

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162634 B

(21) Patentansøgning nr.: 5904/83

(51) Int.Cl.⁵

C 01 B 3/56

(22) Indleveringsdag: 21 dec 1983

C 01 B 6/04

(41) Alm. tilgængelig: 23 jun 1984

(44) Fremlagt: 25 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 dec 1982 DE 3247361

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

(72) Opfinder: Borislav *Bogdanovic; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 1667473

(57) Sammendrag:

5904-83

Fraskillelse og rensning af hydrogen foretages ved, at man fra gasblandinger, der indeholder methan og/eller dens højere homolog, nitrogen og ædelgasser samt eventuelt små mængder CO, CO₂, O₂, H₂O, NH₃ og/eller H₂S, selektivt absorberer hydrogen ved hjælp af kontakt med magnesium i en aktiv form og ved hjælp af termisk spaltning af det dannede magnesiumhydrid tilbagevinder hydrogen i ren form og magnesium i aktiv form.

DK 162634 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen fra hydrogenholdige gasblandinger.

- 5 DE 1.667.473 angår en fremgangsmåde til oplagring og dannelse af hydrogen og især et genopladeligt hydrogenoplagrings- og -dannelsessystem, hvormed hydrogen oplagres som hydrid af magnesium og efter behov dannes ved hjælp af termisk dekomponering af magnesiumhydrid, og det ved omsætning af det ved hydridets dekomponering dannede magnesium med frisk hydrogen at-
- 10 ter oplades. Det til genpåfyldning benyttede hydrogen behøver kun at være teknisk rent. Derfor kan visse hydrogenholdige raffinaderigasstrømme benyttes som hydrogenkilde. Disse strømme skal imidlertid være fri for magnesiumgifte, dvs. carbonmonooxid, carbondioxid, hydrogensulfid og luft i mængder over 1
- 15 mol%. Disse forbindelser nedsætter genopfyldningshastigheden meget kraftigt og kræver arbejde ved høj temperatur og højt tryk.
- 20 Til fraskillelse af hydrogen fra hydrogenholdige gasblandinger og til rensning af hydrogen anvendes for tiden inden for teknikken absorptions- eller adsorptionsmetoder (inklusive tryk-skift-adsorption) samt metoder, der beror på lavtemperaturdestillation eller -kondensation og diffusion af gasserne gennem
- 25 semipermeable membraner (Heck og Johansen, Hydrocarb. Proc., Jan. 1978, 175; Werner, Chem.-Ing.-Techn. 53 (2), 73 (1981)).

- Da metoderne til hydrogenfraskillelse og -rensning både i henseende til investerings- og driftsomkostningerne er relativt
- 30 dyre og udgør en betragtelig del af de samlede omkostninger ved hydrogenfremstillingen, skal der for enhver given separations- eller rensningsopgave søges efter den økonomisk og teknisk optimale løsning. Den reversible omsætning af hydrogen med nogle metaller, metallegeringer eller intermetalliske forbindelser (reaktionsskema 1) er i nogle år blevet foreslået og
- 35 undersøgt som et muligt grundlag for hydrogenkoncentrering eller -rensning (Snape og Lynch, Chemtech, December 1980, 768;

Sandrock og Huston, Chemtech, december 1981, 754; Huston og Sheridan, ACS Symp.Ser 1981 (1964), 223).



5

M = metal, metallegering, intermetallisk forbindelse.

10 Ifølge Huston og Sheridan er hydrogenseparationsmetoder på basis af metalhydriderne at anse som komplementære metoder i forhold til kryogene metoder eller adsorptionsmetoder, hvorved der som følge af specificiteten af reaktionen ifølge reaktions-
 15 skema 1 opnås særlige fordele i tilfælde af magre hydrogenstrømme med hensyn til udbyttet og renheden af det udvundne hydrogen. Sådanne magre hydrogenstrømme fremkommer eksempelvis ved bestemte raffineringsprocesser ("off-gas streams") og kunne hidtil ikke udnyttes økonomisk. I denne henseende kunne en fuldstændig separation af hydrogenet fra methan hidrørende fra
 20 hydrogen-methan-blandinger med 10 - 50% hydrogen opnås ved hjælp af Fe_xTiNi_{1-x} -legeringer (Cholera og Diaspow, Proc. 12th Intersociety Energy Convers.Eng.Conf. 1976 (1), 981).

