in situ, som beskrevet ovenfor.

Alternativt kan de forskjellige komponenter blandes på mekanisk måte, f.eks. ved tørrblanding. Gode katalysatorer kan erholdes ved finmaling av en kobolt-molybden-katalysator båret på aluminiumoksyd, og ved å blande det erholdte pulver med en pulverformet alkalimetallforbindelse, såsom cesiumkarbonat. Den resulterende blanding blir etter tilsetning av et smøremiddel, såsom stearinsyre eller grafitt, komprimert til pellets som kan kalsineres og sulfideres.

Hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenten brukes som nevnt i mengder varierende fra 0,001 til 10 vektdele basert på alkalimetallforbindelsen, og fortrinnsvis fra 0,01 til 5,0 vektdele og helst fra 0,1 til 3,0 vektdele, uten å ta med eventuell bærer som kan være brukt for å understøtte én eller begge komponenter. Alle komponenter er beregnet på basis av deres oksyde.

Når en bærer blir brukt, er forholdet mellom katalysator-komponenter og bæreren ikke kritisk, men kan utgjøre fra 90 vektprosent til 0,5 vektprosent. Det er imidlertid funnet at det er mest

fordelaktig å bruke mengder fra 50 til 1 vektprosent, alt basert på den samlede katalysator, bæreren innbefattet. Hydrogenerings-dehydrogenerings-katalysatorer som er særlig effektive inneholder koboltoksyd og molybdenoksyd på gamma-aluminiumoksyd før sulfideringen. Særlig egnede områder av katalysator-komponenter er fra 0,1 til 10 vektprosent av koboltoksyd og fra 1 til 25 vektprosent av molybdenoksyd. Mest egnede er hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenter til stede i en mengde fra 1 til 5 vektprosent av koboltoksyd og fra 5 til 15 vektprosent av molybdenoksyd. Katalysator-komponenten kan deretter impregneres med 5 til 80 vektprosent av alkalimetallforbindelsen og sulfideres for å danne den endelige katalysator. Alternativt, kan selve alkalimetallforbindelsen understøttes uavhengig av hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenten, og begge to kan blandes sammen og deretter sulfideres for å danne katalysatorblandingen.

Fremgangsmåten utføres fortrinnsvis kontinuerlig. Romhastigheten pr. time av gassen kan variere innenfor vide grenser. Romhastigheter pr. time av gassen mellom 300 og 30000 volumenheter av matningsmaterialet pr. volumenhet av den understøttede katalysator pr. time ($V/V/time$) målt på basis av tørr gass under standardbetingelser egner seg særlig for de fleste anvendelser. Fremgangsmåten kan om ønsket utføres ved høyere romhastigheter pr. time av gassen.

Hva angår ombyttingsprosessen, er med unntagelse av den lave temperatur med dens gunstige virkning på reaksjonslikevekten som oppnås ved oppfinnelsen, vanngass-ombyttingsreaksjoner velkjent. Karbonmonoksyd eller en gass inneholdende 0,1 volumprosent eller mer karbonmonoksyd, og damp i en mengde av 1-100 volumdeler pr. volumdel av karbonmonoksyd blir innført i en ombyttingskonverter og ledet over alkalimetall og hydrogenerings-dehydrogenerings-katalysatoren ved en temperatur mellom $150^{\circ}C$ og $370^{\circ}C$. Trykket ligger fortrinnsvis i området av 14 til 105 kg/cm^2 , skjønt det kan variere fra atmosfæretrykk til 210 kg/cm^2 eller mer. De nøyaktige trykk- og temperaturbetingelser må imidlertid holdes over duggpunktet for damp i blandingen. Fremgangsmåten er særlig effektiv når matningsmaterialet inneholder svovel. Faktisk resulterer nærværet av svovel i matningsmaterialet i mange tilfeller i en økt omdannelse. Hvis nødvendig, kan katalysatoren regenereres ved oksydasjon og resulfidering.

Typiske resultater av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er angitt i de følgende eksempler. I alle tilfelle er analyseresultater av hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenten beregnet på basis av

129290

metaller uttrykt som oksyder, og alkalimetall-komponenten er uttrykt som oksyd.

Eksempel 1.

