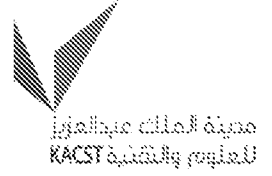


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



المملكة العربية السعودية  
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ٢٩/٥/١٤٢٥هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ٣٠/١٢/١٤٣٦هـ، يقرر منح:

ريسيرش تريانجل انستيتيوت

RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE

براءة اختراع رقم ٦٤٧٤

بتاريخ ٠١/٠٩/١٤٤٠هـ الموافق ٠٦/٠٥/٢٠١٩ م

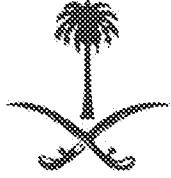
عن الاختراع المسمى/ أكاسيد حديد فلزية مختلطة واستخداماتها

Mixed metal iron oxides and uses thereof

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. صقر بن ناصر الفطيمني



[11] رقم البراءة: ٦٤٧٤  
[45] تاريخ المنح: ١٤٤٠/٠٩/٠١ هـ  
الموافق: ٢٠١٩/٠٥/٠٦ م

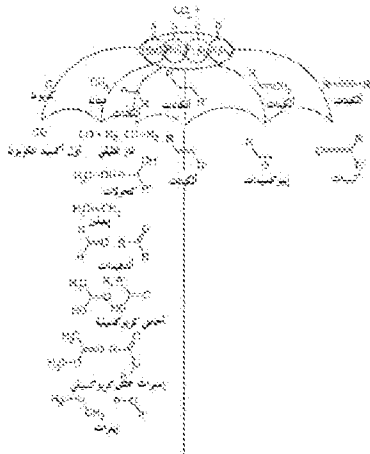
[19] المملكة العربية السعودية SA  
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

## [12] براءة اختراع

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2014/049007	[72] اسم المخترع: جيان بينج شين، مارتني لایل، براين تورك، باول دي موبلي، جاسون اس نورمان، لاورا دوجلاس، جوناثان بي بيتيرز
[87] رقم النشر الدولي: WO/2015/020862	[73] مالك البراءة: ريسيرش ترايانجل انستيتيوت
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٢/١٢ م	عنوانه: ٣٠٤٠ كورنوالس رود ريسيرش ترايانجل بارك، نورث كارولينا ٢٧٧٠٩، الولايات المتحدة الامريكية
[30] بيانات الأسبقية:	جنسيته: امريكية
٦١/٨٦.٦٣٧ US	[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار
[51] التصنيف الدولي (IPC <sup>8</sup> ): B01J 23/74, B01J 23/76	[21] رقم الطلب: ٥١٦٣٧٠٥١١
[56] المراجع:	[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠٤/٢١ هـ
- GALVITA, VLADIMIR V. ET AL., "CeO <sub>2</sub> -modified Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> for CO <sub>2</sub> utilization via chemical looping", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, (2013), vol. 52, no. 25, pages 8416 - 8426, XP055313212.	الموافق: ٢٠١٦/٠١/٣١ م
- SUNG-CHUL LEE ET AL.:" Promotion of hydrocarbon selectivity in	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٧/٣١ م
٢٠١٣/٠٧/٣١ م	
٢٠١٣/٠٦/١٣ م	
٢٠١٣/١٥/٤٦٦ US	
اسم الفاحص: منى بنت محمد داغستاني	

الحفزية لاستخلاص الأوكسجين oxygen extraction من ثاني أكسيد الكربون والأكسدة الانتقائية selective oxidation للهيدروكربونات إلى مركبات هيدروكربونية مؤكسجة oxygenated hydrocarbon.

عدد عناصر الحماية (٦)، عدد الأشكال (٢٥)



الشكل (٢٥)

[54] اسم الاختراع: أكاسيد حديد فلزية مختلطة واستخداماتها

Mixed metal iron oxides and uses thereof

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي ضمن المجال التقني الخاص بالمحفزات والتقنيات الصناعية لتقليل انبعاثات غاز الصوبة الزجاجية (GHG) green house gas، وبالخصوص انبعاثات ثاني أكسيد الكربون Carbon Dioxide(CO<sub>2</sub>). ويتعلق الاختراع بتركيبات لمحفز، واستعمالات هذه التركيبات لتحويل ثاني أكسيد الكربون والكربون إلى أول أكسيد الكربون carbon monoxide، وكذلك استعمالات التركيبات لتحويل الهيدروكربونات إلى هيدروكربونات مؤكسجة oxygenated hydrocarbons. وفيما يتعلق بالمكونات الرئيسية، فهي عبارة عن تركيبات جديدة من محفز حديد مخلط من فلز انتقائي transition metal (II/III) واستعمالات هذه التركيبات

## أكاسيد حديد فلزية مختلطة واستخداماتها

### Mixed metal iron oxides and uses thereof

#### الوصف الكامل

#### خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بصفة عامة باكتشاف محفزات مختلطة جديدة من حديد وفلز انتقالي (II/III) extraction of mixed transition metal iron (II/III) catalysts لاستخلاص الأكسجين oxygen من ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) Carbon Dioxide وتفاعل انتقائي selective reaction مع مركبات عضوية organic. 5

إن استخدام CO<sub>2</sub> كخام تغذية كيميائي أو عامل مؤكسد من الاستراتيجيات المحبذة لخفض انبعاثات الغازات الدفيئة على وجه الخصوص إن أدت التكنولوجيات التي يتم تطويرها حالياً لإزالة CO<sub>2</sub> من غازات العادم من محطة قدرة تعمل من خلال اشتعال الوقود الحفري إلى خامات تغذية وافرة عالية النقاء من ثاني أكسيد الكربون. إن أمكن استخدام تيارات غاز CO<sub>2</sub> كمواضع متفاعلة في العمليات التي ينتج عنها مزيد من المنتجات التي تمد بالطاقة، مثل أنواع الوقود أو المركبات الوسيطة ذات القيمة المضافة، فعندئذ يمكن استخلاص الكربون الأساسي في الوقود الحفري للاستخدام في تطبيق آخر. توجد مسارات توضيحية لتحويل ثاني أكسيد الكربون إلى منتجات يمكن استخدامها في صناعة الطاقة للوقود أو من خلال الصناعات الكيميائية لخامات التغذية الكيميائية. تتضمن هذه المنتجات معالجة الفحم بالغاز لتكوين أول أكسيد الكربون Carbon Monoxide (CO) من ثاني أكسيد الكربون والكربون (C) ، معالجة ثاني أكسيد الكربون بالميثان methanation لتكوين الميثان methane من ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين hydrogen ، وتكرير ثاني أكسيد الكربون لتكوين أول أكسيد الكربون والهيدروجين من ثاني أكسيد الكربون والميثان. انظر، على سبيل المثال Kolb and Kolb, 1983, J Chem Ed 60(1) 57-59 "Organic Chemicals from Carbon Dioxide". أبلغ آخرون عن دراسة CO<sub>2</sub> ككاشف للتخليق العضوي. راجع Colmenares, 2010, Current Organic Synthesis 7(6) 533-542 "Novel Trends in the Utilization of CO<sub>2</sub> as a Reagent and Mild 15 20

"Oxidant in the C-C Coupling Reactions". احتمالية ترقية ثاني أكسيد الكربون عبر العمليات الصناعية تمت دراستها على مدار المئة عام السابقة.

على وجه الخصوص، تكشف البراءة الأمريكية رقم ٤،١٨٥،٠٨٣، Walker، عن عملية تستخدم تفاعل Boudouard لإنتاج الكربون المجزئ إلى ذرات دقيقة. تكشف البراءة الأمريكية رقم ٤،٤٩٦،٣٧٠، Billings، والبراءة الأمريكية رقم ٤،٣٨٢،٩١٥، Sadhukhan و Billings، عن عملية معالجة الفحم بغاز أكسيد الزنك zinc oxide.

تكشف البراءة الأمريكية رقم ٧،٢٥٩،٢٨٦، Jothimurugesan et al. عن محفزات من أكسيد الحديد لتفاعلات هدرجة أول أكسيد الكربون carbon monoxide hydrogenation مثل تفاعل Fischer-Tropsch.

10 يتم بموجبه إدراج محتويات البراءات المذكورة أعلاه بالمجمل.

ومن أجل هذه الاستخدامات تم الإبلاغ عن مواد معينة أساسها الحديد iron نتيجة للتفاعلية العالية للحديد المختزل للأكسدة oxidation.

على سبيل المثال، يكشف Tada et al. عن سبائك من عناصر مجموعة Fe-فلز صمامي-Pt (بما في ذلك Ru) المنشطة من خلال حمض هيدروفلوريك hydrofluoric acid (HF) لتحويل CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> إلى الميثان methane (معالجة CO<sub>2</sub> بالميثان).

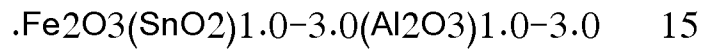
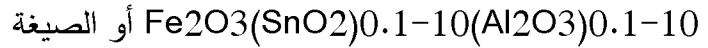
Tada, et al., AMORPHOUS FE-VALVE METAL-PT GROUP METAL ALLOY CATALYSTS FOR METHANATION OF CO<sub>2</sub>. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 1994, 182, 1133-1136.

مؤخرًا، أبلغ Coker et al. عن أكسيد حديد iron oxide محمول على الزركونيا zirconia أو الزركونيا المثبتة بـ yttria (YSZ) لإنتاج الهيدروجين hydrogen بالطاقة الشمسية من الماء أو CO من CO<sub>2</sub>. Coker et al. J. Mat. Chem 2012 22 6726-6732.

## الوصف العام للاختراع

5 في نماذج غير حصرية محددة، يوفر الاختراع الحالي محفز مختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) لتحفيز أكسدة الكربون oxidation of carbon أو مركب عضوي organic بـ CO<sub>2</sub>. في أحد النماذج، المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) هو الحديد (II/III) وفلز انتقالي مختار من مجموعة مكونة من فضة Silver (Ag) ، البزموت Bismuth (Bi)، كوبالت Cobalt (Co)، نحاس Copper (Cu)، ليثيوم Lithium (La) ، منجنيز Manganese (Mn) ، قصدير Tin (Sn)، الاسترونتيوم Strontium (Sr) ، الرثينيوم Ruthenium (Ru) ، و زنك Zinc (Zn). يمكن أن يشتمل المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) كذلك على دعامة support و/أو معزز عناصر قلوية alkali أو عنصر أرضي قلوي alkaline-earth element. يمكن أن تكون الدعامة عبارة عن أكسيد الالمونيوم Aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ثنائي أكسيد السيليكون Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) ، ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) ، ثاني أكسيد الزركونيوم Zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>) أو خليط مما سبق .

يمكن أن يكون للمحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الصيغة :



على نحو بديل، يمكن أن يكون للمحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الصيغة (RuO<sub>2</sub>)<sub>0.001-0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، أو (RuO<sub>2</sub>)<sub>0.005-0.05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

20 يوفر الاختراع أيضًا طريقة لتحويل CO<sub>2</sub> والكربون إلى أول أكسيد الكربون والتي تشتمل على ملامسة المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) مع تيار تغذية CO<sub>2</sub> ملائم في ظروف ملائمة. يمكن مفاعلة المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III)، وتيار تغذية CO<sub>2</sub> الملائم معًا في نفس الوقت في مفاعل مناسب مثل طبقة مماعة.

في تجسيد آخر، يوفر الاختراع طريقة لتحويل هيدروكربون hydrocarbon إلى هيدروكربون معالج بالأكسجين والتي تشتمل على ملامسة محفز مختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) مع

هيدروكربون وتيار تغذية CO<sub>2</sub> ملائم في ظروف ملائمة لتكوين هيدروكربون معالج بالأكسجين oxygenated hydrocarbon. في بعض النماذج يمكن دمج المحفز مع مواد متفاعلة تتم تغذيتها في نفس الوقت إلى نطاق تفاعل. في نماذج أخرى يمكن نقل المحفز نفسه بين نطاقات التفاعل التي تحتوي على تيارات تغذية متفاعلة منفصلة.

- 5 يمكن أن يكون الهيدروكربون عبارة عن ألكان alkane ، ألكين alkene ، ألكاين alkyne ، مركب عطري aromatic ، مركب حلقي cyclic ، مركب عطري متعدد polyaromatic أو مركب حلقي متعدد polycyclic. يمكن أن يكون الهيدروكربون المعالج بالأكسجين عبارة عن الكحول alcohol ، ألدهايد aldehyde ، أنهيدريد anhydride ، حمض كربوكسيلي carboxylic acid ، إستر ester ، إيثر ether ، إيبوكسيد epoxide ، أو كيتون ketone.
- 10 في أحد النماذج، الإيبوكسيد هو أكسيد إيثيلين ethylene oxide أو أكسيد بروبيلين propylene oxide.

- يوفر الاختراع أيضًا طريقة لنزع الهيدروجين التأكسدي oxidative dehydrogenation (ODH) لهيدروكربون أول تشتمل على ملامسة محفز مختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) مع الهيدروكربون الأول وتيار تغذية CO<sub>2</sub> ملائم في ظروف ملائمة لتكوين هيدروكربون ثاني منزوع الهيدروجين dehydrogenated. يمكن أن يكون الهيدروكربون الأول عبارة عن ألكان alkane ، ألكين alkene ، ألكاين alkyne ، مركب عطري aromatic ، مركب حلقي cyclic ، مركب عطري متعدد polyaromatic أو مركب حلقي متعدد polycyclic. لهذه الطريقة، يكون الهيدروكربون الأول عبارة عن ميثان ويكون الهيدروكربون الثاني عبارة عن إيثان ethane أو هيدروكربون له وزن جزيئي أعلى. لهذه الطريقة يمكن أن يكون الهيدروكربون الأول عبارة عن الميثان أو أي هيدروكربون مشبع آخر ويحتوي منتج الهيدروكربون الثاني على ذرات الكربون حيث توجد روابط كربون-هيدروجين أقل عند مقارنته بالهيدروكربون الأول.

- في الطرق أعلاه، يمكن أن يكون الألكان عبارة عن بيوتان butane ، إيثان ethane ، الميثان methane ، أو بروبان propane ؛ يمكن أن يكون الألكين عبارة عن إيثيلين ethylene أو بروبيلين propylene ؛ يمكن أن يكون المركب العطري عبارة عن إيثيل بنزين ethyl benzene أو يمكن أن يكون المركب الحلقي عبارة عن سيكلو هكسان cyclohexane.
- 25

## شرح مختصر للرسومات

- الشكل ١. إزالة الأكسجين من ثاني أكسيد الكربون من خلال محفز من حديد مختزل.
- الشكل ٢. مخطط الأكسدة والاختزال في تجارب التحليل الوزني الحراري وصيغة المحفز الاسمية.
- الشكل ٣. التغير في نسبة وزن المحفز المئوية أثناء التحليل الوزني الحراري (الجزء السفلي) ودرجة الحرارة المناظرة (الجزء العلوي) في الدورة ١. 5
- الشكل ٤. معدل تغير وزن المحفز في مقابل درجة الحرارة في الدورة ١. تدل الأعداد على ترتيب كل خطوة في الطريقة إلى يسار حدها الأقصى.
- الشكل ٥. يتم ترقيم المحفز  $(\text{SnO}_2)(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{Al}_2\text{O}_3$  باستخدام  $\text{C18O}_2$ .
- الشكل ٦. إشارات قياس الطيف الكتلي لأنواع ذات الصلة بمرور الوقت (إلى الأسفل)، ودرجة الحرارة المناظرة (إلى الأعلى). 10
- الشكل ٧. إشارات قياس الطيف الكتلي لأنواع ذات الصلة أثناء الخطوة ٤ (إلى الأسفل) ودرجة الحرارة المناظرة (إلى الأعلى).
- الشكل ٨: التغير في نسبة وزن المحفز المئوية أثناء التحليل الوزني الحراري (الجزء السفلي)، ودرجة الحرارة المناظرة (الجزء العلوي) في الدورة ٢.
- الشكل ٩: معدل تغير وزن المحفز في مقابل درجة الحرارة في الدورة ٢. تدل الأعداد على ترتيب كل خطوة في الطريقة إلى يسار حدها الأقصى. 15
- الشكل ١٠: الآلية المقترحة لاستخدام  $\text{CO}_2$  من خلال فلز عن طريق تحويله إلى  $\text{CO}$ .
- الشكل ١١: سمات درجة الحرارة،  $\text{CO}$ ، و  $\text{CO}_2$  كدالة للزمن - الخطوة ١
- الشكل ١٢: سمات  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  كدالة لدرجة الحرارة - الخطوة ١
- الشكل ١٣: سمات درجة الحرارة،  $\text{CO}$ ، و  $\text{CO}_2$  كدالة للزمن - الخطوة ٢ 20

- الشكل ١٤: سمات CO وCO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة- الخطوة ٢
- الشكل ١٥: سمات درجة الحرارة، CO، وCO<sub>2</sub> كدالة للزمن- الخطوة ٣
- الشكل ١٦: سمات CO وCO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة- الخطوة ٣
- الشكل ١٧: سمات درجة الحرارة، CO، وCO<sub>2</sub> كدالة للزمن- الخطوة ٤
- 5 الشكل ١٨: سمات CO وCO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة- الخطوة ٤
- الشكل ١٩. اختزال أكسيد الحديد الثلاثي Iron(III) oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(RuO) باستخدام CO عند ضغط يبلغ ٠,٢ جوي.
- الشكل ٢٠. أكسدة (RuO)<sub>0.1</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) باستخدام CO<sub>2</sub> عند ضغط يبلغ ١ جوي.
- الشكل ٢١. اختزال (RuO)<sub>0.1</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) باستخدام CH<sub>4</sub> عند ضغط يبلغ ١ جوي.
- 10 الشكل ٢٢. عند ٥٠٠ درجة مئوية (٦: ١ من CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>، ١٠٠ كيلو باسكال)، تم الكشف عن القليل من (CO) أو هيدروجين (H<sub>2</sub>) hydrogen. عندما تتم زيادة درجة الحرارة إلى ٦٠٠ درجة مئوية، يتم الكشف عن CO وH<sub>2</sub>. عندما يتم رفع الضغط إلى ٢٥٠٠ كيلو باسكال، يتم الكشف عن نحو ١٠ % بالحجم من CO وH<sub>2</sub>.
- 15 الشكل ٢٣. عند ١٠٠ كيلو باسكال (١: ١ CO<sub>2</sub>: الميثان Methane (CH<sub>4</sub>)) عند ٤٠٠ درجة مئوية يوجد القليل من منتجات غاز التخليق. عند ٥٠٠ درجة مئوية يتم الكشف عن ٢,٥ % بالحجم تقريباً من CO وعند ٦٠٠ درجة مئوية يوجد ٥ % بالحجم تقريباً من CO و ١ % بالحجم من H<sub>2</sub>.
- الشكل ٢٤. عند ١٠٠ كيلو باسكال (١: ١ CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub>) عند ٧٨٠ درجة مئوية يوجد ٣٠ % بالحجم تقريباً من CO و ١٠ % بالحجم من H<sub>2</sub>.
- 20 الشكل ٢٥. رسم تخطيطي يعرض أمثلة غير حصرية لتحفيز (١) CO<sub>2</sub> + C → ٢ CO و(٢) CO<sub>2</sub> المستخدم كعامل مؤكسد لإنتاج عدد كبير من المركبات الكيميائية العضوية المهمة في الصناعة.