Forudsætningen for en vellykket anvendelse af metalhydrid-metal-systemerne til fraskillelse og rensning af hydrogen er, at
 25 hydrogeneringen også ved relativt lave hydrogenpartialtryk forløber med en acceptabel kinetik, og at den ikke inhiberes af de i hydrogen tilstedeværende forureninger, såsom CO, CO₂, O₂, H₂O og NH₃.

30 Ulemperne ved de kendte intermetalliske systemer til hydrogenfraskillelse, -rensning og -berigelse er disses relativt lave H₂-kapaciteter (1,5 - 1,7 vægt%) og de dermed forbundne høje investerings- eller materialeomkostninger.

35 Heraf fremgår, at ved anvendelsen af metalhydrid-metal-systemer med henblik på hydrogenfraskillelse og -rensning foreligger der endnu ikke nogen tilfredsstillende teknisk løsning un-

der hensyn til synspunkterne med hensyn til omkostninger og effektivitet.

5 Det har nu overraskende vist sig, at anvendelse af en aktiv form for metallisk magnesium som hydriddanner tilfredsstiller de stillede krav til metal-metalhydrid-systemerne med hensyn til hydrogenfraskillelse og -rensning.

10 Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen fra hydrogenholdige gasblandinger ved hydrogenering af magnesium og efterfølgende termisk dehydrogenering af de dannede magnesiumhydrider. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man selektivt absorberer hydrogen fra sådanne gasblandinger, som indeholder methan og-
15 /eller dens højere homologer, nitrogen og ædelgasser samt ringe mængder af CO, CO₂, O₂, H₂O, NH₃ og/eller H₂S, ved kontakt med magnesium i en aktiv form og ved hjælp af termisk spaltning af de dannede magnesiumhydrider genvinder hydrogen i ren form og magnesium i aktiv form, hvorved der som aktiv form
20 af magnesiummetallet anvendes magnesiummetal, der kan opnås ved hjælp af termisk dehydrogenering af magnesiumhydriderne, der fremstilles ved hjælp af en fremgangsmåde, ved hvilken man omsætter magnesium med hydrogen i nærværelse af en katalysator bestående af et halogenid af et metal fra det periodiske systems IV til VIII sidegruppe og en magnesiumorganisk forbindelse
25 eller et magnesiumhydrid samt eventuelt i nærværelse af en polycyklisk aromatisk forbindelse eller en tertiær amin samt eventuelt i nærværelse af et magnesiumhalogenid MgX₂ med X = Cl, Br, J.

30

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen fra hydrogenholdige gasblandinger ved hydrogenering af magnesium og efterfølgende termisk dehydrogenering af de dannede magnesiumhydrider, hvilken fremgangsmåde
35 er karakteriseret ved, at man selektivt absorberer hydrogen fra sådanne gasblandinger, som indeholder methan og/eller højere homologer deraf, nitrogen og ædelgasser samt ringe mæng-

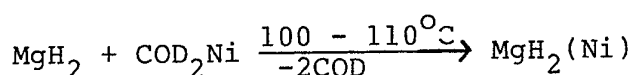
- der af CO , CO_2 , O_2 , H_2O , NH_3 og/eller H_2S , ved kontakt med magnesium i en aktiv form og ved hjælp af termisk spaltning af de dannede magnesiumhydrider genvinder hydrogen i ren form og magnesium i aktiv form, hvorved der som aktiv form af magnesium
- 5 ummet anvendes magnesiummetal, som opnås ved hjælp af termisk dehydrogenering af med overgangsmetaller doteret magnesiumhydrid, idet doteringen sker ved en fremgangsmåde, ved hvilken man bringer magnesiumhydrid eller metallisk magnesium i finfordelt form, eventuelt i nærværelse af hydrogen, i kontakt
- 10 med en opløsning af et overgangsmetalkompleks eller en organisk overgangsmetalforbindelse og derved udskiller det elementære overgangsmetal i yderst finfordelt form på overfladen af magnesiumhydrid- eller magnesiumpartiklerne.
- 15 Magnesium, der fremstilles i overensstemmelse med fremgangsmåden ifølge europæisk patentskrift nr. 0.003.564 og derpå dehydrogeneres termisk, egner sig i særlig grad som aktiv form af magnesium i forbindelse med den foreliggende fremgangsmåde.
- 20 Der er her tale om en homogenkatalytisk fremgangsmåde, ved hvilken 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 eller et magnesiumhydrid samt eventuelt i nærværelse af en polycyklisk
- 25 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.
- Til en sådan aktiv form for magnesium hører endvidere magnesium,
- 30 der opnås ved hjælp af dehydrogenering af de ifølge den homogenkatalytiske fremgangsmåde fremstillede og med overgangsmetaller doterede magnesiumhydrider. En dotering af magnesiumhydriderne med overgangsmetaller sker ved, at man eventuelt i nærværelse af hydrogen bringer magnesiumhydrid eller
- 35 metallisk magnesium i finfordelt form i kontakt med en opløsning af en overgangsmetalkompleks eller en organisk over-