Det ble brukt som matningsmateriale en gassblanding bestående av omtrent 46% hydrogen, 53% karbonmonoksyd og ca. 1% H_2S . Denne gassblanding ble ført gjennom en reaktor inneholdende en katalysator ved 39 kg/cm^2 med en slik hastighet at man opprettholdt en utløps-hastighet av det tørre gassprodukt på 2700 V/V/time målt ved romtemperatur og 1 atmosfære-trykk, og sammen med gassen innførte man damp i et molforhold av 1 mol damp pr. mol av tørr gass. Katalysatoren besto av kobolt-molybden dispergert på gamma-aluminiumoksyd med et overflateareal av 200-400 m^2/g , og et porevolum av 0,60 - 0,70 cm^3 pr. gram, idet koboltinnholdet svarte til 3,5 vektprosent av CoO , og molybdeninnholdet svarte til 13 vektprosent av MoO_3 , og som var impregner med 44-48 vektprosent av cesiumacetat i en vandig oppløsning ($1,7 \times 10^{-3}$ mol pr. cm^3 av katalysatorvolumet) og tørket ved ca. 150°C . Katalysatoren ble deretter sulfidert in situ ved å lede matningsmaterialet over katalysatoren i omtrent 1 time ved en temperatur på 330°C . Det ble oppnådd følgende resultater.

Tabell I.

Forsøk nr.	1	2	3
Metaller	CoMo	CoMo	Ingen
Alkalimetall-forbindelse	Cs-acetat	Cs-acetat	Cs-acetat
γ -aluminiumoksyd-bærer	Type A	Type B	Type B
Temp. Trykk	% CO i produktet		
$^\circ\text{C}$	kg/cm^2		
330	39	1,16	48,61
275	39	0,53	0,54
246	39	0,43	
218	39	0,32	0,40
218	14	0,31	0,23
177	14	20,57	
177	0	45,54	41,35

Ovennevnte tall viser at en blanding av cesiumacetat og kobolt-molybden er en ytterst effektiv og virksom katalysator for å katalysere vanngass-ombyttingsreaksjonen helt ned til temperaturer som er så lave som 177°C . Dette er et meget godt resultat sammenlignet med resultater erholdt med cesiumacetat alene under samme betingelser, hvor 48,61% av karbonmonoksyd var tilbake i produktet ved 330°C . Den innførte gass og den dannede gass er uttrykt i molprosent.

Forsøket av eksempel 1 ble gjentatt, unntatt at kobolt og molybden ble brukt hver for seg. Resultatene er vist i tabell II.

Tabell II.

Forsøk nr.	4	5
Metaller	Co (4,4 vekt-% CoO)	Mo (11 vekt-% MoO ₃)
Alkali	Cs acetat	Cs acetat
	<u>% CO i produktet</u>	
Temp. °C	Trykk ₂ kg/cm ²	
330	39	4,10
275	39	32,83
		1,53
		11,56

Disse to eksempler viser den økte effektivitet av kobolt-molybden-kombinasjonen i motsetning til hver komponent alene, skjønt alle disse systemer er effektive katalysatorer ved oppfinnelsen.

Eksempel 3.

Forsøket av eksempel 1 ble gjentatt og viste virkningen av å variere alkalimetallkomponenten når man brukte kobolt-molybden. Resultatene er angitt i tabell III.

Tabell III.

Forsøk nr.	6	7
Metaller	CoMo	CoMo
Alkali	K-acetat	Cs ₂ CO ₃
	(1,7 x 10 ⁻³ mol/cm ³ katalysator)	(8,7 x 10 ⁻⁴ mol/cm ³ katalysator)
	<u>% CO i produktet</u>	
Temp. °C	Trykk ₂ kg/cm ²	
330	39	1,19
275	39	1,28
246	39	0,59
218	39	0,39
218	14	0,37
177	14	0,35
177	0	43,67

Disse tall viser at kaliumacetat er vesentlig like effektiv som cesiumacetat helt ned til temperaturer av 218°C og at cesiumkarbonat er like effektiv.

Eksempel 4.

Forsøket av eksempel 1 ble gjentatt for å vise virkningen

129290

av å variere metallet fra gruppe VIII. Resultatene er vist i tabell IV.

Tabell IV.

Forsøk nr.	9	10
Metaller	FeMo	NiMo
Alkali	Cs-acetat	Cs-acetat
	% CO i produktet	
Temp. °C	Trykk kg/cm ²	
330	39	1,15
275	39	11,32
246	39	
218	39	35,07

Disse tall viser at nikkel-molybden og jern-molybden er også effektive katalysatorer ved karbon-monoksyd-reaksjonen.