## الوصف التفصيلي:

يوفر هذا الاختراع أكاسيد من فلزات مختلطة mixed-metal oxides محددة تم تطويرها بحيث يمكنها إزالة الأكسجين remove anoxigen من ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> وتستخدم الأكسجين لإنتاج منتجات عالية القيمة معالجة بالأكسجين أو منتجات مؤكسدة. في صورتها المختزلة، تم توضيح أن أكاسيد الفلزات المختلطة تزيل الأكسجين من رابطة كربون-أكسجين قوية في CO<sub>2</sub> (طاقة تفكيك الرابطة bond dissociation energy ~ ٨٠٣ كيلو جول/مول). يتم توضيح أن أكاسيد الفلزات المختلطة يسهل نقل الأكسجين المستخلص إلى ركائز substrates أخرى ويكون محفزًا في عمليتي نزع الأكسجين ونقل الأكسجين. يتم توضيح أن المحفز قادر على نقل الأكسجين المستخلص إلى عوامل مختزلة أساسها الكربون في العديد من حالات الأكسدة مثل الكربون (C(s))، على سبيل المثال فحم الكوك البترولي (pet coke)، أول أكسيد الكربون (CO)، وميثان (CH<sub>4</sub>). سوف يكون المحفز مفيدًا في استخدام CO<sub>2</sub> لإنتاج حامل الأكسجين C1 من فحم الكوك البترولي والمادة المتفحمة، لاستخدام CO<sub>2</sub> كمصدر للأكسجين لعمليات الأكسدة الانتقائية للهيدروكربون، عمليات نزع الهيدروجين dehydrogenations، والإقران التأكسدي oxidative coupling، ولرفع رتبة الهيدروكربونات منخفضة القيمة إلى منتجات أعلى قيمة أو منتجات أكثر فائدة.

تم تطوير العديد من المواد التي تقوم بتحفيز تفاعل Boudouard العكسي لإنتاج CO من CO<sub>2</sub> والكربون في نظام مفاعل يعمل عند ٨٠٠ درجة مئوية. أوضحنا بشكل قاطع أن المواد الحفزية تعمل من خلال استخلاص الأكسجين بمساعدة محفز من ثاني أكسيد الكربون في سطح المحفز المختزل. يتبع إزالة الأكسجين من CO<sub>2</sub> نقل الأكسجين إلى ذرة كربون مختلفة، وتتم معالجة الكربون في حالات الأكسدة بالاختزال مثل C(0)، C(-2)، أو C(-4)، كما هو موضح في الشكل ١.

تمت دراسة احتمالية رفع رتبة ثاني أكسيد الكربون عبر العمليات الصناعية على مدار المئة عام الماضية. تضمنت تطبيقات الطاقة المثيرة للاهتمام تاريخيًا إنتاج الميثانول من CO<sub>2</sub> من خلال تكرير الميثان (عملية Carnol)، إنتاج الميثان من خلال هدرجة CO<sub>2</sub> (تفاعل Sabatier)، وإنتاج أول أكسيد الكربون والهيدروجين من خلال تكرير CO<sub>2</sub> باستخدام الميثان. يمكن دمج ثاني

أكسيد الكربون مع الكربون وتحويله إلى أول أكسيد الكربون من خلال تفاعل Boudouard العكسي في تفاعل مفضل من الناحية الديناميكية الحرارية عند درجة حرارة مرتفعة (٩٠٠ درجة مئوية). في الماضي، اكتشف العديد من الباحثين محفزات لتفاعل Boudouard العكسي. من بين هؤلاء المخترعون، اكتشف البعض منهم أكسدة الحديد واختزاله على دعامات الكربون العنصري وإشباعه بالفحم. تم استخدام كربونات قلوية أيضًا لتحفيز معالجة الفحم بالغاز بمساعدة CO<sub>2</sub>. درس آخرون أنظمة ثنائية مكونة من حديد وعناصر قلوية وأنظمة بها أكسيد فلز مختلط مكونة من حديد أرضي قلوي وتم توضيح أنها تحفز تشكيل CO من ثاني أكسيد الكربون والمواد المتفحمة. بينما تم مؤخرًا اكتشاف أن أكاسيد فلزات أخرى مختلطة مع النيكل، السيريلا، والزركونيا تساعد على استخدام ثاني أكسيد الكربون من خلال تحويله بالتكرير إلى غاز تخليقي ومن خلال معالجته بالميثان، لم يتم الإبلاغ عن أكاسيد فلزات مختلطة تحتوي على فلزات من المجموعة ٨ وأكاسيد قابلة للاختزال من فلزات الكتلة p، على وجه الخصوص القصدير، لمعالجة الكربون بغاز CO<sub>2</sub>.

في أحد النماذج، يوفر هذا الاختراع :

SnO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> كمجموعة محفزات لنزع الأكسجين من CO<sub>2</sub> واستخدام الأكسجين من CO<sub>2</sub> مع مواد اختزال الكربون الأخرى لإنتاج مواد كيميائية وأنواع وقود ذات قيمة.

تم الكشف عن استخدام المحفزات SnFeOx لنزع الأكسجين من حوامل الأكسجين الكربونية من أبخرة التفكيك الحراري للكتلة الحيوية في طلب البراءة الأمريكية رقم PCT/US ٢٠١٣/٢٩٣٧٩، المدرج محتوياته بموجبه بالكامل.

يغطي كشف هذا الاختراع صور مختلفة رباعية الصيغة وحتى خماسية الصيغة في صيغة المحفز Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SnO<sub>2</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> للمساعدة في استخدام CO<sub>2</sub>. أكثر المواد المضافة ظهورًا هي معززات قلوية ومعززات فلزات أرضية قلوية والتي يمكن إضافتها من خلال العديد من صور الأملاح. تم اكتشاف العديد من الصور المختلفة، وصياغتها، واختبارها، وتوضيح أنها ذات فائدة أثناء هذه الدراسة.

يغطي كشف هذا الاختراع أيضًا نسب كبيرة من الحديد إلى القصدير إلى الألومنيوم في صيغة المحفز، وهي نسب يمكن الحصول عليها جميعًا. تم اكتشاف العديد من الاختلافات، وصياغتها، واختبارها، وتوضيح أنها ذات فائدة أثناء هذه الدراسة.

يغطي كشف هذا الاختراع أي صيغة تتضمن  $Fe_2O_3(SnO_2)Al_2O_3$  تم تكليسه في جميع 5 ظروف التخليص الممكنة. يمكن أن تكون المحفزات مفيدة لاستخدام  $CO_2$  في إنتاج  $CO$ ، معالجة الفحم بالغاز، وعمليات الأكسدة الانتقائية لعوامل اختزال الهيدروكربون، الإقران التأكسدي للميثان، نزع الهيدروجين التأكسدي من مركبات ألكان خفيفة لإنتاج الأوليفينات، معالجة الأوليفينات بالإيبوكسي لتحضير أكاسيد ألكين، تحضير الميثانول وتخليق إيثر داي ميثيل. يمكن استخدام الكواشف التي تم الكشف عنها هنا لإنتاج منتجات إضافية ذات قيمة تجارية بما في ذلك لكن لا تقتصر على، حمض أسيتيك  $acetic acid$ ، أنهيدريد أسيتيك  $acetic anhydride$ ، أسيتات 10 إيثيلين فنيل  $(EVA) ethylene vinyl acetate$ ، ستيرين  $styrene$ ، حمض تيريفثاليك  $terephthalic acid$ ، حمض فورميك  $formic acid$ ، n-بيوتنال  $n-butanal$ ، ٢-ميثيل بروبانال  $methylpropanal$ ، أحماض أكريليك  $acrylic acids$ ، أحماض نيو بنتيل  $neopentylacids$ ، حمض بروبانويك  $propanoic acid$ ، داي ميثيل فورماميد  $dimethyl formamide$ ، وهيدروكربونات Fischer-Tropsch. 15

يمكن استخدام هذه المواد الصناعية المهمة في تصنيع مجموعة متنوعة من البضائع النهائية، على سبيل المثال، EVA للمواد اللاصقة  $adhesives$ ، الأصماغ  $glues$ ، المواد البلاستيكية  $plastics$ ، والمطاط الرغوي  $foam rubber$ . تتضمن المنتجات الاستهلاكية التي أساسها EVA مواد لاصقة تنصهر بالحرارة، مواد صمغية، لفائف بلاستيكية، المطاط الرغوي، المواد الطافية، 20 صنابير الصيد، الأحذية، والمواد الفلطائية الضوئية  $photovoltaics$ .

١-٥. التركيبات

كما هو مستخدم هنا يعني المصطلح "المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III)"  $Fe^{+2}$  أو  $Fe^{+3}$  مختلط مع فلز ثاني والذي يمكن أن يكون (١) عنصر من كتلة d، مجموعات IUPAC من ٣-١٢؛ (٢) فلز "بعد انتقالي" ( $Po, Bi, Pb, Tl, Sn, In, Ga, Al$ )؛ أو عنصر من الكتلة

f مثل لانتانيد أو أسيتانيد، والذي يشار إليه أحيانًا باسم "فلز انتقالي داخلي"؛ أو توليفة من (١)، (٢) أو (٣). يتضمن المصطلح المحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الكواشف التي تم الكشف عنها هنا. يتضمن المصطلح صور مؤكسدة مختلفة من Fe بما في ذلك الأنواع التفاعلية الناتجة في الموقع مثل Fe0 أو Fe+1 في المحفز. المحفزات المختلطة من الحديد وفلز انتقالي (II/III) هي مواد أيونية؛ أي، أنها مواد لا تحمل خصائص فلزية بعد الآن على العكس من السبائك الفلزية metal alloys.

يوفر الاختراع تركيبات لمحفزات مختلطة من أكسيد الحديد وفلز انتقالي (II/III). مخطط غير حصري للبعض فقط من استخدامات المحفزات الموضحة في الشكل ٢٥. يمكن وصف التركيبات وفقًا للصيغة ABCD، حيث يشير كل حرف أبجدي إلى مجموعة من الأكاسيد الفلزية أو الأكاسيد الفلزية المختلطة التي يتم منها اختيار واحد واستخدامه مع عنصر من مجموعة أخرى. يمكن استخدام عدد يصل إلى مجموعتين، مثل AC، BC، أو DC. يمكن استخدام ثلاث مجموعات أيضًا، مثل ACD، ABC، أو BCD. يمكن استخدام جميع المجموعات الأربع، مثل ABCD. تتضمن المجموعة C الحديد فقط.

يمكن أن يكون الفلز الانتقالي المختلط عبارة عن مكون من المجموعة A، على سبيل المثال SnO2. يشترك مكون المجموعة A في نقل الأكسجين واستخلاصه بمساعدة CO2. يمكن أن يكون مكون المجموعة A أيضًا عبارة عن: BaCoO3، Bi2O3، CaOZrO2، CeO2، Gd2O3، Gd2Zr2O7، GdTi2O7، La1-ySryCoOx، La1-ySryGa1-zMgzOx، La2O3، LaAlO3، LaGaO3، MgOZrO2، Nd2Zr2O7، NdGa1-yMgyOx، NdGaO3، SmTi2O7، SrCoO3، Y2O3ZrO2، YTi2O7، أو ZrO2.

بدلاً من ذلك، يمكن أن يكون الفلز الانتقالي المختلط عبارة عن مكون من المجموعة B، ويمثله RuO2 وأكاسيد فلزية. يشترك مكون المجموعة B في استخلاص الأكسجين بمساعدة CO2 والأكسدة الجزئية/ الانتقائية للهيدروكربون. يمكن أن يكون مكون المجموعة B أيضًا عبارة عن: AgO2، CO2O3، CuO، La1-ySryOx، La1-ySryCoOx، Mn2O3، Mn2O7، MnO، Mn3O4، MoO3، Re2O7، أو V2O5.

يكون مكون المجموعة C ممثلاً بالصيغة  $Fe_2O_3$ . يشترك مكون المجموعة C في نقل الأكسجين واستخلاصه بمساعدة  $CO_2$ . يكون مكون المجموعة D دعامة للمحفزات المختلطة من الحديد وفلز انتقالي والممثلة بالصيغة  $Al_2O_3$ . يمكن أن يتعرف واحد من أصحاب المهارة العادية في الفن على دعامات إضافية. يمكن أن تكون مكونات المجموعة D عبارة عن  $Al_2O_3$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Na_2Al_2O_4$ ،  $MgOZrO_2$ ،  $MgAl_2O_4$ ،  $K_2Al_2O_4$ ،  $CaOZrO_2$ ،  $CaAl_2O_4$ ،  $SiO_2$  5  
 $SiO_2$ ،  $TiO_2$ ،  $Y_2O_3ZrO_2$ ، أو  $ZrO_2$ . يمكن أيضاً استخدام أوساط نقل حرارة غير محفزة أخرى، مثل الألومينا alumina، السليكا silica، الأولفين olivine، والرمل sands.

علاوة على ذلك، يمكن أن تتضمن المحفزات أيضاً معزز يعمل على خفض دالة تشغيل أو يكبت التليد و/ أو التكوين. يمكن أن تكون المكونات المعززة عبارة عن مركب له الصيغة  $A_2O$ ؛  $A_2CO_3$  (حيث  $A=Na, K, Cs$ )؛  $BO$ ؛  $BCO_3$ ؛  $B(OH)_2$  (حيث  $B=Mg$ )، 10  
 $(Sr, Ca)$ ؛ أو خليط من المركبات A و B.

في أحد النماذج، يمكن أن يكون للمحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الصيغة  $Fe_2O_3(SnO_2)_{0.1-10}(Al_2O_3)_{0.1-10}$ .

في نماذج بديلة، يمكن أن يكون للمحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الصيغة  $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.0-2.0}(Al_2O_3)_{0.5-5.0}$ ،  $Fe_2O_3(SnO_2)_{0.2-5.0}(Al_2O_3)_{0.2-5.0}$  15  
 $5.0$ ،  $Fe_2O_3(SnO_2)_{0.5-5.0}(Al_2O_3)_{1.0-3.0}$ ،  $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.0-3.0}$ ،  
 $3.0(Al_2O_3)_{1.0-3.0}$ ،  $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.0-2.5}(Al_2O_3)_{1.0-2.5}$ ، أو  
 $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.2-2.2}(Al_2O_3)_{1.2-2.2}$ .

يمكن أن يكون للمحفز المختلط من حديد وفلز انتقالي (II/III) الصيغة  $(RuO_2)_{0.001-0.2}Fe_2O_3$  20

بدلاً من ذلك، يمكن أن يكون للمحفز الصيغة  $(RuO_2)_{0.002-0.1}Fe_2O_3$ ،  
 $(RuO_2)_{0.005-0.05}Fe_2O_3$ ،  $(RuO_2)_{0.008-0.02}Fe_2O_3$ ،  $(RuO_2)_{0.01-0.02}Fe_2O_3$

يوضح الجدول ١ المركبات التي تم تحضيرها ودرجات حرارة تفاعلها.

درجة حرارة الأوكسدة (CO <sub>2</sub> )	قدرة الاختزال (CO) % (بالوزن)	مدى درجة حرارة الاختزال (CO) (درجة مئوية)	مدى درجة حرارة الاختزال (H <sub>2</sub> ) (درجة مئوية)	أكسيد الفلز
٥٠٠-٢٠٠	٤	٤٩٠-٤٠٠	٥٥٠-٢٥٠	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SrOCoO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
٤٥٠-٢٥٠	١١,٧	٤٥٠-٣٠٠	٤٥٠-٤٠٠	Mn O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
٤٥٠-٣٥٠	٦,٧	٥٥٠-١٥٠ ٨٠٠-٧٠٠	٣٧٠-٣٠٠	(K)0.1((Mg)0.1((Cu O)0.38 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )0.29(Al <sub>2</sub> O 3)0.33))
--	٨,٨	٤٠٠-١٠٠	٢٣٠-١٥٠	(CuO)0.38(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 0.29 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )0.33
٤٥٠-٣٥٠	١٩,٩	٤٢٥-٢٥٠	٢٦٥-٢٢٥ ٧٧٥-٣٥٠	(Ru O <sub>2</sub> )0.024 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
٤٥٠-٣٥٠	١٩,٣	٤٢٥-٢٢٥	٢٧٠-٢٢٥ ٨٥٠-٤٠٠	(Ru O <sub>2</sub> ).049Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
٤٥٠-٣٦٠	٢١,٢	٤٠٠-٢٣٠	٢٩٠-٢٣٠	(Ru O <sub>2</sub> ).012Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

			٩٠٠-٤٠٠	
٤٥٠-٣٥٠	١٦,٣	٤٢٥-٢٢٥	٢٤٥-٢٢٥ -٤٠٠	RuO0.024Fe2O3
٨٠٠-٦٠٠	١٦,٨	٤٠٠-٢٢٥ ٨٠٠-٤٧٥		(Fe2O3)0.56(Sn O2)0.78Al2O3
٨٠٠-٦٥٠	١٦,٨	٤٠٠-٢٢٥ ٨٠٠-٤٧٥	٦٥٠-٥٩٠	(K).001(Mg).0025( Fe2O3)0.56(Sn O2)0.78Al2O3
٧٧٥-٤٠٠	١٢	٨٠٠-٥٢٥	٧٢٥-٥٥٠	(K)0.15(Mg)0.1275 ((Fe2O3)0.56 (Sn O2)0.78Al2O3)0.7 225
٧٠٠-٦٥٠	١٥	٤٥٠-٢٥٠	٦٧٥-٦٠٠	(Mn O2)0.2(Zn O2)0.8Fe2O3

درجات حرارة الاختزال هي مدى درجات الحرارة التي عندها يمكن اختزال المواد بمساعدة غاز الهيدروجين أو غاز أول أكسيد الكربون لتكوين محفزات مختزلة تفاعلية. قدرة الاختزال هي النسبة المئوية للكتلة التي يتم خفضها من خلال إزالة الأوكسجين من المحفز. درجة حرارة الأوكسدة هي مدى درجة الحرارة حيث تتم إعادة أكسدة المادة المختزلة بمساعدة ثاني أكسيد الكربون.