gangsmetalforbindelse, og doteringen fører til magnesiumhydrid-magnesium-hydrogenoplageringssystemer, der udviser en i forhold til det ifølge europæisk patentskrift nr. 0 003 564 fremstillede aktive magnesiumhydrid forbedret kinetik ved hydrogeneringen eller dehydrogeneringen (ansøgerens patent-ansøgning af samme dato som den foreliggende ansøgning).

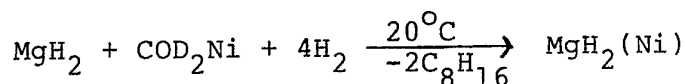
Som overgangsmetaller anvendes derved grundstofferne fra det periodiske systems IV. til VIII. sidegruppe, især Ti, V, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd og/eller Pt. Foretrukne overgangsmetalkomplekser eller organiske overgangsmetalforbindelser er bis(cyklooctadien-1,5)nikkel (COD_2Ni), bis(η^3 -allyl)nikkel, tetracarbonylnikkel, bis(acetylacetonato)nikkel, bis(ethylato)nikkel eller phosphannikkelkomplekser samt bis(η^3 -allyl)palladium, palladium-phosphankomplekser, tris(η^3 -allyl)jern, ferrocen eller jerncarbonylforbindelser.

Til doteringen, ved hvilken elementært overgangsmetal dannes og i yderst fin fordeling udskilles på overfladerne af magnesiumhydrid- eller magnesiumpartiklerne, skal eksempelvis anføres følgende fremgangsmådevarianter:

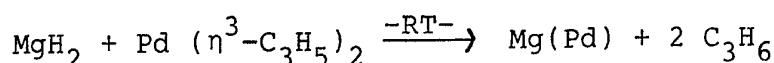
a) dotering ved hjælp af termisk dekomponering af det opløste overgangsmetalkompleks:



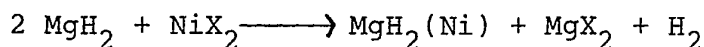
b) dotering ved hjælp af hydrogenering af overgangsmetalkomplekset:



c) dotering ved hjælp af umiddelbar omsætning af magnesiumhydridet med den organiske overgangsmetalforbindelse:



d) dotering ved reduktion af overgangsmetalkomplekset med magnesiumhydrid:



5

X = kompleksdannende ligand, f.eks. (acetylacetonat) $\ominus$:

10

Også yderligere i det nævnte patentskrift eller patentansøgning beskrevne ved hjælp af dotering eller dehydrogenering opnåede magnesiumformer kan anvendes som aktive former for magnesiumet i forbindelse med den foreliggende fremgangsmåde. Fælles træk ved sådanne aktive former for magnesium er deres høje reaktionsdygtighed over for hydrogen, dvs. at de allerede under relativt milde reaktionsbetingelser (H_2 -tryk 1 - 3 bar, temperatur 150 - 200°C) reagerer med hydrogen under dannelse af magnesiumhydriderne.

15

20

Den foreliggende fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen består i, at et sådant "aktivt magnesium" bringes i kontakt med hydrogenholdige gasser, der foruden hydrogen kan indeholde methan og homologe, nitrogen og ædelgasser, hvorved hydrogen selektivt absorberes i form af magnesiumhydrid og nedkoncentreres til få procent. Ved hjælp af dehydrogenering af det således dannede magnesiumhydrid opnår man rent hydrogen, hvorved der påny fremkommer "aktivt magnesium", så at processen til påfyldning af hydrogen kan gentages. På denne måde er en ettrinsfraskillelse og en praktisk taget fuldstændig fraskillelse af hydrogen fra gasser mulig, hvilke gassers resterende del er indifferent over for "aktivt magnesium" og magnesiumhydrid.