Eksempel 5.

Forsøket av eksempel 1 ble igjen gjentatt for å vise virkningen av å variere metaller fra gruppe VB og VIB. Resultatene er angitt i tabell V.

Tabell V.

Forsøk nr.	12	13	14
Metaller	CoV	CoCr	CoW
Alkali	Cs-acetat	Cs-acetat	Cs-acetat
	% CO i produktet		
Temp. °C	Trykk kg/cm ²		
330	39	7,18	17,24
275	39	46,08	22,93
			42,41

Disse tall viser effektiviteten av vanadium, krom og wolfram som katalysatorer når de brukes med kobolt.

Eksempel 6.

Forsøk 1 av eksempel 1 ble gjentatt for å bestemme virkningen av sulfidering på effektiviteten av katalysatoren på matningsmaterialer som inneholder svovel, og på svovelfrie matningsmaterialer. Følgende resultater ble oppnådd ved 330°C.

Tabell VI.

Forsøk nr.	16	17	18
Katalysator	Ikke sulfidert	Sulfidert in situ	For-sulfidert
Matningsmateriale			
H ₂	45,9	46,44	45,9

(forts. tabell VI)

CO	54,1	52,51	54,1
H ₂ S	0	1,4	0
Produkt			
CO	17,32	1,19	1,18
CO omdannelses-%	57,9	96,5	96,7

Disse tall viser at den sulfiderte katalysator, likegyldig om den er sulfidert in situ (forsøk nr. 17) eller forsulfidert uten svovel i matningsmaterialet (forsøk nr. 18) gir likevekts- omdannelser av karbonmonoksyd, mens den ikke sulfiderte katalysator uten svovel i matningsmaterialet (forsøk nr. 16) gir meget dårligere omdannelser.

Eksempel 7.

Betingelser av eksempel 1 ble gjentatt med forskjellige katalysatorer for å vise virkningen av å variere arten av bæreren, under bruk av alfa-Al₂O₃ med lavt overflateareal, faujasitt og karbon, sammenlignet med gamma-aluminiumoksyd med lavt overflateareal av forsøk 2 (eksempel 1).

Tabell VII.

Forsøk nr.	2	19	20	21
Bærer	γ-Al ₂ O ₃	Faujasitt	α-Al ₂ O ₃	Aktivert karbon
Metaller	CoMo (3,5 % CoO 13 % MoO ₃)	CoMo (3,7 % CoO 13,8 % MoO ₃)	CoMo (1,6 % CoO 6,0 % MoO ₃)	Mo (12 % MoO ₃)
Alkali	Cs-acetat	Cs-acetat	Cs-acetat	Cs-acetat
Temp. °C	Trykk ₂ kg/cm ²	% CO i produktet.		
330	39	1,17	1,15	1,18 1,42
275	39	0,54	0,62	0,51 34
246	39			(≤1,03)
218	39	0,40		
218	14	0,23	32,3	
177	14			
177	0	41,35		

Eksempel 8.

Når en katalysator inneholdende natriumkarbonat og kobolt-molybden på en aluminiumoksyd-hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysator brukes i henhold til eksempel 1 ved 310°C, blir CO i det vesentlige fullstendig omdannet til CO₂ med termodynamisk likevektskonsentrasjon.

129290

Eksempel 9.

En gassblanding bestående av omtrent 46 % hydrogen, 53 % karbonmonoksyd og ca. 1 % H_2S ble brukt som matningsmateriale i gassform. Denne gass ble ledet gjennom en katalysatorholdig reaktor ved 39 kg/cm² og en slik hastighet at man erholdt en tørr utløpsgass med en hastighet av 2700 V/V/time ved romtemperatur og et trykk på 1 atmosfære, og sammen med matningsgassen ble innført damp i et molforhold av 1 mol pr. mol av tørr utløpsgass. Kobolt-molybden brukt i dette forsøk ble fremstilt på samme måte og hadde den samme prosentuelle sammensetning som den som ble brukt i eksempel 1. Denne kobolt-molybden-komponent ble impregnert med en vandig oppløsning av kaliumkarbonat (K_2CO_3) i en mengde ekvivalent med $8,7 \times 10^{-4}$ mol pr. cm³ av katalysatorvolumet og ble tørket ved ca. 150°C. Basert på den samlede katalysatorblanding fantes det 13,6 vektprosent kaliumkarbonat. Katalysatoren ble deretter sulfidert ved hjelp av en standard metode. Det ble oppnådd følgende resultater:

Tabell VIII.