5 يمكن إجراء التفاعل الحفزي في مجموعة متنوعة من أنواع المفاعلات المختلفة. على نحو مفضل، المفاعل هو مفاعل من النوع المستخدم للمائع، مثل طبقة ممامعة أو مفاعل نقل. في أحد النماذج، يمكن استخدام مفاعل رافع. يمكن تقديم CO2 والكربون و/ أو مواد بدء عضوية إلى المفاعل عند

معدل محدد - على سبيل المثال، معدل يكون من خلاله زمن البقاء أقل من الزمن المحدد، مثل نحو ٥ ثواني أو أقل.

على نحو مفضل، يكون المفاعل المستخدم قادرًا على تهيئة الظروف الضرورية لتشكيل منتج تفاعل معين. على وجه الخصوص، من المفيد استخدام مفاعل مهياً حسب أزمته البقاء القصيرة نسبياً للمواد المتفاعلة والمحفز في المفاعل، كما لوحظ أعلاه.

5

من الاعتبارات الأخرى التي يجب مراعاتها هي درجة حرارة التفاعل. في نماذج معينة، يمكن مفاعلة CO<sub>2</sub> والكربون و/ أو مواد بدء عضوية في وجود المحفز عند درجة حرارة تتراوح من نحو ٢٠٠ درجة مئوية إلى نحو ٩٠٠ درجة مئوية، نحو ٣٠٠ درجة مئوية إلى نحو ٧٠٠ درجة مئوية، نحو ٣٥٠ درجة مئوية إلى نحو ٦٠٠ درجة مئوية، نحو ٤٠٠ درجة مئوية إلى نحو ٥٠٠ درجة مئوية أو درجة حرارة تساوي نحو ٥٥٠ درجة مئوية أو أقل. في نماذج أخرى، يمكن مفاعلة CO<sub>2</sub> والكربون و/ أو مواد بدء عضوية عند ضغط يصل إلى نحو ٢,٥ ميغا باسكال أو نحو ٨,٠ ميغا باسكال. في بعض النماذج، يمكن إجراء التفاعل عند ضغط يتراوح من ضغط المحيط إلى قرب ضغط المحيط.

10

يمكن أن تشمل العملية وفقاً للكشف على فصل المنتجات إلى اثنين أو أكثر من الأجزاء المختلفة. يمكن أن يشمل ذلك على نقل تيار يشمل على منتج (منتجات) إلى وسيلة فصل. في بعض النماذج، يمكن فصل التيار إلى بخار وجزء غاز وجزء مواد صلبة، والذي يشمل على منتجات تفاعل صلبة والمحفز. يمكن أن تشمل الطريقة الابتكارية أيضاً على إعادة إنتاج وإعادة تدوير المحفز إلى عملية تفكيك حراري. في بعض النماذج، يمكن أن يتضمن ذلك أيضاً نقل المحفز من وسيلة الفصل عبر نطاق اختزال قبل إعادة إدخاله إلى المفاعل.

15

ما لم يحدد غير ذلك، يكون لجميع المصطلحات الفنية والعملية المستخدمة هنا نفس المعنى المفهوم عامة من خلال واحد من أصحاب المهارة العادية في الفن والذي اطلع على هذا الاختراع. تستخدم الأدوات "a" و "an" هنا للإشارة إلى واحد أو أكثر (أي، إلى واحد على الأقل) من العناصر (العنصر) النحوية للأداة. على سبيل المثال، يعني "عنصر" واحد أو أكثر من العناصر.

20

على مدار المواصفة سوف تفهم كلمة "الذي يشتمل على"، أو صورها المتغيرة مثل "يشتمل على" أو "المشتمل على"، على أنها تتضمن عنصر مذكور، رقم صحيح أو خطوة، أو مجموعة من العناصر، الأرقام الصحيحة أو الخطوات، لكن ليس استبعاد أي عنصر، رقم صحيح، أو خطوة أخرى، أو مجموعة من العناصر، الأرقام الصحيحة أو الخطوات. الاختراع الحالي يمكن على نحو ملائم أن "يشتمل على"، "يتكون من"، أو "يتكون بشكل أساسي من"، الخطوات، العناصر، و/ أو الكواشف الموصوفة في عناصر الحماية.

يلاحظ كذلك أنه يمكن صياغة عناصر الحماية لاستبعاد أي عنصر اختياري. وهكذا، يقصد بهذا البيان أن يكون أساس متقدم لاستخدام هذه المصطلحات الحصرية مثل "وحده"، "فقط" وما شابه فيما يتعلق بذكر أجزاء عنصر الحماية، أو استخدام حصر "سالب".

10 حيث يتم توفير مدى من القيم، من المفهوم أنه يتم الكشف أيضًا عن كل قيمة متداخلة بين الحدود العليا والدنيا لهذا المدى على وجه الخصوص وذلك إلى عُشر الحد الأدنى ما لم يحدد السياق بوضوح عكس ذلك. يتم تضمين كل مدى أصغر يقع بين أي قيمة مذكورة أو قيمة متداخلة في المدى المذكور وأي قيمة أخرى مذكورة أو متداخلة في هذا المدى المذكور في الاختراع. يمكن تضمين الحدود العليا والدنيا لهذه المدى الأصغر على حدة أو استبعادها من المدى، ويكون كل مدى حيث يتم أيضًا إما تضمين الحدود أو لا يتم تضمينها أو يتم تضمين كلا الحدين في المدى الأصغر في الاختراع، عرضة لأي مدى مستبعد على وجه الخصوص في المدى المذكور. حيث يتضمن المدى المذكور واحد أو كلا الحدين، تم تضمين المدى التي تستبعد أي من الحدود أو كلا هذه الحدود المتضمنة أيضًا في الاختراع.

20 توضح الأمثلة التالية الاختراع كذلك وليس المقصود منها حصر مجال الاختراع. على وجه التحديد، يجدر فهم أن هذا الاختراع لا يقتصر على نماذج معينة موصوفة، وهكذا بالطبع يمكن أن تتنوع.

من المفهوم أيضًا أن المصطلحات المستخدمة هنا هي بغرض وصف نماذج معينة فقط، ولا تعد حصرية، حيث أن مجال الاختراع الحالي سوف يقتصر فقط على عناصر الحماية اللاحقة.

٦-١. أكاسيد الحديد والقصدير المختلطة للمساعدة في استخدام ثاني أكسيد الكربون

- ٥ إن استخدام CO<sub>2</sub> كخام تغذية كيميائي أو عامل مؤكسد من الاستراتيجيات المحبذة لخفض انبعاثات الغازات الدفيئة على وجه الخصوص إن أدت التكنولوجيات التي يتم تطويرها حالياً لإزالة CO<sub>2</sub> من غازات العادم من محطة قدرة تعمل من خلال اشتعال الوقود الحفري إلى خامات تغذية وافرة عالية النقاء من ثاني أكسيد الكربون. ١٠ إن أمكن استخدام تيارات غاز CO<sub>2</sub> كمواقد متفاعلة في العمليات التي ينتج عنها مزيد من المنتجات التي تمد بالطاقة، مثل أنواع الوقود أو المركبات الوسيطة ذات القيمة المضافة، فعندئذ يمكن استخلاص الكربون الأساسي في الوقود الحفري للاستخدام في تطبيق آخر. ٢، ٣ تمت دراسة احتمالية رفع رتبة ثاني أكسيد الكربون عبر العمليات الصناعية على مدار المائة عام السابقة. ٤ تضمنت تطبيقات الطاقة المثيرة للاهتمام تاريخياً إنتاج الميثان من خلال هدرجة CO<sub>2</sub> (تفاعل Sabatier)، إنتاج أول أكسيد الكربون والهيدروجين من خلال تكرير CO<sub>2</sub> باستخدام الميثان (تكرير الميثان في الحالة الجافة)، إنتاج الميثانول من CO<sub>2</sub> من خلال تكرير الميثان (عملية Carnol)، ومعالجة المواد المتفحمة بالغاز باستخدام CO<sub>2</sub> لتكوين CO (تفاعل Boudouard العكسي). ٥-٨ [HYPERLINK \l "\\_ENREF\\_2" \o ٨-٥](#) "Steinberg, December 1995 #18" 15
- ٢٠ في تفاعل Boudouard العكسي، يصبح التحويل مفضلاً من الناحية الديناميكية الحرارية بدءاً عند ٧٠٠~ درجة مئوية لكن يقل معدل التحويل عند أقل من ٩٠٠~ درجة مئوية. في الماضي اكتشف العديد من الباحثين محفزات لتفاعل Boudouard العكسي وتمت مراجعة هذه الاكتشافات من خلال عدة مؤلفين. ٤، ٩-٢١ يهدف التحفيز إلى زيادة معدل التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة. من بين هؤلاء الباحثين، اكتشف البعض منهم أكسدة واختزال الحديد على دعائم من كربون عنصرى وإشباعه بالفحم باستخدام تقنيات مثل التحليل الوزني الحراري، ١٣ تفاعلات CO<sub>2</sub> النبضية، والامتزاز مبرمج درجة الحرارة. ١٣، ١٥، ٢٢، ٢٣ وجد أيضاً أن الكربونات القلوية تحفز معالجة الفحم بالغاز بمساعدة CO<sub>2</sub> ودرس بعض الباحثين أنظمة ثنائية مكونة من حديد وعناصر قلوية وأنظمة بها أكسيد فلز مختلط مكونة من حديد أرضي قلوي وتم توضيح أنها تحفز تشكيل CO من ثاني أكسيد الكربون والمواد المتفحمة. ٢٤-٣٠ مؤخرًا تم اكتشاف أن أكاسيد فلزية مختلطة

مع النيكل، سيريا، والزركونيا تساعد على استخدام ثاني أكسيد الكربون من خلال تكريره إلى غاز تخليقي ومن خلال معالجته بالميثان. ٣١-٣٣ حسب ما نما إلى علمنا، لم يتم ذكر استخدام الأكاسيد الفلزية المختلطة المحتوية على فلزات من المجموعة ٨ وأكاسيد يمكن اختزالها من فلزات الكتلة p، على وجه الخصوص القصدير، في عملية معالجة الكربون بالغاز بمساعدة CO<sub>2</sub>. على الرغم من ذلك، وحتى الآن، لم يبذل الكثير من الجهد لتوضيح بشكل جازم تسبب الأكسجين المستخلص من CO<sub>2</sub> بمساعدة المواد المحفزة في نقل الأكسجين المستخلص إلى مصدر كربون خارجي بدلاً من إدراج الأكسجين في بنية المحفز. قمنا بتطوير أكاسيد فلزية مختلطة من القصدير والحديد والتي تحفز تفاعل Boudouard العكسي لإنتاج CO من خامات التغذية الكربونية مثل فحم الكوك البترولي والمادة المتفحمة من الكتلة الحيوية. في هذا الكشف حددنا سمات إزالة الأكسجين من CO<sub>2</sub> بمساعدة محفز مختزل من القصدير والحديد ووضحنا أن الأكسجين يأتي من ثاني أكسيد الكربون ويتم نقله إلى مصادر أخرى للكربون كما هو موضح في الشكل ١. تمت دراسة التفاعل باستخدام كل من C<sub>18</sub>O<sub>2</sub> مرقم إشعاعياً، التحليل الوزني الحراري، وقياس طيف الكتلة. توضح النتائج أنه يمكن فك روابط عالية الثبات من الكربون - الأكسجين في CO<sub>2</sub> من خلال النقل المتعاقب للأكسجين إلى ذرة كربون تعرضت لأكسدة أقل. سوف يقدر واحد من أصحاب المهارة العادية في الفن على تعديل صيغة المحفزات التي تم الكشف عنها هنا لتكوين صيغ تقوم باستخلاص الأكسجين من CO<sub>2</sub> عند درجات حرارة منخفضة ومحفزات يمكنها على نحو انتقائي أو جزئي أن تؤكسد عوامل مختزلة أخرى أساسها الكربون مما يؤدي إلى الحصول على منتجات أعلى قيمة. علاوة على ذلك، استخدام CO<sub>2</sub> لتغذية المحفزات بالأكسجين في عمليات الأكسدة الجزئية التي تستخدم حالياً. يمكن أن تخفض وحدات فصل الأكسجين التكاليف المالية للعمليات بينما توفر أسواق إضافية لترويج ثاني أكسيد الكربون المحتجز في تطبيقات غير تطبيقات استخلاص النفط المحسنة التقليدية.

تتكون الأكاسيد الفلزية المختلطة المحتوية على القصدير من أطوار أكسيد وقصدير معروف أنها تتسم بحركية مستحثة بدرجة الحرارة للأكسجين. ٣٤، ٣٥ عند النظر إلى صياغة المحفز SnO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وظروف التفاعل المعينة، فمن المعقول التساؤل حول أنواع المواقع المحتوية على الأكسجين التي تشترك في اختزال ثاني أكسيد الكربون والنظر إلى مدى أوجه

التعاون المقدمة عند نقل الأكسجين. يتمثل أحد الآراء البسيطة في اعتبار الأكسجين الموجود في المحفز المرتبط بـ  $\text{SnO}_2$  مختلفًا عن الأكسجين المرتبط بـ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وبالمثل عن الأكسجين المرتبط بـ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . الصيغة الافتراضية للمحفز الذي تتم دراسته هنا هي  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{SnO}_2)1.41(\text{Al}_2\text{O}_3)1.82$  ويتم توضيحها في الأشكال ١ و ٢ جنبًا إلى جنب مع الآلية المقترحة التي تصف على نطاق واسع مسار نقل الأكسجين. يمكن اختبار هذه الفرضية الميكانيكية من خلال التحليل الوزني الحراري (TGA) Thermogravimetric analysis. على سبيل المثال، فقد الوزن الملاحظ عند فقد الأكسجين loss of oxygen حصريًا من  $\text{SnO}_2$  (يلاحظ نظريًا انخفاضًا يبلغ ٨,١% بالنسبة لكافة الأكسجين الموجود في المحفز). الحد النظري إلى فقد الوزن نتيجة للفقد التام للأكسجين هو ٣٢,٤%. يمكن أن يناظر متوسط فقد الوزن فقد الأكسجين من توليفة من  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (١٦,٧%)، أو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  فقط (٨,٦%)، أو حتى من خلال الاختزال غير التام لـ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  لتحويله إلى  $\text{FeO}$  (٥,٧%).

حيث أن عمليات التحليل الوزني الحراري الموضحة في الشكل ٣ توضح إجمالي فقد الوزن على أنه يبلغ ٢١,٦% تقريبًا فقط، فمن غير الممكن أن يتوفر مجمل الأكسجين الموجود في المواد لإجراء الاختزال. بالمثل، حيث أن يلاحظ مجمل فقد وزن يساوي ٢١,٦% بدءًا من الجو المحيط، فمن غير المحتمل أن ينشأ الأكسجين حصريًا من  $\text{SnO}_2$  أو حصريًا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بعد معرفة نتيجة تحليل العناصر (المعلومات التكميلية، القسم ٦-٣. أدناه). يوضح الشكل ٣ أن مجمل فقد الوزن الملاحظ من الجو المحيط يساوي ٢١,٦% تقريبًا. يفقد ٧,٤% تقريبًا من الوزن الأولي عند تسخين العينة إلى ٨٠٠ درجة مئوية في النيتروجين (رمادي غامق، حامل inert). افتراضياً، يناظر ذلك فقد الأنواع المتمتزة والممتصة على السطح مثل الماء الإضافي، الأكسجين، أو ثاني أكسيد الكربون. يتم وصف مزيد من التغيرات في الوزن نسبة إلى وزن العينة بعد الامتزاز الأولي كما تقترح الخطوط الأفقية الأربعة الموجودة على القطاع الجانبي للوزن.

بعد المنحدر الحراري الحامل، انخفض وزن العينة كذلك عند تسخين المادة مرة أخرى إلى ٨٠٠ درجة مئوية في وجود ١٠% من  $\text{CO}$  (توازن  $\text{N}_2$ ، أبيض). بلغ فقد الوزن نتيجة للاختزال بمساعدة  $\text{CO}$  ١٥,٤% تقريبًا. ينتج عن الأكسدة التالية بمساعدة  $\text{CO}_2$  في زيادة وزن تبلغ نحو ٩٩,١% عن فقد الوزن السابق (رمادي فاتح). بعد المعالجة بـ  $\text{CO}_2$  فقد نحو ٠,٥% من الوزن الأولي من

5 خلال الانحدار إلى ٨٠٠ درجة مئوية في النيتروجين. عند معالجة المحفز مرة أخرى بـ CO في خطوة اختزال ثانية، لوحظ فقد بسيط في الوزن (~١٣,٣%) مقارنة بخطوة الاختزال الأولى. يتوافق ذلك مع التحول غير قابل للعكس من Fe2O3 مختلط التكافؤ إلى Fe3O4 أقل تكافؤ، وهو تحول بنسبة تبلغ ٣,٤% بالوزن تقريبًا نتيجة لفقد الأكسجين. يتوافق ذلك أيضًا مع فرضية أنه يتم فقد بعض المحفز خلال عملية إلغاء التنشيط، إما قابل للعكس أو غير قابل للعكس. تتمثل واحدة من طرق إلغاء تنشيط المحفز القابلة للعكس في تفاعل Boudouard التقدمي، حيث يتم ترسيب ذرة كربون مكافئة نتيجة لعدم تناسب اثنين من مكافئات CO. تؤدي خطوة أكسدة بعدية إلى زيادة في الوزن تساوي في الحجم لفقد الوزن الملاحظ أثناء عملية الاختزال السابقة. تلاحظ عندئذ زيادة خفيفة بالوزن عند إخضاع المحفز المؤكسد إلى مزيد من الأكسدة بينما يتم تسخينه إلى ٨٠٠ درجة مئوية في الهواء، مما يعيد العينة تقريبًا إلى نفس الوزن الملاحظ بعد الامتزاز الأولي. بعد الأكسدة 10 بالهواء، يوضح الاختزال باستخدام CO فقد في الوزن يبلغ ١٤,٠%.