25

30

35

De afgørende fordele ved den foreliggende fremgangsmåde er for det første, at hydrogeneringen af det "aktive magnesium" også er mulig ved lave hydrogenpartialtryk, dvs. i tilfælde af hydrogenfattige gasblandinger, med acceptabel hastighed, og for det andet, at hydrogeneringens kinetik selv ikke eller kun uvæsentligt påvirkes af de i hydrogen sædvanligvis tilstedeværende forureninger CO , CO_2 , O_2 , NH_3 , H_2O og H_2S . Disse forureninger af hydrogen bliver under hydrogeneringen af

"aktivt magnesium" eller af magnesiumhydrider enten irreversibelt absorberet eller omdannet til produkter, der efter hydrogeneringen forbliver i restgassen. Således bliver spor af H_2O og O_2 irreversibelt absorberet i hydrogen eller hydrogenblandinger under hydrogeneringen, medens CO omdannes til methan, som efter hydrogeneringen forbliver i restgassen (eksempel 3 og 4). Ved dehydrogeneringen af de derved dannede magnesiumhydrider opnår man i hvert tilfælde rent hydrogen. På denne måde er ifølge den foreliggende fremgangsmåde også rensning af hydrogen for ringe mængder af såvel de "indifferente" (CH_4 og homologe, N_2 og ædelgasser) som de "reaktive" gasser (CO , CO_2 , O_2 , H_2O , NH_3 , H_2S) mulig, idet rensningen i tilfælde af de sidstnævnte er forbundet med en langsom aftagelse af hydrogenkapaciteten af det "aktive magnesium".

Yderligere fordele ved den foreliggende fremgangsmåde er den høje hydrogenkapacitet af det "aktive magnesium" (6 - 7,5 vægt% H_2) samt den relativt lave magnesiumpris i sammenligning med intermetalliske forbindelser ($FeTi$, $LaNi_5$ osv.).

Fremgangsmåden kan i følgende tilfælde anvendes med særlige fordele:

1. Fraskillelse af hydrogen fra hydrogenfattige gasblandinger, der foruden hydrogen indeholder methan og homologe, nitrogen og ædelgasser samt eventuelt ringe mængder af CO , CO_2 , O_2 , H_2O , NH_3 og H_2S .

2. Rensning af hydrogen for ringe mængder af såvel de "indifferente" (CH_4 og homologe, N_2 og ædelgasser) som de "reaktive" gasser (CO , CO_2 , O_2 , H_2O , NH_3 og H_2S).

Reaktionsbetingelserne ved fyldningen af det "aktive magnesium" med hydrogen eller ved tømningen af magnesiumhydriderne for hydrogen kan varieres inden for brede grænser. Som foretrukne reaktionsbetingelser ved fyldningen gælder 150 - 400°C ved hydrogenpartialtryk på 0,1 - 100 bar, og ved tømningen gælder 250 - 450°C svarende til hydrogenligevægtstryk på 0,37 - 40 bar.

Opfindelsen belyses nærmere i de følgende eksempler.

5 Til forsøgene anvendtes teknisk hydrogen (99,9%, rest: O₂ maks. 10 ppm, N₂ maks. 1.000 ppm, H₂O maks. 100 ppm). Dette blev i en trykbeholder blandet med CH₄ eller CO i det ønskede forhold. Ved gennemførelsen af hydrogenerings-dehydrogeneringscyklerne blev friske H₂/CH₄- eller H₂/CO-gasmængder udtaget af trykbeholderen.

10 Eksempel 1.

15 15,0 kg (617 mol) magnesiumpulver (50 mesh) i 75 l absolut THF blev hydrogeneret til magnesiumhydrid i en omrørerbeholder i overensstemmelse med den i europæisk patentskrift nr.

20 0 003 564 beskrevne fremgangsmåde i nærværelse af titankatalysatoren (Mg : TiCl₄ : anthracen = 100 : 1 : 1) ved 60 - 73°C og et H₂-tryk på 2 bar. Til dotering med nikkel blev der til suspensionen af magnesiumhydridet i THF, efter at hydrogenatmosfæren i beholderen var blevet udskiftet med en argonatmosfære, tilsat 1,4 kg (5 mol) fast bis(1,5-cykloocta=

25 dien)nikkel (COD₂Ni), og omrørerbeholderens indhold blev omrørt i 4 timer ved 100°C. Det med nikkel doterede magnesiumhydrid blev derpå filtreret fra, vasket med THF og pentan samt tørret i vakuum (0,2 - 0,4 mbar) ved 50°C. Til frigørelse

30 for resten af den organiske materiale blev det således opnåede produkt underkastet en dehydrogenerings-hydrogeneringscyklus (dehydrogenering: 230 - 370°C/10 - 0,4 bar; hydrogenering: 335 - 350°C/5 - 10 bar). Herved 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%.