Reaksjonstemp. °C	Reaksjonstrykk kg/cm ²	% CO i produktet	
		Funnet	Termodynamisk likevekt
288	39	0,64	0,63
218	14	0,20	0,22

Disse tall viser at det er fordelaktig å bruke kaliumkarbonat på hydrogenerings-dehydrogenerings-komponenten.

Eksempel 10.

Når man gjentar eksempel 9 og erstatter kobolt-molybden med en hydrogenerings-dehydrogenerings-komponent som inneholder 2,30 vektprosent CaO, 0,45 vektprosent NiO og 15,0 vektprosent MoO₃ på aluminiumoksyd, oppnår man et lignende fordelaktig resultat.

For å illustrere den avgjørende betydning som vektforholdet mellom hydrogenerings-dehydrogeneringskomponenten og alkalimetallforbindelsen i katalysatoren har, ble det foretatt en rekke forsøk. I disse forsøk ble varierende mengder kaliumkarbonat eller cesiumkarbonat impregnert på en katalysator bestående av 3,5 vektprosent koboltoksyd og 13 vektprosent molybdenoksyd på gamma aluminiumoksyd. Katalysatormaterialet var av en størrelse på fra 20 til 40 U.S. Standard Screen Mesh. De ferdige katalysatorer ble testet under

129290

varierende temperatur- og trykkbetingelser med tilførte strømmer inneholdende karbonmonoksyd, hydrogen og hydrogensulfid. Videre ble aktiviteten til den kommersielle jern-kromoksyd-katalysator bestemt under lignende betingelser. Resultatene fra katalysatorforsøkene illustreres i vedlagte grafiske fremstilling. De relative aktivitetsverdier for de forskjellige katalysatorer ble bestemt ved å sammenligne de reaksjonshastigheter som gjorde seg gjeldende ved bruk av gitte katalysatorer ved partialtrykks- omdannelsesbetingelser og ved å anta en reaksjon av første orden med hensyn til karbonmonoksydomdannelse.

Under henvisning til den grafiske fremstilling fremgår det at man får en tidlig økning i relativ aktivitet for de forskjellige katalysatorer når vektforholdet mellom hydrogenerings-dehydrogenerings-komponent og alkalimetallforbindelse minskes fra en verdi på omkring 10:1 eller omvendt, når vektmengden av alkalimetallforbindelse i katalysatoren økes i forhold til aluminiumoksydbasis-materialet pluss hydrogeneringskomponent.

Fremstillingen illustrerer også at tilstedeværelsen av små mengder alkalimetallforbindelse (0,6 vektprosent K_2O) på katalysatoren, hadde ubetydelig virkning på katalysatorens aktivitet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for omdannelse av en gassblanding inneholdende karbomonoksyd og damp til hydrogen og karbondioksyd, hvor gassblandingen under ombytnings-reaksjonsbetingelser bringes i kontakt med en katalysator omfattende en alkalimetallforbindelse avledet fra en syre med en ionisasjonskonstant på mindre enn 1×10^{-3} og en hydrogenerings-dehydrogeneringskomponent valgt fra gruppen bestående av et metall eller en forbindelse av et metall fra gruppene VB, VIB og VIII i det periodiske system og blandinger derav, idet minst en del av nevnte hydrogenerings-dehydrogeneringskomponent foreligger i en sulfid form, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det anvendes et vektforhold mellom hydrogenerings-dehydrogeneringskomponenten, beregnet på grunnlag av dens oksyd, og alkalimetallforbindelsen, beregnet på grunnlag av dens oksyd, i området på fra 0,001:1 til 10:1.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t forholdet mellom hydrogeneringskomponent og alkalimetallforbindelse er fra 0,01:1 til 5:1.

129290

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at forholdet mellom hydrogeneringskomponent og alkalimetall-
forbindelse er fra 0,1:1 til 3:1.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 128273, 707972, 961860
BRD alment tilgjengelig skrift nr. 1911530 og 1913854
U.S. patent nr. 2147780 og 3345136