في تجربة تالية (المعلومات التكميلية، القسم ٦-٣ أدناه)، تم اختزال المحفز مرة أخرى باستخدام CO بعد دورتين ثم تمت أكسدته بالهواء. وتم توضيح العودة إلى الوزن الملاحظ قبل جميع خطوات الاختزال وعند نهاية كل خطوة أكسدة. توضح هذه المقارنة أن المحفز يمكن أن يحصل 15 على الأكسجين من CO2، والذي هو عامل مؤكسد ضعيف نسبيًا، بنفس فاعلية الحصول عليه من O2، وهو عامل مؤكسد قوي نسبيًا.

بالمجمل، يحتمل أن تكون التغيرات الملاحظة بالوزن في عمليات التحليل الوزني الحراري في غياب عامل اختزال نتيجة لامتزاز المواد الممتزة الإضافية (H2O، CO2، ويحتل O2) من سطح المحفز. في وجود عامل اختزال، يتم اختزال كل من مواقع SnO2 و Fe2O3 عند تسخينها 20 إلى ٨٠٠ درجة مئوية، لكن لا يبدو أنه تم اختزال مواقع Al2O3. يتفق فقد الوزن الملاحظ (١٥,٥%) جيدًا مع كمية الأكسجين المحسوب أنها مرتبطة بـ SnO2 و Fe2O3 (١٦,٧%).

يجب ملاحظة أنه لا يمكن استخدام التحليل الوزني الحراري بشكل حاسم لاستبعاد تغيرات الوزن العرضية الناتجة من توليفات من الفقد الجزئي للأكسجين من مواقع SnO2، Fe2O3، و Al2O3. على الرغم من ذلك، يوضح الشكل ٤ مخططات تغيرات الوزن الملاحظة بغاز تطهير له درجة الحرارة تقع في مدى درجة حرارة يتراوح من صفر-٨٠٠ درجة مئوية. يتم ترقيم كل تغير 25

- بسيط في الوزن لوجهة معينة. تشير المخططات المشتقة إلى أنه يحتمل أن تكون التغيرات في الوزن نتيجة لثلاث أحداث وتتضمن نوعين من المواقع الحفزية النشطة. يتفق التغير الملاحظ في الوزن أثناء منحدر درجة الحرارة الأولي في ذروات النيتروجين (أسود) بشكل منفصل عند ١٠٠ درجة مئوية مع الفرضية القائلة بأن الفقد الأولي في الوزن يتضمن فقد المواد الممتزة الإضافية.
- 5 عندما تتم أكسدة المحفز المختزل من خلال المعالجة بـ CO<sub>2</sub> (الأثار المتقطعة)، تتم ملاحظة حدوث حدثين منفصلين، يحدث الأول عند ٦٥٠ درجة مئوية تقريبًا ويحدث الثاني عند ٧٢٠ درجة مئوية تقريبًا. يمكن إعادة توزيع النموذج الحيوي للتغير في الوزن في ظروف مؤكسدة في كل من خطوات معالجة CO<sub>2</sub>. تتوافق هذه الملاحظات مع استخلاص الأكسجين من CO<sub>2</sub> الموجود عند اثنين من المواقع المختلفة، أحدها نشط عند درجة حرارة منخفضة قليلاً عن الآخر. في خطوات الاختزال، يلاحظ توزيع النموذج الحيوي أيضًا. يلاحظ التغير بالوزن في درجة حرارة منخفضة عند ٤٠٠ درجة مئوية تقريبًا ويكون طفيفًا مقارنة بالتغير الملاحظ بالوزن في درجة حرارة مرتفعة عند ٧٠٠ درجة مئوية. يلاحظ تغير طفيف ثالث بالوزن أيضًا عند أعلى من ٧٠٠ درجة مئوية لكنه غير ظاهر كالذروة الأولية. يلاحظ أيضًا أنه في دورة الاختزال الأولية، تلاحظ التغيرات بالوزن عند درجات حرارة منخفضة قليلاً مقارنة بالدورتين التاليتين. يمكن أن يشير ذلك إلى حدوث التحول غير قابل للعكس على موقع نشط أثناء عملية الاختزال الأولى. يمكن أن يتوافق ذلك مع مرحلة 15 تحول Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> إلى Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، وذلك من خلال اختزال الأكسيد المختلط Fe (II)/ Fe (III) المتوقع أن يكون أسهل من اختزال Fe(III)/Fe(II) الذي تم إخضاعه لمزيد من الاختزال. أخيرًا، تتم معالجة العينة بالهواء (- -) بعد أكسدة المحفز بـ CO<sub>2</sub>، ويوجد القليل من التغير الملحوظ في الوزن أثناء هذا الحدث.
- 20 أُجريت تجارب تحليل طيف الكتلة (MS) Mass spectroscopy باستخدام C18O<sub>2</sub> مرقم إشعاعيًا. تكشف الدراسة عن تفاصيل حول كل من مصير الأكسجين المستخلص من CO<sub>2</sub> كما قدرة المحفز على نقل الأكسجين المرتبط بالأكسيد والفلز إلى مصادر الكربون الخارجية. يتم توفير تفاصيل التجربة في قسم المعلومات التكميلية (القسم ٦-٣). باختصار، تم تحليل الغاز الصاعد من نطاق تحفيز ثابت الطبقة من خلال MS. تم استخدام C18O<sub>2</sub> مرقم إشعاعيًا، لتتبع 25 الأكسجين على مدار التفاعل ويوضح الاتصال الجزيئي الأصلي والاتصال الجزيئي للمنتجات. في

وجود المحفز الذي يستخلص الأكسجين من ثاني أكسيد الكربون، سوف تتم إزالة الأكسجين الثقيل (18O) وسوف يتم إنتاج C18O كمنتج أولي. توقعنا ملاحظة ذلك من خلال MS عند معالجة المحفز المختزل باستخدام C18O2. تم تخمين أن ذلك سوف يرقم المحفز المختزل بـ 18O وأنه يمكن عندئذٍ اختزال المحفز المرقم مرة أخرى باستخدام CO مع إنتاج C16O18O المتوقع كما هو موضح في الشكل ٥.

5

تم توضيح النتائج التجريبية أدناه في الشكل ٦ مع ملاحظة ارتباط إشارات الكتلة (الدنيا) بدرجة حرارة المفاعل (الجزء العلوي) وغاز التطهير (بالتظليل). المقاطع الأكثر صلة هي مقطع الأكسدة الأول (رمادي فاتح)، حيث تتم إزالة الأكسجين من C18O2، وقسم الاختزال الأخير (أبيض)، حيث يزيل CO الأكسجين من المحفز. يوضح الشكل ٦ أن الاختزال الأولي باستخدام CO (المقطع الأبيض الأول) يسبب زيادة في الكتلة ٤٤ عند ٨٠٠ درجة مئوية تقريبًا وهو ما يناظر إنتاج CO2 باستخدام الأكسجين غير المرقم المأخوذ من المحفز. في الحالة المختزلة، يقوم المحفز بإزالة الأكسجين من C18O2 عند ٦٥٠ درجة مئوية تقريبًا كما هو موضح. يتحقق الانخفاض في حدة إشارة C18O2 من خلال الزيادات المناظرة في C18O، لكن أيضًا بشكل غير متوقع من خلال الزيادة في CO18O، مما يشير إلى ثلاث من السيناريوهات المحتملة.

10

15

الأول، إقتران الأكسجين المرقم بـ CO مرتبط السطح من الخطوة السابقة. الثاني، إقتران الأكسجين غير المرقم من سطح المحفز بـ C18O قبل انفصاله عن سطح المحفز. الثالث، ترسيب الكربون على سطح المحفز أثناء خطوة الاختزال السابقة وإقترانه بأكسجين غير مرقم وأكسجين مرقم. تتطلب السيناريوهات الثلاثة إزالة 18O من C18O2 وتوضح قدرة المادة على استخدام الأكسجين المأخوذ من ثاني أكسيد الكربون.

20

في خطوة رابعة، تمت معالجة المحفز المرقم مرة أخرى بنسبة ٢٠% من CO متدفق. توقعنا هنا ملاحظة انخفاض في CO وزيادة مناظرة في CO18O المرتبط باختزال المحفز من خلال إزالة 18O والذي استخلصه المحفز من C18O2. وبالطبع يوجد هذا الارتباط، على الرغم من ذلك، كما يوضح الشكل ٧، ولاحظنا أيضًا تشكيل جميع الأنواع الأخرى والتي يمكن اقتراح اشتغالها على أكسجين مرتبط عند السطح (CO18O، CO2، C18O، C18O2). ارتبطت ملاحظة جميع الأنواع بالانخفاض في إشارة CO. يدعم ظهور CO18O فرضية أنه تم استخلاص الأكسجين

25

الثقل (180) من C18O2 بمساعدة المحفز، ومن ثمَّ تمت إضافته إلى مصدر مختلف للكربون، في هذه الحالة فالمصدر هو أول أكسيد الكربون، وذلك من أجل إنتاج ثاني أكسيد الكربون المرقم جزئيًا (CO180). يمكن أن تكون ملاحظة CO2 أوليًا نتيجة للترقيم غير التام للمحفز في خطوة الأكسدة السابقة. يتوافق الانخفاض في حدة إشارة CO180 والذي يعتمد على الوقت وليس CO2 مع استهلاك الأوكسجين المرقم من سطح المحفز بمرور الوقت. لم تكن ملاحظة C18O متوقعة، لكن توضح إمكانية عدم تناسب أول أكسيد الكربون مع الكربون وثاني أكسيد الكربون حين ترسيب الكربون على سطح المحفز حيث أنه يلتقط 180 من المحفز المرقم. يمكن تصور أنه يتم امتصاص أول أكسيد الكربون على سطح المحفز، وأنه يتم نزع الأوكسجين منه، ومن ثمَّ يتم معالجته بالأوكسجين مرة أخرى ك 180 مرقم. يمكن الاعتداد فقط بالكشف عن C18O2 من خلال طرق ميكانيكية تتضمن ترقيم المحفز ب 180 في خطوة الأكسدة السابقة يتبع ذلك نقل الأوكسجين المرقم أثناء خطوة الاختزال التالية، إما إلى كربون يتم امتصاصه من خلال المحفز CO ك قبل الخضوع إلى التبادل المزدوج للأوكسجين وإضافته، أو إلى كربون يتم ترسيبه على المحفز ككربون عنصري قبل الخضوع إلى اثنين من خطوات إضافة الأوكسجين مع 180 المرقم الذي نشأ من C18O2 المرقم.

بالمختصر، تم إجراء الدراسة الميكانيكية لمحفز استخدام CO2 وهو  $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.41}(Al_2O_3)_{1.82}$  وثبتت النتائج التي تم الحصول عليها من تجارب تحليل طيف الكتلة باستخدام ثاني أكسيد الكربون المرقم إشعاعيًا أن المحفز المختزل يستخلص الأوكسجين من ثاني أكسيد الكربون وينقله إلى كربون آخر. يقترح دليل تحليل الوزن الحراري أن الأوكسجين من  $Fe_2O_3$  و  $SnO_2$  يتسم بالحركية ويمكن إزالته من المحفز من خلال عامل اختزال. يحدث التبادل السريع للأوكسجين من خلال المحفز بسهولة نتيجة للحركة العالية الملاحظة للأوكسجين بين المحفز وثاني أكسيد الكربون مما يمكن أن يؤدي إلى تفاعلات جانبية محتملة.

٦-٢ مراجع القسم ٦-١ (أكاسيد الحديد والقصدير المختلطة)

١. P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R.

Bongartz, A. Schreiber and T. E. Muller, Energy & Environmental

Science, 2012, 5, 7281-7305. 25

- M. B. Ansari and S.-E. Park, *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 9419-9437. ۲
- N. A. M. Razali, K. T. Lee, S. Bhatia and A. R. Mohamed, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, 4951-4964. ۳
- M. Halmann and M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation Science and Technology*, Lewis Publishers, Washington, D.C., 1999. ۴ 5
- K. Nagase, T. Shimodaira, M. Itoh and Y. Zhemg, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1, 5659-5664. ۵
- M. Steinberg, Brookhaven National Lab, Upton, NY, December 1995. ۶ 10
- S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins and R. Purcell, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4, 44-50. ۷
- F. Fischer and H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, 1928, 9, 29-46. ۸
- S. Yokoyama, K. Miyahara, K. Tanaka, I. Takakuwa and J. Tashiro, *Fuel*, 1979, 58, 510-513. ۹ 15
- T. Suzuki, H. Ohme and Y. Watanabe, *Energy and Fuels*, 1994, 8, 649-658. ۱۰
- F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, E. U. Hidalgo and C. Moreno-Castilla, *Fuel*, 1991, 70, 13-16. ۱۱
- A. P. Dhupe, A. N. Gokarn and L. K. Doraiswamy, *Fuel*, 1991, 70, 839-844. ۱۲ 20
- H. Ohme and T. Suzuki, *Energy and Fuels*, 1996, 10, 980-987. ۱۳

- F. Akiyama, Chemistry Letters, 1997, 643-644. .۱۴
- T. Kodama, S. Miura, T. Shimuzu, A. Aoki and Y. Kitayama, Abstr. .۱۵  
4th Int. Conf. on Carbon Dioxide Utilization, Kyoto, Japan, 1997.
- R. T. Yang and C. Wong, Journal of Catalysis, 1983, 82, 245-251. .۱۶
- K. J. Huttinger and O. W. Fritz, Carbon, 1991, 29, 1113-1118. .۱۷ 5
- H. Ono, M. Kawabe, H. Amani, M. Tsuji and Y. Tamaura, Abstracts .۱۸  
of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization,  
Kyoto, Japan, September, 1997, P-004.
- M. Steinberg and Y. Dong, Abstracts of the International Conference .۱۹  
on Carbon Dioxide Utilization, Bari, Italy, September 1993. 10
- M. Steinberg, Abstracts of the Third International Conference on .۲۰  
Carbon Dioxide Utilization, Norman, Oklahoma, May, 1995.
- B. J. Wood and K. M. Sancier, Catalysis Reviews-Science and .۲۱  
Engineering, 1984, 26, 233.
- T. Suzuki, K. Inoue and Y. Watanabe, Energy and Fuels, 1988, 2, .۲۲ 15  
673.
- T. Suzuki, K. Inoue and Y. Watanabe, Fuel, 1989, 68, 626. .۲۳
- J. M. Saber, J. L. Falconer and L. F. Brown, Fuel, 1986, 1356. .۲۴
- J. M. Saber, J. L. Falconer and L. F. Brown, Journal of the Chemical .۲۵  
Society, Chemical Communications, 1987, 445. 20
- S. R. Kelemen and H. Freund, Carbon, 1985, 23, 723. .۲۶

- S. Yokoyama, K. Miyahara, K. Tanaka, J. Tashiro and I. Takakuwa, .٢٧  
Journal of the Chemical Society of Japan, 1980, 6, 974.
- T. Suzuki, M. Mishima and Y. Watanabe, Chemistry Letters, 1982, .٢٨  
985.
- J. Carrazza, W. T. Tyose, H. Heinemann and G. A. Somorjai, Journal .٢٩ 5  
of Catalysis, 1985, 96, 234.
- Y. Ohtsuka, K. Hosoda and Y. Nishiyama, Journal of the Fuel Society .٣٠  
of Japan, 1987, 66, 1031.
- M. B. Gawande, R. K. Pandey and R. V. Jayaram, Catalysis Science .٣١  
and Technology, 2012, 2, 1113-1125. 10
- P. Kumar, Y. Sun and R. O. Idem, Energy and Fuels, 2008, 22, .٣٢  
3575.
- F. Ocampo, B. Louis and A. Roger, Applied Catalysis a-General, .٣٣  
2009, 369, 90.
- J. Maier and W. Gopel, Journal of Solid State Chemistry, 1988, 72, .٣٤ 15  
293-302.
- J. Mizusaki, H. Koinuma, J.-I. Shimoyama, M. Kawasaki and K. .٣٥  
Fueki, Journal of Solid State Chemistry, 1990, 88, 443-450
- ٣-٦. المعلومات التكميلية حول أكاسيد الحديد والقصدير المختلطة للمساعدة في استخدام ثاني  
أكسيد الكربون 20
- تخليق المحفز  $Fe_2O_3(SnO_2)_{1.41}(Al_2O_3)_{1.82}$

- تم الحصول على محفز من أكاسيد مختلطة من خلال الترسيب المشترك لأملاح فلزية من محاليل مائية باستخدام إجراءات تقليدية. تم الحصول على كلوريد القصدير (IV) Tin (IV) chloride ، بنتاهيدرات (Sigma Aldrich) pentahydrate (٩٨% )، نترات الحديد (٣) iron (III) nitrate ، نونايدرات (Sigma Aldrich) (٩٨% ≤ )، نترات الألومنيوم aluminum nitrate ، نونايدرات (Sigma Aldrich) (٩٨% ≤ ) وهيدروكسيد الأمونيوم ammonium hydroxide (BDH Aristar) (٢٨-٣٠%) ، واستخدامها كما تم استقباليها دون المزيد من التنقية.
- 5
- تم تحضير المحفز وفقًا للإجراء التالي: تمت إذابة ١٧٢,٢٤ جم (٠,٤٩١ مول) من  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ، ٢٨١,٢٤ جم (٠,٦٩٦ مول) من  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ، و ٤٧٦,٨١ جم (١,٢٧١ مول) من  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  في دورق يحتوي على ١٦٢٠ جم من  $\text{H}_2\text{O}$  منزوع الأيونات من خلال الخلط لمدة ساعة على الأقل. تمت إضافة محلول ملح عند معدل ثابت يبلغ ٣٠ مل/ دقيقة إلى خزان يحتوي على ١٥٠٠ جم من ماء DI. تمت إضافة محلول من  $\text{NH}_4\text{OH}$  (٥٠٤,٠٧ جم، ٤,١٧ مول) في  $\text{H}_2\text{O}$  منزوع الأيونات عند معدل متغير يتراوح من ٨-١٠ مل/ دقيقة للحفاظ على الرقم الهيدروجيني للترسيب عند  $8,0 \pm 0,2$ . تم وقف الترسيب عندما تمت إضافة جميع أملاح الفلزات إلى خزان الترسيب وبلغ الرقم الهيدروجيني ٨,٠. تم السماح باختلاط خليط الترسيب لمدة ٤٥ دقيقة إضافية. تم ترشيح ناتج الترسيب إلى اثنتين من العجائن في الحالة الرطبة ومن ثم غسلها بماء DI حتى احتوى ناتج التصفية التتابعية على أيون كلوريد، كما كشف محلول من ٠,١ مولار من  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ، عند مستوى أجزاء في المليار (بناءً على  $K_{sp}$ ). تم استخدام LOI لكل عينة لتحديد محتوى الأكاسيد الفلزية الصلبة بكل عينة. عن طريق عملية حسابية، تم الحصول على ١٩٥,٣ جم من المواد الصلبة، حصيلتها تبلغ < ٩٩%. أوضح تحليل العناصر من خلال ICP-MS نسبة ١٨,٧% من Fe، ٢٨,٠% من Sn، ١٦,٦% من Al، ٢٠,٣% من Fe نظريًا، ٣٠,٢% من Sn، ١٧,٤% من Al.
- 10
- 15
- 20