35 En 15,2 g prøve af dette hydrid blev i en 300 ml ædelstålsautoklav dehydrogeneret til "aktivt" magnesium ved 372°C og normalt tryk. I autoklaven blev der derpå ved 227°C (autokalvtemperatur) indpresset en CH₄/H₂-blanding med 14,2 volumen% H₂ (resten CH₄) indtil et tryk på 10 bar, hvorved der noteredes en kortvarig stigning af prøvens temperatur til 231°C. Efter 1 time og 10 minutter blev autoklaven ved 227°C

afspændt til normalt tryk, og den udblæste gas blev analyseret. Ifølge MS-analysen indeholdt denne nu kun 1,9 volumen% H_2 (resten CH_4), hvilket ligger nær ved det beregnede ligevægtstryk af hydrogen over magnesiumhydrid ved $227^{\circ}C$ (beregnet 1,5 volumen% H_2). Forløbet af hydrogeneringen af det "aktive magnesium" med CH_4/H_2 -blandingen og udtømningen af den uomsatte gasblanding blev gentaget endnu 36 gange ved uændret temperatur, hvorved tryk og hydrogeneringstider blev varieret. Til åbning og lukning af ventilerne betjente man sig af et til autoklaven tilsluttet fuldautomatisk elektronisk styreapparat. Dataene vedrørende forsøget fremgår af den følgende tabel 1.

Tabel 1.

	Ordenstal for hydro- generingen	Tryk (bar)	Hydrogenerings- tid (h)	Mol% H_2 i restgassen
15				
20	2	10	2,4	2,6
	3	"	0,33	4,1
	4	"	12	2,4
	5	15	1,6	1,9
	6	"	0,33	2,6
25	7	"	4	1,4
	8	"	12	1,2
	9	"	1,5	2,1
	10	"	1,5	2,3
	11.	"	1,5	2,2
30	12 - 21	"	1,5	_a)
	22	"	1,5	9,8
	23 - 36	"	1,5	_a)
	37	"	1,5	12,5

35 a) ikke målt.

Autoklaven blev derpå afkølet til $30^{\circ}C$ og evakueret til 0,1 mbar. Ved langsom opvarmning af autoklaven indtil $363^{\circ}C$ udvikledes ved normalt tryk i løbet af 1 time 9,32 l gas ($20^{\circ}C/1$ bar). Ved begyndelsen og mod slutningen af gasudviklingen

blev en gasprøve analyseret massespektrometrisk. Prøverne indeholdt 100% hydrogen. Ud fra den dannede hydrogenmængde kan der for forsøget beregnes en udnyttelse af det "aktive" magnesiums lagringskapacitet på ca. 66%. 14,3 g af det "aktive" magnesium blev tilbagevundet.

5

Eksempel 2.

Forsøget blev gennemført ved 196°C og et tryk på 15 bar med med CH₄/H₂-blandingen (14,3 volumen% H₂), hvilket forsøg i
 10 øvrigt er analogt med forsøget i eksempel 1. Der blev benyttet 14,3 g af det i eksempel 1 beskrevne med 0,89% Ni-doteret magnesiumhydrid. Hydrogeneringstiderne androg 2 timer. Hydrogeneringsforløbet blev gentaget 23 gange. Hydrogenindholdet i den uomsatte gas efter de enkelte hydrogeneringsforløb an-
 15 gaves i den følgende tabel 2.

Tabel 2.

20	Ordenstal for hydrogeneringsforløbet	Mol% H ₂ * i restgas
	1	0,7
	2	0,6
	11	1,4
25	13	2,7
	23	12,6

* Ved 196°C og et tryk på 15 bar for CH₄/H₂-blandingen be-
 30 regnes en ligevægtskoncentration af H₂ over MgH₂ på 0,3 mol%.

Ved tømning af akkumulatoren ved 362°C fremkom 8,46 liter gas (20°C/1 bar), som ifølge MS-analyse for 100,0%'s vedkommende bestod af hydrogen (CH₄: 0,1%). Udnyttelsen af lagringskapaciteten ved dette forsøg androg ca. 60%. Grundstofsammensæt-
 35 ningen af det tilbagevundne "aktive" magnesium: C 1,04, H 1,38, Mg 94,42, Ti 1,52, Cl 0,71 og Ni 0,69%.

Eksempel 3.