#### التحليل الوزني الحراري

- تم إجراء التحليل الوزني الحراري Thermogravimetric analysis (TGA) باستخدام الأدوات TGA Q500 TA Instruments التي بها برامج Q Series. تم تغيير أنابيب الفرن TGA لاستقبال غاز لتطهير العينة من وسائل خارجية للتحكم في تدفق الكتلة mass flow
- 25

(MFCs) controllers، عن طريق صندوق تحكم إلكتروني. يسمح ذلك باختيار غازات إضافية تستخدم لتطهير العينة مقارنة بتصميم Q500 القياسي. تم التنقل بين الغازات يدويًا عن طريق صمامات متحاذية ثنائية الاتجاه، وتم ضبط التدفقات وفقًا لعيارات MFC لكل غاز. تم استخدام اثنين من برامج درجة الحرارة التي تتضمن العديد من الخطوات لتوضيح إضافة الأكسجين وإزالته من سطح المحفز. لكل تحليل، تم تحميل عينة جديدة (٢٠-٣٠ مجم) في وعاء مسطح TGA 5 فارغ من البلاستيوم عند بداية البرنامج. امتد تنفيذ كل برنامج لعدة أيام، وتم استخدام نفس العينة طوال هذه الفترة. عند الضرورة، تم احتجاز العينة طوال الليل أو طوال عطلة نهاية الأسبوع في فرن TGA مغلق في جو من النيتروجين عند درجة حرارة الغرفة. باختصار، يصف كل من البرامج تسخين العينة إلى ٨٠٠ درجة مئوية ونقعها لمدة ٦٠ دقيقة قبل تبريدها مرة أخرى إلى ٣٠ درجة مئوية باستخدام غازات مختلفة لملاحظة تأثيرات الاختزال، الأكسدة، أو التأثيرات الحرارية الصرفة. 10 في كل من البرامج، يتم إجراء دورتين من الخطوات التالية. أولاً تمت ملاحظة امتزاز حراري يتبعه اختزال، ثم أكسدة بمساعدة CO<sub>2</sub>، ومرة أخرى تمت ملاحظة حدوث امتزاز حراري، ثم اختزال، وأكسدة بمساعدة CO<sub>2</sub>. في واحد من البرامج، يتبع الأكسدة النهائية بمساعدة CO<sub>2</sub> أكسدة بمساعدة الهواء وذلك لملاحظة أي من المواقع التي يمكن أن تحتاج إلى عامل مؤكسد أقوى من CO<sub>2</sub>. 15 في البرنامج الثاني، يتبع أكسدة ثانية بمساعدة CO<sub>2</sub> خطوة اختزال أخرى، ثم أكسدة بمساعدة الهواء، لتأكيد أن الزيادة في الوزن من المواقع المختزلة التي تمت أكسدتها في الهواء هي نفس الزيادة في الوزن الملاحظة عند أكسدة المواقع المختزلة من خلال ثاني أكسيد الكربون.

تحليل MS الكيميائي الذاتي بمساعدة غازات مرقمة إشعاعياً

تم وضع جهاز تحليل Micromeritics' AutoChem II 2920 Chemisorption في مواجهة مقياس طيف الكتلة Dycor Quadrupole واستخدمه لتتبع تحولات ثاني أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، والأكسجين. AutoChem II 2920 هو أداة مميكنة بالكامل قادرة على إجراء امتزاز كيميائي دقيق ودراسات تفاعلية مبرمجة درجة الحرارة. يتم احتواء العينة في مفاعل كوارتز متضمن في فرن قادوسي محاري، قابل للبرمجة حتى ١١٠٠ درجة مئوية. توفر أربعة من مداخل الغاز بدقة عالية ووسائل تحكم في تدفق الكتلة تمت معايرتها على حدة توصيل دقيق لما يصل إلى أربعة غازات تحليل على مدار سياق التجربة. لهذه التجارب، تم تشغيل AutoChem بتدفق 25

ثابت لغاز التحليل عبر المفاعل المستخدم كعينة. كانت الغازات المستخدمة هي الهيليوم helium فائق النقاء، خليط مصرح به من ٢٠% من CO في الهيليوم ، وCO2 المرقم إما ب13C أو 18O. تم شراء الغازات المرقمة إشعاعياً من Sigma-Aldrich واستخدامها كما تم استقبالها. يتم توضيح الظروف التجريبية للتجربة التوضيحية في الجدول ٢ أدناه. يتم توضيح النتائج في قسم النتائج ومناقشتها أدناه. 5

الجدول ٢: المتغيرات التوضيحية لاختبار  $SnO_2Al_2O_3(Fe_2O_3)_3$  والمستخدم لاستخلاص الأكسجين  $12C18O_2$ .

الخطوة	درجة الحرارة ١ (درجة مئوية)	درجة الحرارة ٢ (درجة مئوية)	معدل انحدار درجة الحرارة (درجة مئوية/دقيقة)	الغاز	التدفق (مل/دقيقة)	زمن الاحتجاز (دقيقة)
١	٤٠	٤٠	صفر	CO/ He	١٥	٥
٢	٤٠	٨٠٠	١٠	CO/ He	١٥	٥
٣	٨٠٠	٤٠	٥٠	CO/ He	١٥	٥
٤	٤٠	٤٠	صفر	N2	١٥	٥

		12C	صفر			
٥	١٥	180		٤٠	٤٠	٥
		2				
٥	١٥	12C	١٠	٨٠٠	٤٠	٦
		O2				
٥	١٥	12C	٥٠	٤٠	٨٠٠	٧
		O2				
٥	١٥	N2	صفر	٤٠	٤٠	٨
٥	١٥	N2	١٠	٨٠٠	٤٠	٩
٢٠	١٥	N2	٥٠	٤٠	٨٠٠	١٠

معالجة المحفز المختزل بمساعدة الهواء : في تجربة تحليل الوزن الحراري الموصوفة هنا، تم استخدام برنامج لتقييم فقد الوزن والزيادة في الوزن الموضحين من خلال  $(Fe_2O_3)(SnO_2)1.41(Al_2O_3)1.82$  عندما تم تسخينه إلى ٨٠٠ درجة مئوية بينما يتم اختزاله باستخدام ١٠% من CO (أبيض) يتبع ذلك الأكسدة بمساعدة ١٠٠% من CO<sub>2</sub> (رمادي فاتح). بعد دورتين، تم اختزال المحفز مرة أخرى بمساعدة ١٠% من CO (أبيض)، ومن ثم تمت أكسدته بالهواء (رمادي فاتح بدرجة أكبر). كان وزن المحفز المختزل بعد الأكسدة باستخدام CO<sub>2</sub> نفس وزن المحفز المختزل بعد الأكسدة بمساعدة O<sub>2</sub>. تم توضيح النتائج التجريبية للتجربة في الشكل ٨. تم توضيح مخططات التغيرات بالملاحظة بالوزن بدرجات حرارة تناظر التجربة الموصوفة أعلاه في الشكل ٩. يتم عرض البيانات من خلال غاز التطهير عبر مدى درجة حرارة من صفر- ٨٠٠ درجة مئوية، بالتالي لأغلب التغيرات بالوزن بالملاحظة عند الانحدار إلى ٨٠٠ درجة مئوية يلاحظ وزن ثابت مناظر عند التبريد من ٨٠٠ درجة مئوية. يتم ترقيم كل قدر صغير للتغير بالوزن ليشير إلى أنه مرتبط بخطوة مختلفة في برنامج TGA. تشير المخططات المشتقة إلى احتمالية أن

5

10

- تكون التغيرات في الوزن نتيجة لثلاث أحداث وتتضمن نوعين من المواقع الحفزية النشطة. يتفق التغير الملاحظ بالوزن أثناء منحدر درجة الحرارة الأولي في ذروات النيتروجين (أسود) بشكل مميز عند ١٠٠ درجة مئوية مع الفرضية القائلة بأن الفقد الأولي بالوزن يتضمن فقد المواد الممتزة الإضافية. عندما تتم أكسدة المحفز المختزل من خلال المعالجة بـ  $CO_2$  (أثار حمراء)، تتم ملاحظة حدوث حدثين منفصلين، يحدث الأول عند ٦٥٠ درجة مئوية تقريبًا ويحدث الثاني عند ٧٢٠ درجة مئوية تقريبًا. يمكن توزيع النموذج الحيوي للتغير في الوزن في ظروف مؤكسدة في كل من خطوات معالجة  $CO_2$ . تتوافق هذه الملاحظات مع استخلاص الأكسجين من  $CO_2$  الموجود عند اثنين من المواقع المختلفة، والتي يكون أحدها نشط عند درجة حرارة منخفضة قليلاً عن الآخر. في خطوات الاختزال (الخط المتقطع)، يلاحظ توزيع النموذج الحيوي أيضًا. يلاحظ التغير بالوزن في درجة حرارة منخفضة عند ٤٠٠ درجة مئوية تقريبًا ويكون طفيفًا مقارنة بالتغير الملاحظ بالوزن في درجات الحرارة المرتفعة. تحدث أكسدة المحفز من خلال  $O_2$  (الهواء) (-) عند درجات حرارة منخفضة (~١٠٠-٤٠٠ درجة مئوية) مقارنة بـ  $CO_2$  (~٦٥٠-٧٥٠ درجة مئوية). يوضح ذلك أيضًا قوى نسبية لـ  $O_2$  و  $CO_2$  كعوامل مؤكسدة وألفة للمحفز تجاه  $O_2$  نسبة إلى  $CO_2$ .
- 15 بالمختصر، تؤدي دراسات AutoChem-MS باستخدام  $C_{18}O_2$  المرقم إشعاعيًا إلى دليل قوي في دعم الفرضية القائلة بأن  $1.82(Al_2O_3)1.41(Fe_2O_3)(SnO_2)$  يزيل الأكسجين من  $CO_2$  وينقله إلى مصادر الكربون الأخرى. يوضح ظهور  $C_{18}O$  و  $C_{16}O_{18}O$  أثناء أكسدة المحفز المختزل باستخدام  $C_{18}O_2$  قدرة المحفز على استخلاص الأكسجين من ثاني أكسيد الكربون كما قدرته على نقل الأكسجين المرتبط بالمحفز إلى مصدر الكربون الخارجي. يوضح ظهور  $C_{16}O_{18}O$ ،  $C_{18}O$ ، و  $C_{18}O_2$  أثناء اختزال المحفز المؤكسد المرقم بـ 180 قدرة المحفز على نقل الأكسجين المرتبط إلى مصادر الكربون. من الواضح أنه بالإضافة إلى التحولات التي تحدث بمسار التفاعل المطلوب، تحدث العديد من التحولات الأخرى في مسارات جانبية على نفس المقياس الزمني. يصور الشكل ١٠ آلية يمكن أن تضع في الاعتبار الأحداث الملاحظة في الظروف التجريبية المستخدمة في دراسة تحليل طيف الكتلة. بدءًا من الجزء العلوي وتحركًا في اتجاه عقارب الساعة، تكون المادة المنتجة للمحفز منشطة بالاختزال بمساعدة  $CO$  الذي ينتج
- 20
- 25

CO<sub>2</sub> والفراغات في المجال الإحداثي للموقع النشط. يشغل الأكسجين المواقع النشطة من CO<sub>2</sub> ويتم إنتاج CO (الركن الأيمن العلوي). يتم دمج الأكسجين من CO<sub>2</sub> مع CO لتكوين CO<sub>2</sub> مرة أخرى وإعادة إنتاج مراكز فلزية تفاعلية غير مشبعة بشكل تناسقي. يمكن أن تربط المراكز الفلزية غير المشبعة CO بشكل تناسقي أيضًا من خلال كربون من كربونيل آف للأنوية، وعند هذه النقطة يمكن افتراض سلسلة من مواقع الإدخال القابلة للعكس للوضع في الاعتبار تشفير الأكسجين الملاحظ. يمكن أن يقدر واحد من أصحاب المهارة في الفن على استخدام المعرفة بهذه الآليات للقيام بتحسين عملية استخدام CO<sub>2</sub> عن طريق تحويله إلى CO وفقًا لما سبق.

٤-٦. توضيح على نطاق أوسع لأكسيد القصدير/الحديد

توضيح إنتاج أول أكسيد الكربون من ثاني أكسيد الكربون ومصدر للكربون الصلب

- 10 تم استخدام مفاعل به طبقة مماءة في اختبار نضدي لتوضيح تشكيل CO بمساعدة CO<sub>2</sub>، مصدر للكربون الصلب، ومحفز معزز. يتكون المفاعل الذي به الطبقة المماءة من أنبوب من الفولاذ الذي لا يصدأ يبلغ قطره 3/4 بوصة ويبلغ طوله ٥ بوصات بنطاق انفصال يتسع قطره حتى ١,٥ بوصة. يتم استخدام فريت من فولاذ لا يصدأ steel frit لاحتجاز طبقة المحفز وجسيمات مصدر الكربون الصلب solid carbon source particles. في هذه الدراسة، تم استخدام
- 15 SnO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> المعزز بـ K و Mg كمحفز وتم استخدام المادة المتفحمة من فحم الكوك pet coke البترولي كمصدر للكربون الصلب. تمت معالجة فحم الكوك البترولي عند ٨٠٠ درجة مئوية لمدة ٦ ساعات في مادة مطهرة من النيتروجين nitrogen لإنتاج مادة متفحمة من فحم الكوك البترولي. تم خلط جسيمات المحفز والمادة المتفحمة من فحم الكوك البترولي معًا وتحميلهما في المفاعل. تم تسخين المفاعل إلى درجة حرارة التفاعل، نمطيًا ٨٠٠ درجة مئوية، في
- 20 مادة مطهرة من النيتروجين. بدأ التفاعل من خلال توجيه تيار CO<sub>2</sub> إلى الطبقة المماءة وتم قياس الغازات المنتجة باستخدام جهاز تحليل CO/CO<sub>2</sub>. تم تخفيف التيار المنتج من المفاعل باستخدام ٢٠٠ سنتيمترات مكعبة قياسية في الدقيقة من تيار النيتروجين قبل جهاز التحليل للحفاظ على التدفق الأدنى المطلوب لجهاز التحليل. تم إجراء تجارب التفاعل الأولية أيضًا مثلًا في TGA لملاحظة كل خطوة في الآلية المقترحة على نطاق واسع. في كل من خطوات التجربة هذه، تم
- 25 تسخين المحفز (ومصدر الكربون الصلب في خطوة رابعة) في الغاز المحدد في الجدول ٣.

الخطوة الأولى هي انحدار لدرجة حرارة إلى ٨٠٠ درجة مئوية في N2 لامتزاز أي أنواع غاز من سطح المحفز. الخطوة ٢ هي انحدار لدرجة الحرارة إلى ٨٠٠ درجة مئوية في ١٠% من CO لاختزال المحفز كما هو مقترح في الآلية. الخطوة ٣ هي انحدار لدرجة الحرارة إلى ٨٠٠ درجة مئوية في CO2 نقي لملاحظة إمكانية أكسدة المحفز بمساعدة CO2 لتشكيل CO. الخطوة ٤ هي انحدار لدرجة الحرارة إلى ٨٠٠ درجة مئوية في وجود المادة المتفحمة من فحم الكوك البترولي في N2 لملاحظة تشكيل CO باستخدام الأكسجين المنتزع من CO2 والكربون الموجود في المادة المتفحمة من فحم الكوك البترولي لتشكيل CO. يوضح الجدول ٣ ظروف كل خطوة تفاعل أولية.

5

الجدول ٣: ظروف التفاعل في كل خطوة في المفاعل الذي به طبقة مماعة

الخطوة	معدل انحدار درجة الحرارة (درجة مئوية/دقيقة)	درجة حرارة الاحتجاز . (درجة مئوية)	الغاز	معدل التدفق (سنتيمترات مكعبة قياسية في الدقيقة)	تخفيف منتج N2 (سنتيمترات مكعبة قياسية في الدقيقة)
١	١٠	٨٠٠	N2	١٠٠	٢٠٠
٢	١٠	٨٠٠	CO في N2	١٠٠	٢٠٠
٣	١٠	٨٠٠	CO2	١٠٠	٢٠٠
* ٤	١٠	٨٠٠	N2	١٠٠	٢٠٠

\*ملاحظة: تمت إضافة المادة المتفحمة من فحم الكوك البترولي إلى المحفز قبل الخطوة ٤

نتائج المفاعل الذي به الطبقة المماعة في تجربة نضدية

تصف النتائج التالية الملاحظات المشاهدة من خطوات التفاعل الأولية التي يتم إجراؤها في المفاعل الذي به الطبقة المماعة والموضحة في الجدول ٣. من المهم ملاحظة أن سمات CO وCO<sub>2</sub> بالحجم والموضحة في الأشكال أدناه تتضمن ٢٠٠ سنتيمترات مكعبة قياسية في الدقيقة (٦٦% من إجمالي معدل التدفق) من تيار التخفيف الذي يتطلبه جهاز التحليل.

5

يوضح الشكل ١١ سمات درجة الحرارة، CO، وCO<sub>2</sub> أثناء انحدار درجة الحرارة، الاحتجاز، وتبريد نتائج خطوة التفاعل الأولية ١ في N<sub>2</sub>. يبدأ امتزاز CO وCO<sub>2</sub> من سطح المحفز أثناء انحدار درجة الحرارة ويبدأ في طور الغاز أن تصل تركيزاتهم للذروة عند الاقتراب من درجة حرارة الاحتجاز التي تصل إلى ٨٠٠ درجة مئوية.

يوضح الشكل ١٢ سمات CO وCO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة. أثناء انحدار درجة الحرارة، يبدأ امتزاز CO<sub>2</sub> عند نحو ٤٠٠ درجة مئوية ويصل لذروة تبلغ ٠,٢ % بالحجم عند ٧٥٠ درجة مئوية. ثم، انخفض تركيز CO<sub>2</sub> إلى ما يقرب من صفر % بالحجم في أول ٢٠ دقيقة من زمن الاحتجاز. تمت ملاحظة امتزاز CO أيضًا في مدى يتراوح من ٧٠٠ إلى ٨٠٠ درجة مئوية، لكن عند مستويات منخفضة للغاية تمت ملاحظته في مدى يبلغ جزء في المليون. تؤكد هذه الملاحظات

10

امتزاز CO<sub>2</sub> وCO الملاحظ في تجارب TGA. وتختلف هذه الملاحظات نوعًا ما في درجة الحرارة المعينة التي عندها تكون ملحوظة مقارنة بنتائج TGA وMS. يمكن أن يكون ذلك نتيجة لوجود معززات البوتاسيوم potassium والمغنيسيوم magnesium على سطح المواد المحفزة المستخدمة في المفاعل الذي به الطبقة المماعة fluidized bed ، مما يمكن أن يسبب امتصاص CO<sub>2</sub> ككربونات.

15

يوضح الشكل ١٣ سمات درجة الحرارة، CO، وCO<sub>2</sub> أثناء انحدار درجة الحرارة وإبقاء خطوة التفاعل الأولية ٢ عند ١٠% من CO مع بقية N<sub>2</sub> المسبب للاتزان. يبدأ تركيز CO في الانخفاض بينما يتم إنتاج CO<sub>2</sub> ويبدأ في الزيادة على مدار انحدار درجة الحرارة الذي يشير إلى اختزال CO للمحفز لتشكيل CO<sub>2</sub>. ثم، بمجرد الوصول إلى درجة حرارة الاحتجاز، ينخفض CO<sub>2</sub> تدريجيًا بينما يزيد CO تدريجيًا على مدار ٤٠٠ دقيقة التالية.

20

يوضح الشكل ١٤ سمات CO و CO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة. يزيد تركيز CO<sub>2</sub> إلى الذروة إلى ما يقرب من ٣,٥% عند ٧٥٠ درجة مئوية ويبدأ في انخفاض تدريجي بطيء على مدار ٤٠٠ دقيقة التالية. تكون كمية CO<sub>2</sub> المنتج أكثر من المتوقع من مجرد اختزال المحفز ويمكن أن تشير إلى وجود تفاعلات أخرى. يتمثل أحد الاحتمالات في أن تفاعل Bouduard التقدمي يستهلك CO لتشكيل رواسب CO<sub>2</sub> و C على سطح المحفز. يمكن الحصول على دليل إضافي من تجارب MS التي يتم إجراؤها بمساعدة CO و CO<sub>2</sub> النظائري لتمييز هذه الاحتمالية.

يوضح الشكل ١٥ سمات درجة الحرارة، CO، و CO<sub>2</sub> أثناء انحدار درجة الحرارة، الاحتجاز، وتبريد نتائج خطوة التفاعل الأولية ٣ في CO<sub>2</sub> النقي. يتم إنتاج CO أثناء انحدار درجة الحرارة ويبدأ في الانخفاض بالقرب من درجة حرارة احتجاز تبلغ ٨٠٠ درجة مئوية. بعد نحو ٤٠ دقيقة من تثبيت درجة الحرارة، يبدأ تركيز CO<sub>2</sub> في الانخفاض، كما CO، نتيجة لتراكم الضغط قبل احتجاز الفريت من الفولاذ الذي لا يصدأ لطبقة المحفز. كإجراء أمان، تم تصريف غاز التغذية، CO<sub>2</sub>، عبر صمامات لتخفيف الضغط وانخفض معدل تدفق غاز التغذية إلى طبقة المحفز بصورة كبيرة مما تسبب في انخفاض تركيز CO<sub>2</sub>. على الرغم من ذلك، استمرت ملاحظة استهلاك CO<sub>2</sub> و CO المنتج مما يشير إلى أكسدة المحفز بمساعدة CO لتشكيل CO.

يوضح الشكل ١٦ سمات CO و CO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة. يتم إنتاج CO بالقرب من ٤٠٠ درجة مئوية ويزيد إلى ذروة تبلغ ١٥% بالقرب من ٧٠٠ درجة مئوية ويبدأ في الانخفاض لمدة ٤٠ دقيقة تالية من قسم الاحتجاز.

يوضح الشكل ١٧ سمات درجة الحرارة، CO، و CO<sub>2</sub> أثناء انحدار درجة الحرارة، الاحتجاز، وتبريد نتائج خطوة التفاعل الأولية ٤ في N<sub>2</sub>. تمت إضافة المادة المنفحة من فحم الكوك البترولي إلى طبقة المحفز عند درجة الحرارة المحيطة قبل الانحدار بينما يتم الحفاظ على المادة المطهرة من N<sub>2</sub> لمنع الهواء من دخول المفاعل وملامسة المحفز. يتم إنتاج CO و CO<sub>2</sub> في وقت قصير بالقرب من نهاية قسم انحدار درجة الحرارة.

يوضح الشكل ١٨ سمات CO و CO<sub>2</sub> كدالة لدرجة الحرارة. لوحظ وجود CO<sub>2</sub> عند مستويات منخفضة عند درجة حرارة تتراوح من ٢٠٠ إلى ٦٠٠ درجة مئوية أثناء انحدار درجة الحرارة ويبدأ

في الزيادة بحدّة إلى ذروة تبلغ ١,٧% بالقرب من ٨٠٠ درجة مئوية قبل الانخفاض سريعاً إلى مستويات منخفضة بعد ٣٠ دقيقة من الوصول إلى ٨٠٠ درجة مئوية. تم إنتاج CO أيضاً واتبع ذروة سمات مشابهة أعلى بقليل من ٠,٥%. توضح ملاحظة CO تشكيل روابط C-O بين فحم الكوك البترولي والمحفز المعالج بالأكسجين بينما تشير ملاحظة نسبة مئوية أعلى من CO<sub>2</sub> إلى وجود آليات التشفير بالتأكيد على نفس المقياس الزمني كمقياس انفصال CO. علاوة على ذلك، يمكن أن تشير الملاحظة إلى أن خطوة حصر المعدل بالنسبة إلى الآلية يمكن أن تكون تفككاً لـ CO عن موقع نشط للمحفز. في بيئة تخفيف CO<sub>2</sub> ينبغي أن يكون معدل تفكك CO من الموقع النشط أبطأ إن اعتمد قانون المعدل مباشرة على تركيز CO<sub>2</sub> (اللازم لإزاحة CO من الموقع وإعادة أكسدة المحفز).

10 تجدر أيضاً ملاحظة أن كمية CO<sub>2</sub> الملاحظة أثناء هذه الخطوة تكون مرتفعة نوعاً ما وغير متوقعة حيث تقع بين ٢٠٠-٦٠٠ درجة مئوية. من الممكن امتزاز بعض من CO<sub>2</sub> من الخطوة ٣ دون تحويلهم إلى CO في الخطوة ٣. ثم، في بيئة تخفيف CO<sub>2</sub> يمكن امتزاز CO<sub>2</sub>. على الرغم من ذلك، إن كان حقاً عبارة عن امتزاز مادي بسيط، يتوقع تطهير مجمل CO<sub>2</sub> جيداً قبل وصول درجة الحرارة إلى ٢٠٠ درجة مئوية. يمكن تفسير ملاحظة نسبة ٠,٢٥% بالحجم تقريباً من CO<sub>2</sub> عند درجة حرارة أعلى من ٢٠٠ درجة مئوية في أي من عدد من تفاعلات مختلفة للأكاسيد مع الكربون لإنتاج CO<sub>2</sub>. على سبيل المثال، يفضل اختزال SnO<sub>2</sub> بشكل ديناميكي حراري من خلال الكربون لتكوين أول أكسيد الكربون ويحتمل تفضيله أيضاً في تشكيل CO<sub>2</sub>. تتوافق الزيادة الملاحظة بالقرب من ٨٠٠ درجة مئوية بشكل تام مع الحسابات الديناميكية الحرارية ويحتمل أن تكون عبارة عن تضمين لمواقع يصعب اختزالها. تم إنتاج كمية ضئيلة للغاية من CO في الخطوة ٤ نسبة إلى CO<sub>2</sub>، وهو ما يتوافق مرة أخرى مع التفسيرات التي تتضمن انخفاض معدل إزاحة CO وزيادة معدل أكسدة فحم الكوك البترولي بدرجة كبيرة.

٥-٦. استخدام ثاني أكسيد الكربون من أكسيد الروثينيوم/الحديد RUTHENIUM /IRON OXIDE

تكرير الهيدروكربون في الحالة الجافة هي عملية لتحويل  $CxH2x+2$  و  $CO2$  إلى غاز تخليقي يحتوي على  $CO$  و  $H2$ ، ويتضمن نمطيًا بعض من  $H2O$  و  $CO2$ . يقترب التحويل من ١٠٠% بالقرب من ٨٠٠ درجة مئوية.

- 5 نشر Ashcroft et al. [١] القليل من الأبحاث الحيوية في المجال في أوائل التسعينيات من القرن الماضي وكذلك باحثون من Haldor Topsoe [٢]. تضمن عمل Haldor Topsoe العديد من وضع الفلزات الانتقالية transition metals على دعامة support من  $MgO$ ، إحداهما  $Ru$ . [٢] درس العديد من الباحثين الأنظمة التي أساسها الروثينيوم ruthenium لتكرير الميثان في الحالة الجافة منذ ذلك الحين. في العام ١٩٩٩، درس Matsui et al. تأثير وجود ٥% بالوزن من  $Ru$  على  $LA2O3$ ،  $Y2O3$ ، و  $ZrO2$  و  $Al2O3$  عند ٦٠٠ درجة مئوية ودرجات ضغط لـ  $CO2$  و  $CH4$  تبلغ ١ جوي تقريبًا واكتشفوا أنه تم تحويل  $CO2$  والميثان بسهولة إلى غاز تخليقي على دعامات من  $LA2O3$ ،  $Y2O3$ ، و  $Al2O3$ . [٣]. وقرب ذلك الوقت أبلغ Bradford et al. عن وجود الروثينيوم (٥-٠،٥%) على  $TiO2$ ،  $Al2O3$ ، والكربون واختبروا تيارات منخفضة الضغط (٠،٢٢٥ من  $CO2$ ، ٠،٢٢٥ من  $CH4$ ، ٠،٥٥ من  $He$ ) ملاحظين تحول  $CO2$  بنسبة تتراوح من ١١-١٢% عند ٤٥٠ درجة مئوية. [٤] اعتمد Crisafulli et al. طريقة تتمثل في إشباع محفزات النيكل Nickel بالروثينيوم لتحسين أداء تكرير الميثان في الحالة الجافة. [٥] تم إشباع النيكل (~٢%) المدعوم على  $SiO2$  و  $H-ZSM5$  بـ  $Ru$  (٠،١-٠،٦%) وأوضح تكرير الميثان ( $CH4$  عند ضغط يبلغ ٠،١٥ جوي،  $CO2$  عند ضغط يبلغ ٠،١٥ جوي) عند ٦٠٠ درجة مئوية لإحداث تحسنًا مع زيادة تركيز  $Ru$ . تمت دراسة صيغة البروفسكيت perovskite،  $CaRuO3$  [٦] كما مركبات بروفسكيت فلزية مختلطة mixed-metal perovskites من اللانثانيد 20 lanthanides (La، Sm، Nd) مع محفزات مشتركة من  $Ru-Ni$  ( $Ln1-$ )  $(xCaxRu0.8Ni0.2O3)$ . [٧]. أوضحت مركبات البروفسكيت تحويل مرتفع لـ  $CH4$  و  $CO2$  إلى  $CO$  عند ٧٠٠ درجة مئوية و ٨٠٠ درجة مئوية وعند مجمل ضغط يبلغ ١ جوي. تمت دراسة الروثينيوم المدعوم على  $Al2O3$  و  $SiO2$  عند تحميلات تبلغ ١% بالوزن [٨]، حيث في خليط غاز مخفف ( $CH4$  عند ضغط يبلغ ٠،١ جوي،  $CO2$  عند ضغط يبلغ ٠،١ جوي، الهيليوم عند ضغط يبلغ ٠،٨ جوي) عند ٥٥٠ درجة مئوية، زادت عمليات تحويل الميثان بنسبة من ١٢-١٤%

- إلى نسبة من ٥٢-٥٧% عند ٧٥٠ درجة مئوية. فحص Sutton et al. أيضًا ١% بالوزن من Ru المدعوم على  $Al_2O_3$  لتكرير الميثان في الحالة الجافة وذلك بتسليطه على معالجة الكتلة الحيوية بالغاز. [٩] مؤخرًا ، أبلغ Haldor Topsoe عن Ru مدعوم على  $ZrO_2$  عند درجات ضغط منخفضة ( $CH_4$  بضغط يبلغ ~٢١ كيلو باسكال:  $CO_2$  بضغط يبلغ ٨٣ كيلو باسكال ، 5 مجمل ضغط يبلغ ١٣٠ كيلو باسكال)[١٠] بينما أبلغ آخرون عن تطبيق جزئي مجمع لأكسدة الميثان / تكرير ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة منخفضة (٥٥٠ درجة مئوية) باستخدام ٨% بالوزن الروثينيوم على  $Al_2O_3$  مؤشب بسيريوم cerium.[١١]
- حسب ما نما إلى علمنا، لم يبلغ أحد عن صيغ محفزات مشتركة من الروثينيوم والحديد للاستخدام في تكرير الهيدروكربون في الحالة الجافة أو تكرير الميثان في الحالة الجافة أو لتطبيق تفاعل 10 تكرير محفز في الحالة الجافة على أي عملية تستخدم غاز تخليقي، مثل دورة مدمجة لمعالجة متكاملة بالغاز (IGCC)، معالجة الكتلة الحيوية بالغاز، أو تخليق Fischer-Tropsch لأنواع وقود نقل سائلة. تم الإبلاغ عن السبائك الفلزية Ru-Zr-Fe (نسب متساوية من كل فلز تقريبًا) لمعالجة  $CO_2$  بالميثان عند ١٠٠ درجة مئوية بمساعدة  $H_2$  (الهدرجة) وليس معالجة الغاز التخليقي عن طريق تكرير الميثان في الحالة الجافة.[١٢]
- 15 اكتشفنا مؤخرًا أنه يمكن صياغة الأكاسيد الفلزية المختلطة من الحديد وكميات ضئيلة من الروثينيوم (~٠,٥- ١,٥% بالوزن) من خلال طرق الترسيب المشترك المعيارية، وأن الأكاسيد الفلزية المختلطة منها تقوم بتحفيز تكرير الميثان في الحالة الجافة بمساعدة  $CO_2$  كمصدر للأكسجين (تكرير الميثان في الحالة الجافة). تشير الدراسة الميكانيكية إلى حدوث سكب الأكسجين، وبموجبه في خطوات منفصلة، نلاحظ بدء تفاعل المحفز المختزل بالكامل مع  $CO_2$  20 النقي عند ٤٠٠ درجة مئوية تقريبًا، مما يزيد الكتلة حتى يصل الوزن إلى وزن مادة البدء Ru-Fe المؤكسدة. يوضح تعرض هذا المحفز الذي تم أكسدته إلى الميثان النقي فقد في الوزن بمقدار مشابه لإنتاج  $CO$  و  $H_2$  المصاحب (الأشكال ١٩-٢٠). تكون بداية هذا التفاعل عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٠٠ و ٦٠٠ درجة مئوية مع حدوث ذروة في النشاط عند ٦٠٠ درجة مئوية. تمت ملاحظة هذا النشاط في خطوات تفاعل منفصلة بمساعدة التحليل الوزني الحراري وقياس طيف الكتلة الموضح أدناه. يتسبب الاختزال بمساعدة  $CO$  في فقد وزن بنسبة ٢٢% والذي يبدو قابلاً 25

للعكس بشكل تام عندما تمت أكسدته بـ  $CO_2$ . يشير المقدار إلى سكب للأكسجين بين كل من Fe و Ru حيث يوجد Ru بكمية حفزية ضئيلة فقط نسبة إلى  $Fe_2O_3$ . عند تطهير المحفز المعاد أكسدته من خلال  $CH_4$ ، أوضح فقد كبير بالوزن مرة أخرى، وصولاً إلى ما يزيد عن فقد الوزن الملاحظ أثناء الاختزال بمساعدة  $CO$ . والأكثر أهمية من ذلك، المنتجات السائدة كما هو محدد من خلال MS هي  $CO$  و  $H_2$ ، مع وجود كمية ضئيلة فقط من  $CO_2$ . في هذه الظروف، تبدو إمكانية تطوير هذا المحفز واعدة.

لاحظنا أيضًا أن المادة تكون نشطة في نظام مفاعل ثابت الطبقات في ظل وجود تغذية مشتركة من  $CO_2$  و  $CH_4$  وأكدنا تشكيل  $CO$  و  $H_2$ . يتم تقديم النتائج أدناه (الأشكال ٢١-٢٤). تم تسليط الضوء على أنه عند ٦٠٠ درجة مئوية تقريبًا وضغط يبلغ ٢٥٠٠ كيلو باسكال لخليط التغذية ( $CH_4 : CO_2 = 1:6$ )، لاحظنا إنتاج ١٠ % بالحجم تقريبًا من  $CO$  و ١٠ % بالحجم من الهيدروجين. في ضوء تحويل  $CO_2$  لاحظنا تحول نسبة ٣٠% تقريبًا. عند خفض إجمالي الضغط إلى ١٠٠ كيلو باسكال تقريبًا، بلغ تحول  $CO_2$  نسبة ١٦% تقريبًا. عندما تم تغيير تركيبة التغذية إلى نسبة  $CH_4 : CO_2 = 1:1$  وعند إجمالي ضغط يبلغ ١٠٠ كيلو باسكال، تم تشكيل ٢ % بالحجم تقريبًا من  $CO$  (~٣% من تحول  $CO_2$ ) عند ٥٠٠ درجة مئوية، بينما عند ٦٠٠ درجة مئوية، تم تصنيع ٥ % بالحجم تقريبًا من  $CO$  و ١ % بالحجم من  $H_2$  (تقريبًا ١٢% من تحول  $CO_2$ ). عند رفع درجة الحرارة إلى ٨٠٠ درجة مئوية تم تشكيل ٣٠ % بالحجم تقريبًا من  $CO$  و ١٠ % بالحجم من الهيدروجين. راجع الشكل ٢٤ الذي يوضح أداء المحفز Ru-Fe عند ٦٣٠ درجة مئوية و ٧٨٠ درجة مئوية بإجمالي ضغط لخليط الغاز الطبيعي وثاني أكسيد الكربون يبلغ ١ جوي (١ مول من  $CH_4$ : ١ مول من  $CO_2$ ). في جميع الحالات عندما يزيد إجمالي الضغط إلى ٥٠٠٠ كيلو باسكال، لا يلاحظ وجود منتجات الغاز التخليقي.