17,6 g af som i eksempel 1 beskrevet fremstillede og med 0,89% Ni doteret magnesiumhydrid blev i en 300 ml ædelstålautoklav ved 338°C og normalt tryk dehydrogeneret til "aktivt magnesium" (H₂-afgivelse 11,7 liter, 20°C). I autoklaven blev derpå ved 338°C indpresset hydrogen med 1 mol% CO (MS-analyse) indtil et tryk på 10 bar, og autoklaven blev holdt konstant ved dette tryk ved hjælp af en reduktionsventil. Autoklaven blev ved denne proces tilført hydrogen fra en under tryk stående forrådsbeholder. Under hydrogeneringen steg prøvens temperatur kortvarigt til 373°C, forblev ved 366°C i ca. 70 minutter og faldt derpå til 338°C. I løbet af denne tid målt en hydrogenoptagelse på 12,5 liter (20°C, 1 bar). Autoklaven blev kølet til 38°C og afspændt, hvorved der opnåedes 1,35 liter gas (20°C, 1 bar). En MS-analyse af denne gas viste: H₂ 89,3, CH₄ 8,1 mol% (resten argon og luft). Mængden af det dannede methan svarer praktisk taget kvantitativt til den i den optagede H₂-mængde (12,5 liter) tilstedeværende CO-mængde. Efter evakuering til 0,2 mbar blev autoklaven på ny opvarmet til 338°C, og ved uændret autoklavtemperatur blev magnesiumhydrid i ca. 79 minutter dehydrogeneret ved normalt tryk. Derved dannedes 13,3 liter gas (20°C, 1 bar), som ifølge MS-analyse bestod af rent hydrogen.

Forløbet af hydrogeneringen af det "aktive magnesium" med hydrogen indeholdende 1 mol% CO ved 10 bar og dehydrogeneringen af det dannede magnesiumhydrid ved normalt tryk og konstant holdt autoklavtemperatur på 338°C blev gentaget yderligere 27 gange, hvorved man til åbning og lukning af ventilerne betjente sig af et til autoklaven tilsluttet fuldautomatisk styreapparat. De nominelle hydrogenerings- eller dehydrogeneringstider androg herved henholdsvis 3 og 2 timer, og de effektive hydrogenerings- og dehydrogeneringstider androg henholdsvis ca. 1,5 og 1 time. Under hydrogeneringen steg prøvens temperatur til 370 - 373°C, og under dehydrogenering køledes prøven til ca. 300°C. Efter den 7., 13., 25 og 27 dehydrogenering androg de afgivne gasmængder henholdsvis

11,3, 10,5, 8,8 og 8,5 liter (20°C , 1 bar). MS-analysen af gassen, der opnåedes ved den 27. dehydrogenering, viste rent hydrogen. Efter den 2. hydrogenering bestod restgassen i autoklaven (1,35 liter ved 20°C , 1 bar) af 91,6 mol% H_2 og 6,7 mol% CH_4 , og efter den 27. hydrogenering bestod den af 93,2 mol% H_2 og 5,7 mol% CH_4 .

Afsætter man den ved dehydrogeneringen afgivne H_2 -mængde mod cyklustallet, så opnår man en lige linie, der er vist i fig. 1. Efter 27 cykler er akkumulatorens kapacitet sunket til ca. 70% af den oprindelige værdi. Formindskelsen af akkumulatorens kapacitet fremkommer ved, at det i hydrogenet iblandede carbonmonooxid omdannes til methan, hvorved carbonmonooxidets oxygen bliver bundet af det "aktive magnesium", sandsynligvis som MgO . Bemærkelsesværdigt er den kendsgerning, at som følge af 1% carbonmonooxid - og følgelig en stadig formindskelse af akkumulatorkapaciteten - iagttages efter 27 cykler en knap nok mærkbar forringelse af kinetikken ved dehydrogeneringen-hydrogeneringen.

Grundstofsammensætningen i det tilbagevundne "aktive magnesium": C 0,0, H 0,34, Mg 93,10, Ti 1,55, Cl 2,86 og Ni 0,89%.

Eksempel 4.

218,8 g (9,0 mol) magnesiumpulver i 1,1 liter THF blev ifølge den i europæisk patentskrift nr. 0 003 564 beskrevne metode under anvendelse af titankatalysatoren (molforhold Mg: anthracen: TiCl_4 = 100:1:1) ved 60°C over 5 bar hydrogeneret til magnesiumhydrid, hvorpå produktet blev filtreret fra, vasket med THF og pentan og i højvakuum tørret indtil konstant vægt. Man opnåede 250 g magnesiumhydrid med sammensætningen C 4,70, H 7,36, Mg 83,68, Ti 0,46 og Cl 2,05%.