عند هذه النقطة يمكن إدراج صيغة محفز تكرير الميثان بمساعدة  $CO_2$  في إحدى العمليات من خلال تعديل صيغة المحفز لتتضمن طور إضافي قادر على تشكيل المنتج المستهدف من الغاز التخليقي المكون من خلال طور Ru-Fe. هذه المنتجات هي أنواع وقود من الميثانول أو أنواع الوقود Fischer-Tropsch. لتخليق الميثانول، سوف تتمثل الطريقة في تطوير محفز به مكون نحاس مشابه للمحفز المكون من ألومينات النحاس-الزنك والمستخدم للتخليق التجاري للميثانول.

- يمكن إدراج ألومينات النحاس-الزنك كطور إضافي إلى الصيغة الحالية لتكرير الميثان في الحالة الجافة، وذلك بهدف تشغيل العملية في مفاعل مفرد باستخدام مادة محفزة ثنائية الوظائف مفردة. على الرغم من ذلك، لا ضرورة لإجراء ذلك بهذه الطريقة، في الواقع، حيث أن ظروف العملية التي لاحظناها حاليًا لمحفز تكرير الميثان في الحالة الجافة الذي قمنا بتطويره تكون أقل في الضغط وأعلى في درجة الحرارة من الظروف التي يتم التعرض لها حاليًا في تخليق الميثانول من الغاز التخليقي، وقد يصعب تحقيق ذلك. لتفادي هذه العقبة، يمكننا ضبط العملية في اثنين من نطاقات التفاعل، وذلك من خلال تغذية الغاز التخليقي المنتج من CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> إلى نطاق تخليق الميثانول. سوف يتم إبقاء محفز تكرير الميثان في الحالة الجافة ومحفز تخليق الميثانول منفصلين. 5
- يمثل الحصول على أنواع الوقود Fischer-Tropsch الآتية من الغاز التخليقي المشتق من CO<sub>2</sub> عملية أخرى والتي يمكن أن تتضمن محفز Ru-Fe جديد. مثل طريقة تخليق الميثانول، يتمثل الهدف في تحويل الغاز التخليقي إلى أنواع وقود سائلة، لكن في هذه الحالة من المنطقي بصورة أكبر أن اعتماد طريقة تستخدم محفز مفرد. تحتوي الصيغة الحالية على مكونات معروف أن لها نشاط FT ونعرف حاليًا أنه يمكن إنتاج الغاز التخليقي عند درجات ضغط يمكن استخدامها في عمليات FT مرتفعة درجة الحرارة. في أحد النماذج، يتم خفض درجة حرارة الغاز التخليقي المشتق من CO<sub>2</sub> عدة مئات من الدرجات، وذلك أثناء تحريك الغاز التخليقي من نطاق استخدام CO<sub>2</sub> إلى نطاق FT، حيث سوف يتم تحويله إلى أنواع من وقود النقل. 10
- يمكن تحضير الأكسيد الفلزي المختلط من الروثينيوم-الحديد من خلال طريقة التحضير التالية. لتحضير ٢,٠٠ جم تقريبًا من Ru0.01 FeO1.52، تمت إذابة ٢,٠٠ جم من نترات نيتروسيل الروثينيوم (Strem Chemicals، ١,٥ % Ru) و ١٠,٠١ جم من نترات الحديد (٣) نوناهدرات (Sigma Aldrich، ≤ ٩٨%) في ١٠٠,٧٠ جم من ماء منزوع الأيونات. الرقم الهيدروجيني للمحلول بلغ ١,٢٣. تمت إضافة ٣٤,٥٥ جم من ٩,٠٧% بالوزن من محلول NaOH نقطة نقطة أثناء إجراء الخلط على طبق تقليب للوصول إلى رقم هيدروجيني يبلغ ٧,٥٦. تم تجميع المواد الصلبة عن طريق الترشيح بالتفريغ ومن ثم غسلها بمقدار ١ لتر من الماء منزوع الأيونات. الرقم الهيدروجيني لمقدار نهائي يساوي ٢٥ مل من ناتج الترشيح بالغسل بلغ ٦,٥~ والذي تم قياسه من خلال شريط لقياس الرقم الهيدروجيني. تم تجفيف العجينة في الحالة الرطبة، ١٢,٦١ جم، طوال 25

الليل عند ١٢٠ درجة مئوية ومن ثمّ تكليسها عند ٦٥٠ درجة مئوية لمدة ساعتين بعد ارتفاع تدريجي عند ٣ درجة مئوية/ دقيقة. تم تجميع حجم إجمالي يبلغ ١,٩٣ جم، بحصيلة تبلغ ٩٥,٥%. أوضح تحليل العناصر من خلال ICP-MS نسبة ١,٢% من Ru، نسبة ٧١,٩% من Fe، نسبة نظرية تبلغ ١,٢% من Ru، ونسبة ٦٨,٨% من Fe.

5 ٦-٦ مراجع القسم ٥-٦ (أكسيد حديد وأكسيد الروثينيوم)

١. Ashcroft, A. T.; Cheetham, A. K.; Green, M. L. H.; Vernon, P. D. F., PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS-USING CARBON-DIOXIDE. Nature 1991, 352, (6332), 225-226.

٢. Rostrup-Nielsen, J. R.; Hansen, J.-H. B., Journal of Catalysis 1993, 144, 38. 10

٣. Matsui, N.; Anzai, K.; Akamatsu, N.; Nakagawa, K.; Ikenaga, N.; Suzuki, T., Reaction mechanisms of carbon dioxide reforming of methane with Ru-loaded lanthanum oxide catalyst. Applied Catalysis a-General 1999, 179, (1-2), 247-256.

٤. Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A., CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ru catalysts. Journal of Catalysis 1999, 183, (1), 69-75. 15

٥. Crisafulli, C.; Scire, S.; Minico, S.; Solarino, L., Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. Applied Catalysis a-General 2002, 225, (1-2), 1-9.

٦. Reller, A.; Davoodabady, G.; Portmann, A.; Oswald, H. R. In The 8th European COngress on Electron Microscopy, Budapest, 1984; Budapest, 1984. 20

- Goldwasser, M. R.; Rivas, M. E.; Pietri, E.; Perez-Zurita, M. J.; .٧  
Cubeiro, M. L.; Gingembre, L.; Leclercq, L.; Leclercq, G., Perovskites as  
catalysts precursors: CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on Ln(1-  
x)Ca(x)Ru(0.8)Ni(0.2)O(3) (Ln = La, Sm, Nd). Applied Catalysis a-  
General 2003, 255, (1), 45-57. 5
- Ferreira-Aparicio, P.; Rodriguez-Ramos, I.; Anderson, J. A.; .٨  
Guerrero-Ruiz, A., Mechanistic aspects of the dry reforming of methane  
over ruthenium catalysts. Applied Catalysis a-General 2000, 202, (2),  
183-196.
- Sutton, D.; Parle, S. M.; Ross, J. R. H., The CO<sub>2</sub> reforming of the .٩ 10  
hydrocarbons present in a model gas stream over selected catalysts. Fuel  
Processing Technology 2002, 75, (1), 45-53.
- Jakobsen, J. G.; Jorgensen, T. L.; Chorkendorff, I.; Sehested, J., .١٠  
Steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane over a Ru/ZrO<sub>2</sub> catalyst. Applied  
Catalysis a-General 2010, 377, (1-2), 158-166. 15
- Ji, H.; Feng, D.; He, Y., Low-temperature utilization of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> .١١  
by combining partial oxidation with reforming of methane over Ru-based  
catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry 2010, 19, (6), 575-582.
- Tada, T.; Habazaki, H.; Akiyama, E.; Kawashima, A.; Asami, K.; .١٢  
Hashimoto, K., AMORPHOUS FE-VALVE METAL-PT GROUP METAL 20  
ALLOY CATALYSTS FOR METHANATION OF CO<sub>2</sub>. Mater. Sci. Eng. A-  
Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 1994, 182, 1133-1136

يجدر فهم أنه، بينما تم وصف الاختراع جنبًا إلى جنب مع وصف مفصل له، فالمقصد وراء  
الوصف السابق هو توضيح مجال الاختراع فقط وليس حصره. تقع الجوانب، المزايا، والتعديلات

الأخرى للاختراع ضمن مجال عناصر الحماية الموضحة أدناه. تم إدراج جميع النشرات، براءات الاختراع، وطلبات براءات الاختراع المستشهد بها في هذه المواصفة هنا كمرجع كما لو أنه تم إدراج كل نشرة أو طلب براءة كمرجع على وجه الخصوص وبشكل فردي.

### عناصر الحماية

١- طريقة لتحويل هيدروكربون converting a hydrocarbon إلى هيدروكربون معالج بالأكسجين oxygenated hydrocarbon حيث تشمل الطريقة تلامس محفز فلزي metal catalyst من حديد انتقالي مختلط mixed transition iron (II/III) لتحفيز أكسدة metal catalyst الهيدروكربون الفرعية بواسطة CO<sub>2</sub>، ويكون محفز catalyst الحديد الفلز الانتقالي المختلط هو حديد (II/III) mixed transition metal iron (II/III) ويتم اختيار أكسيد فلزي metal oxide ثان من المجموعة المكونة من أكاسيد فضة (Ag) Silver ، البزموت Bismuth ، كوبالت (Co) Cobalt ، نحاس (Cu) Copper ، منجنيز (Mn) Manganese ، قصدير (Sn) Tin ، الرثينيوم (Ru) Ruthenium ، و زنك (Zn) Zinc ، وتيار تغذية ملائم من CO<sub>2</sub> تحت ظروف مناسبة لتشكيل هيدروكربون معالج بالأكسجين oxygenated hydrocarbon.

5

10

٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، حيث يكون الهيدروكربون hydrocarbon عبارة عن ألكان alkane ، ألكين alkene ، ألكاين alkyne ، أو مركب عطري aromatic ، أو مركب حلقي cyclic ، أو مركب عطري متعدد polyaromatic أو مركب حلقي متعدد polycyclic.

٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢ ، حيث يكون الألكان alkane عبارة عن بيوتان butane أو إيثان ethane أو ميثان methane أو بروبان propane.

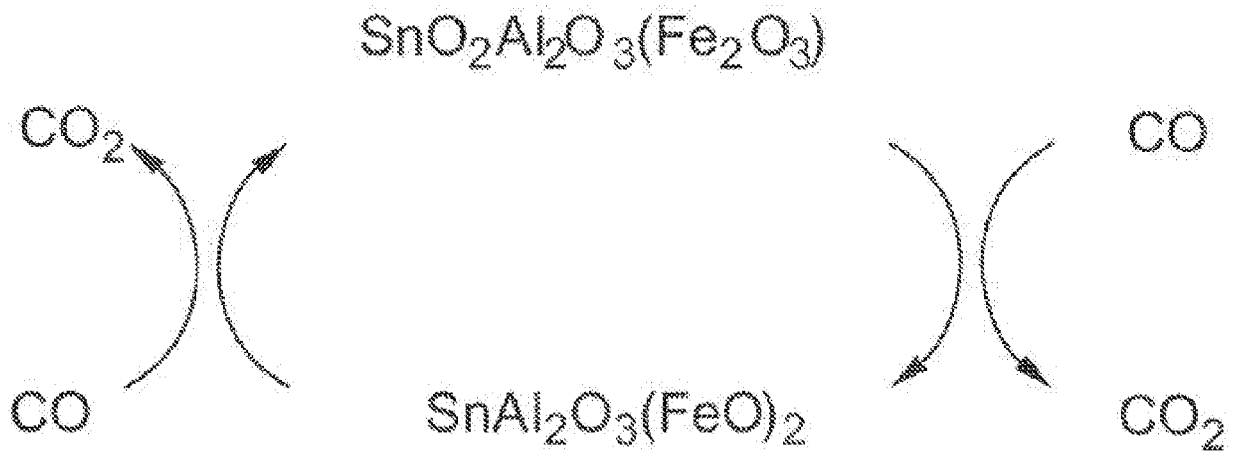
15

٤- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢ ، حيث يكون الألكين alkene هو إيثيلين ethylene أو بروبيلين propylene.

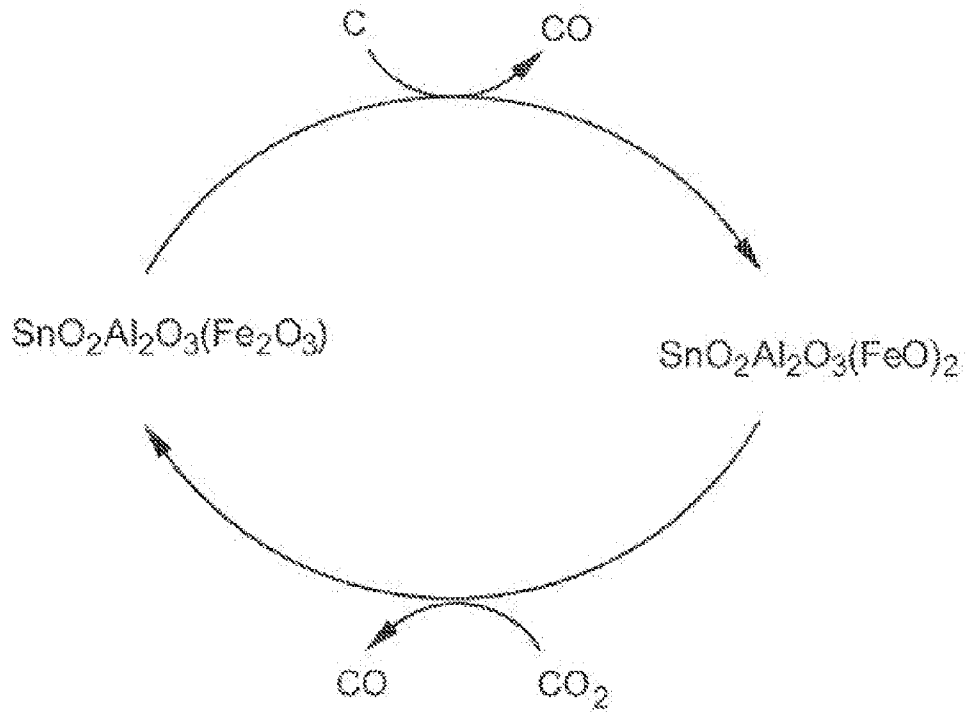
20

٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ ، حيث يكون الهيدروكربون المعالج بالأكسجين oxygenated hydrocarbon عبارة عن كحول alcohol ، أو ألدهيد aldehyde ، أو أنهيدريد anhydride ، أو حمض كربوكسيلي carboxylic acid ، أو إستر ester ، أو إيثر ether ، أو إيبوكسيد epoxide ، أو كيتون ketone.

٦- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٥، حيث يكون الإيبوكسيد epoxide عبارة عن أكسيد إيثيلين ethylene oxide أو أكسيد بروبيلين propylene oxide.