En 16,0 g prøve af det således fremstillede magnesiumhydrid blev i en 300 ml ædelstålautoklav under vakuum (0,2 mbar) dehydrogeneret til "aktivt magnesium", idet temperaturen i autoklaven langsomt (ca. $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) blev forøget til 373°C .

Gasudviklingen satte ind ved ca. 270°C. Indtil afsluttet gasudvikling udvikledes 12,8 liter gas (20°C/1 bar), som foruden hydrogen indeholdt små mængder n-buten (2 - 3%) og THF (0,5%) (MS-analyse). I autoklaven indpressedes derpå ved 338°C hydrogen med 2,3 mol% CO (MS-analyse) indtil et tryk på 10 bar, og autoklaven blev ved hjælp af en reduktionsventil holdt konstant ved dette tryk. Autoklaven blev ved denne proces eftertilført hydrogen fra en under tryk stående forrådsbeholder. Under hydrogeneringen steg prøvens temperatur kortvarigt til 366°C, faldt i løbet af 1,5 time til 355°C og derpå til 338°C. Den over MgH_2 i autoklaven tilstedeværende restgas (11,2 liter, 20°C/1 bar) viste følgende sammensætning (MS-analyse): H_2 82,9, CH_4 15,8 mol% (resten N_2). Autoklaven blev afkølet til 30 - 40°C, evakueret til 0,2 mbar, og magnesiumhydrid blev derpå dehydrogeneret ved 338°C og normalt tryk, hvorved der dannedes 11,2 liter hydrogen (20°C/1 bar). Hydrogeneringen af det "aktive magnesium" med hydrogen indeholdende 2,3 mol% CO ved et tryk på 10 bar og påfølgende dehydrogenering af det dannede magnesiumhydrid mod normalt tryk blev ved uændret autoklavtemperatur (338°C) gentaget endnu 25 gange, hvorved man til gennemførelsen af hydrogeneringsdehydrogeneringscyklerne ligesom i de forudgående eksempler benyttede det fuldautomatiske styreapparat.

Den nominelle hydrogenerings- eller dehydrogeneringstid ved disse cykler androg henholdsvis 3 og 2 timer. De effektive hydrogenerings- eller dehydrogeneringstider for prøven lå ved henholdsvis 1,3 og 2 timer. Ved hydrogeneringen steg prøvens temperatur til ca. 370°C, og ved dehydrogeneringen faldt den til ca. 325°C. Ved den 8., 12. og 26. dehydrogenering måles hydrogenafgivelser på henholdsvis 5,9, 4,9 og 2,4 liter (20°C/1 bar). MS-analysen af den efter den 2. hydrogenering i autoklaven tilstedeværende restgas (1,35 liter, 20°C/1 bar), viste 85,8 mol% H_2 og 12,9 mol% CH_4 . Grundstofanalyse af det tilbagevundne "aktive magnesium" (16,8 g) viste: C 2,72, H 1,53, Mg 77,82, Ti 1,10 og Cl 1,13%.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen fra
5 hydrogenholdige gasblandinger ved hydrogenering af magnesium
og efterfølgende termisk dehydrogenering af de dannede magne-
siumhydrider, k e n d e t e g n e t ved, at man selektivt ab-
sorberer hydrogen fra sådanne gasblandinger, som indeholder
10 metan og/eller højere homologer deraf, nitrogen og ædelgasser
samt ringe mængder af CO, CO₂, O₂, NH₃ og/eller H₂S samt even-
tuelt O₂ og og/eller H₂O, ved kontakt med magnesium i en aktiv
form og ved hjælp af termisk spaltning af de dannede magnesi-
umhydrider genvinder hydrogen i ren form og magnesium i aktiv
15 form, idet der som aktiv form af magnesiummet anvendes magne-
siummetal, der kan opnås ved hjælp af termisk dehydrogenering
af magnesiumhydriderne, som fremstilles ved en fremgangsmåde,
ved hvilken man omsætter magnesium med hydrogen i nærværelse
af en katalysator bestående af et halogenid af et metal fra IV.
20 til VIII. sidegruppe i det periodiske system samt en organisk
magnesiumforbindelse eller et magnesiumhydrid og eventuelt
i nærværelse af en polycyklisk aromatisk forbindelse eller en
tertiær amin samt eventuelt i nærværelse af et magnesiumhalo-
genid MgX₂ med X = Cl, Br, J.
- 25 2. Fremgangsmåde til fraskillelse og rensning af hydrogen fra
hydrogenholdige gasblandinger ved hydrogenering af magnesium
og efterfølgende termisk dehydrogenering af de dannede magne-
siumhydrider, k e n d e t e g n e t ved, at man selektivt ab-
sorberer hydrogen fra sådanne gasblandinger, som indeholder
30 metan og/eller højere homologer deraf, nitrogen og ædelgas
samt ringe mængder af CO, CO₂, NH₃ og/eller H₂S samt eventuelt
O₂ og/eller H₂O, ved hjælp af kontakt med magnesium i an aktiv
form og ved hjælp af termisk spaltning af de dannede magnesi-
umhydrider genvinder hydrogen i ren form og magnesium i aktiv
35 form, idet der som aktiv form af magnesiummet anvendes magne-
siummetal, der opnås ved termisk dehydrogenering af med over-
gangsmetaller doteret magnesiumhydrid, idet doteringen sker

ved en fremgangsmåde, ved hvilken man bringer magnesiumhydrid eller metallisk magnesium i finfordelt form, eventuelt i nærværelse af hydrogen, i kontakt med en opløsning af et overgangsmetalkompleks eller en organisk overgangsmetalforbindelse og derved udskiller det elementære overgangsmetal i yderst finfordelt form på overfladen af magnesiumhydrid- eller magnesiumpartiklerne.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at kontakten af det aktive magnesium med hydrogen fortrinsvis foretages ved temperaturer fra 160 til 400°C og ved hydrogenpartialtryk fra 0,1 til 100 bar, og at den termiske spaltning fortrinsvis foretages ved 250 til 450°C svarende til hydrogenligevægtstryk fra 0,37 til 40 bar.

15

20

25

30

35

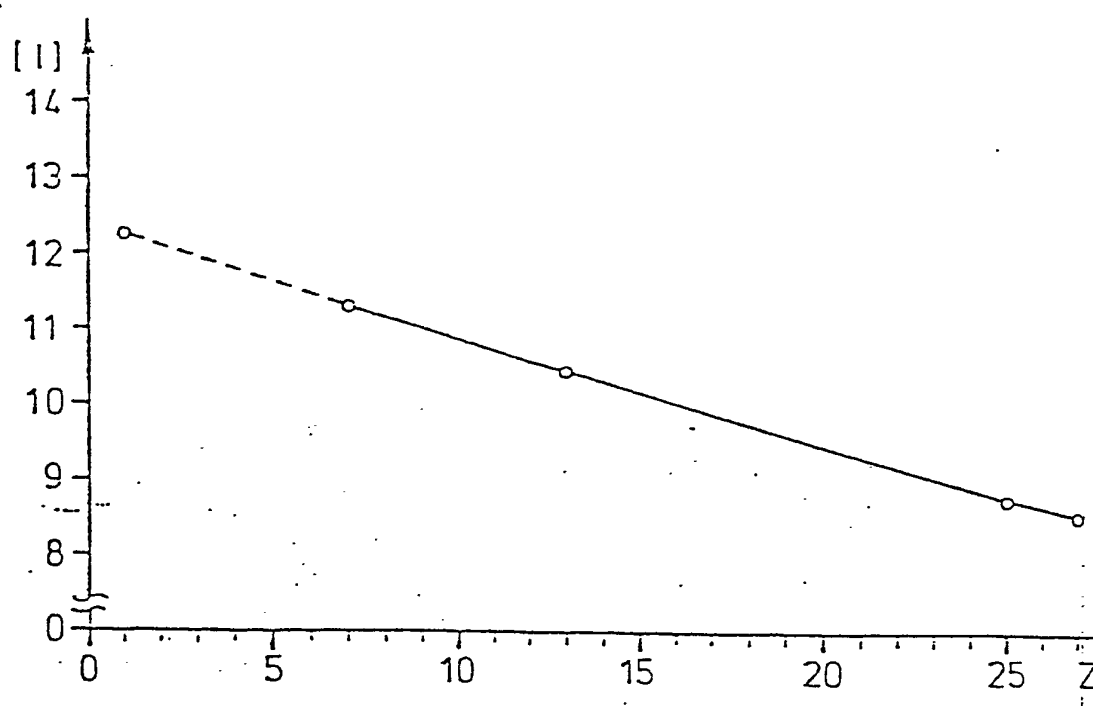


Fig. 1