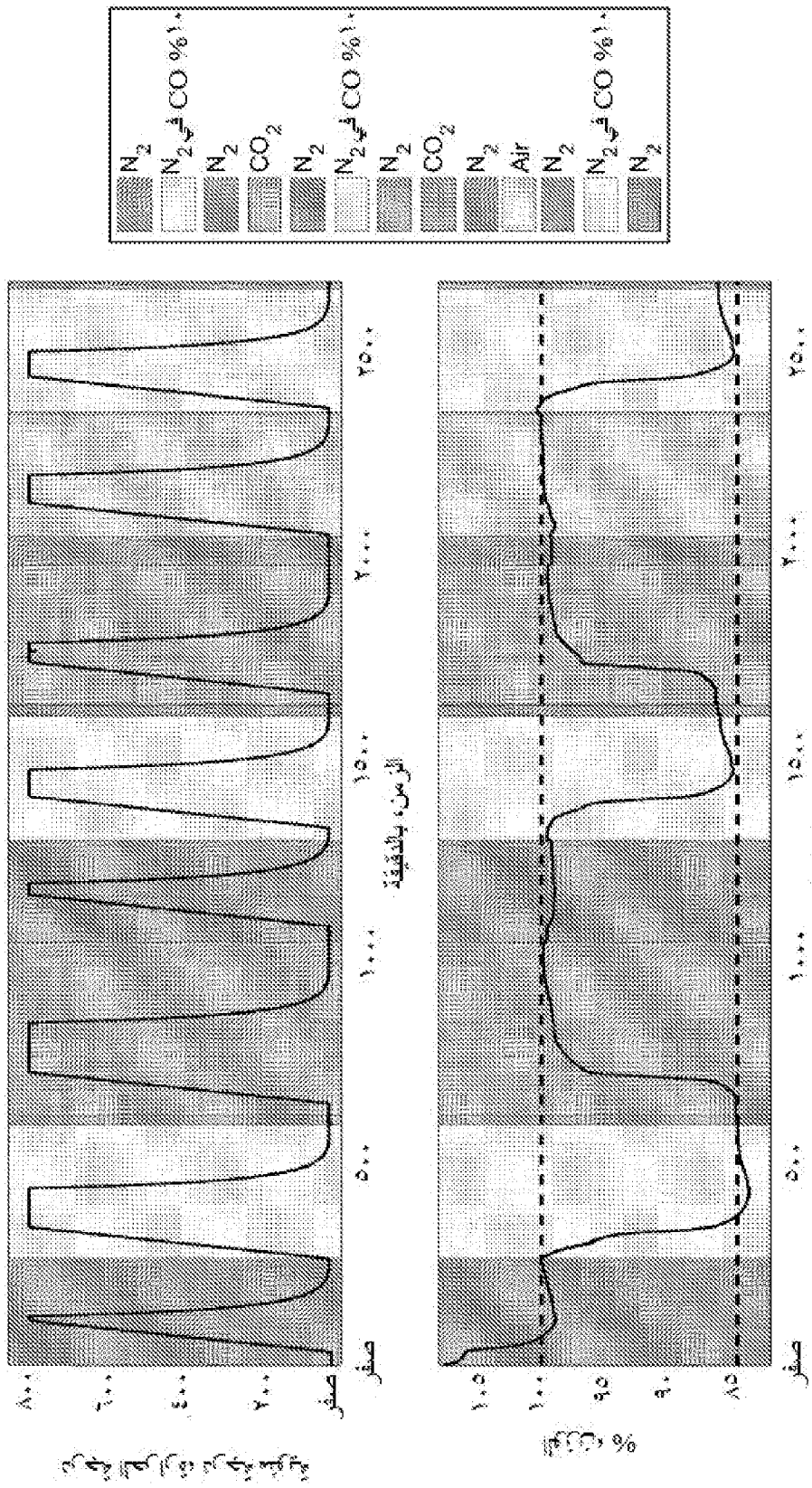


شكل ١

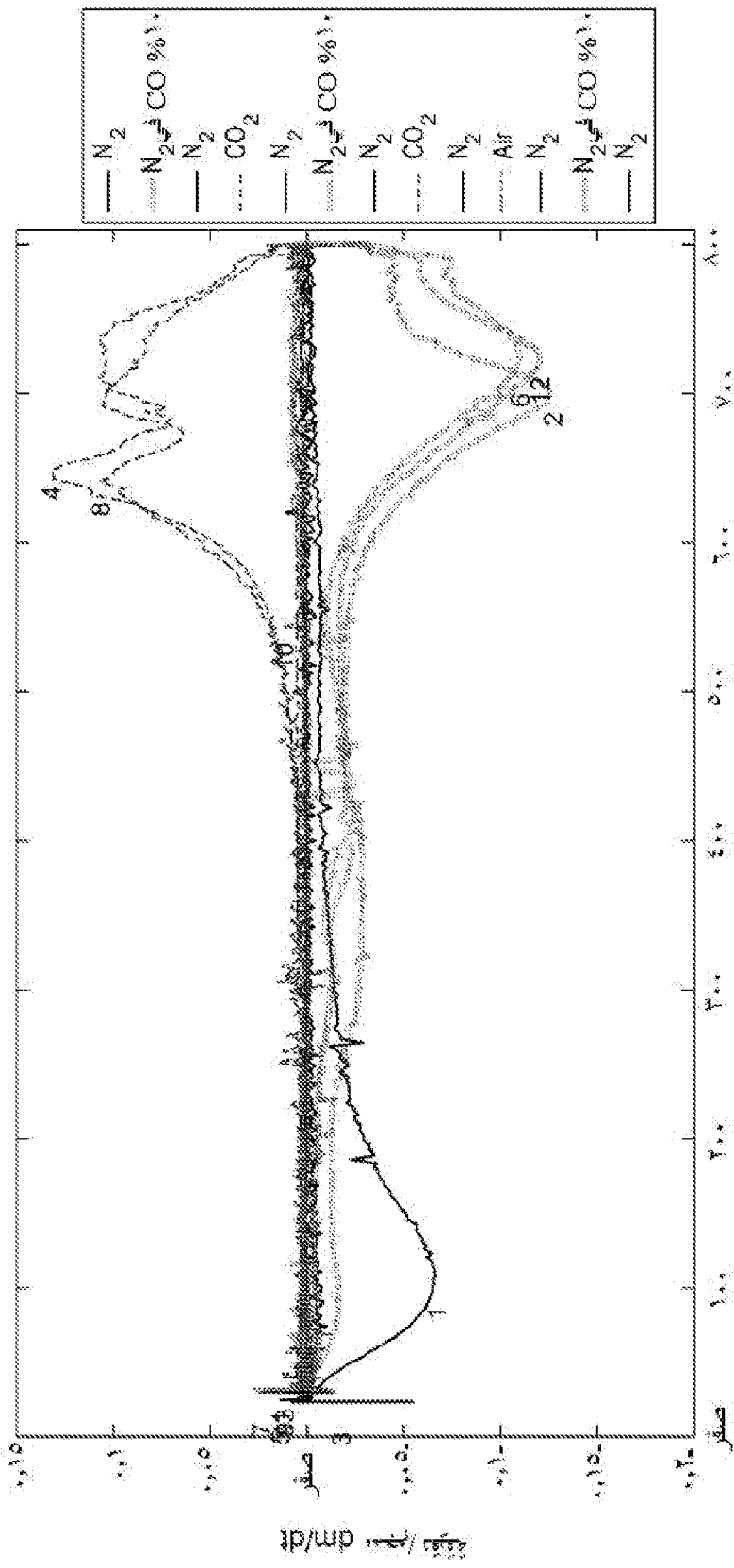


$(Fe_2O_3)(SnO_2)_{1.41}(Al_2O_3)_{1.82}$   
وزن الصيغة = ٥٥٧,٧٦  
درجات فقد الافتراضية لوزن الأوكسجين (اختزال تام):  
 $\%٣٢,٤ = Al_2O_3 + SnO_3 + Fe_2O_3$   
 $\%١٦,٧ = SnO_2 + Fe_2O_3$   
 $\%٨,٦ = Fe_2O_3$   
 $\%٨,١ = SnO_2$

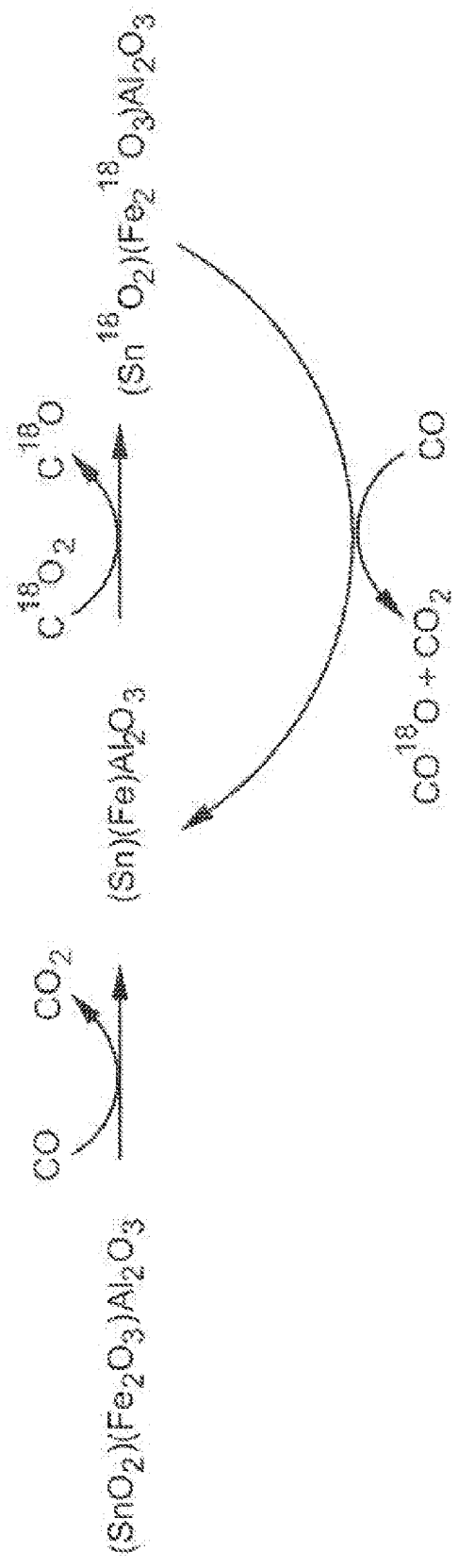
شكل ٢



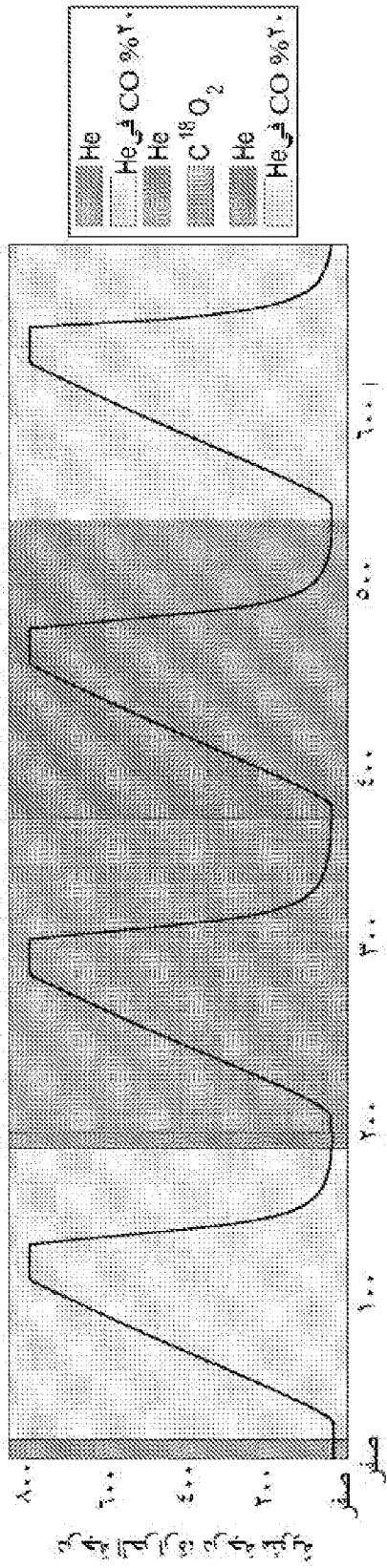
شكل ٣



شكل ٤

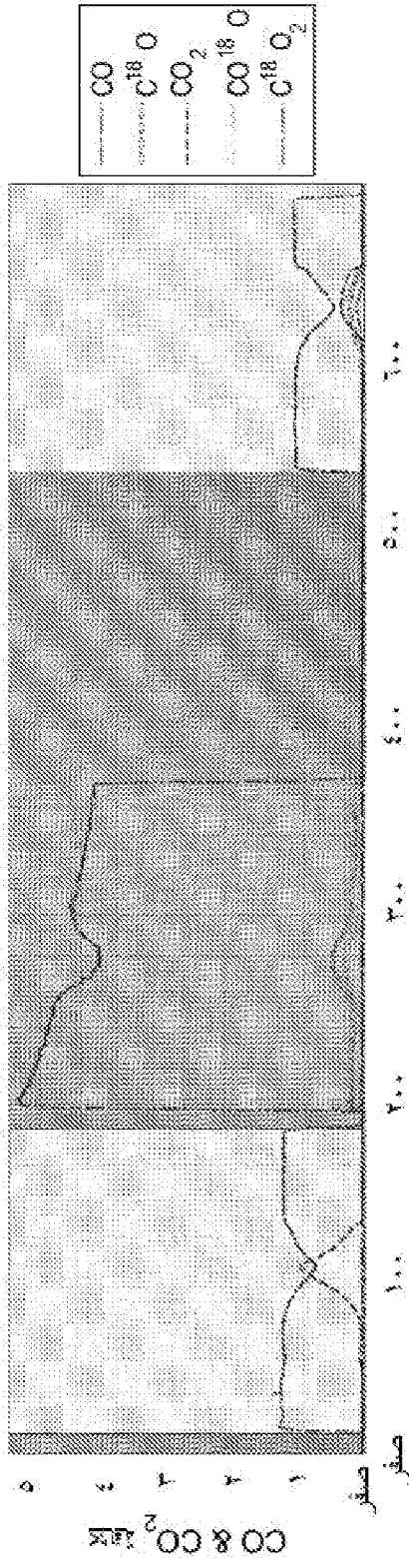


شكل ٥



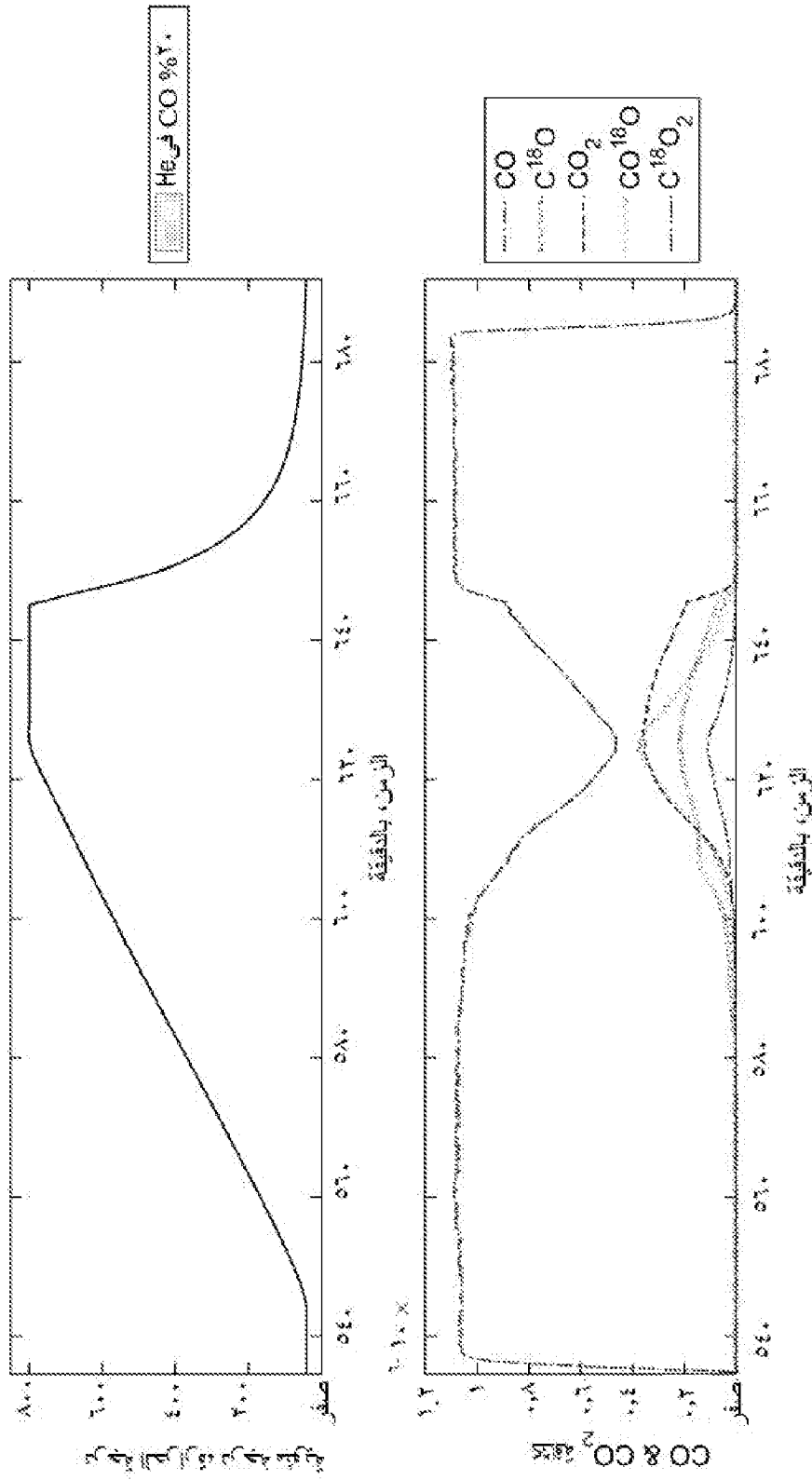
الزمن بالثانية

١٠٠ X

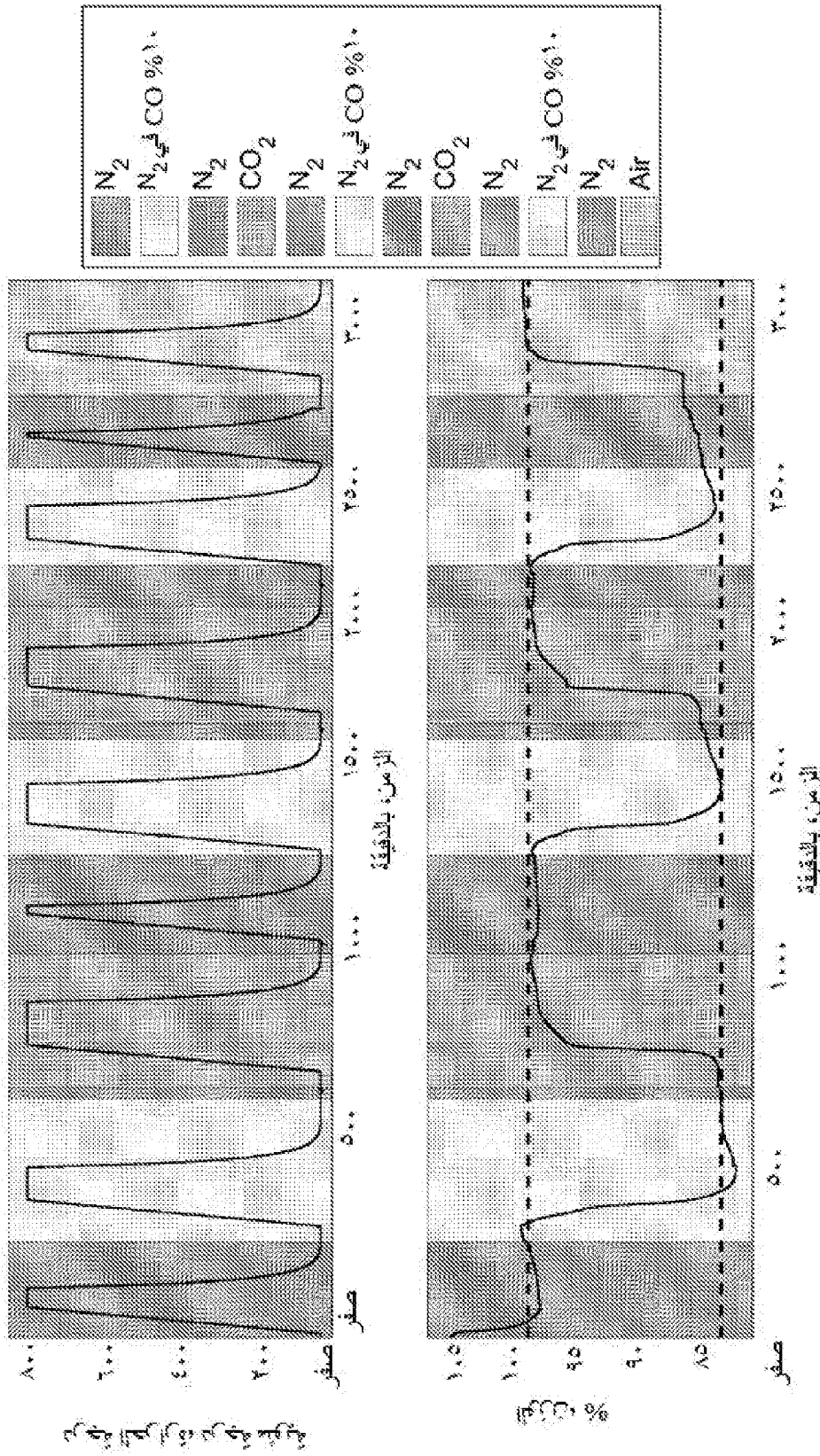


الزمن بالثانية

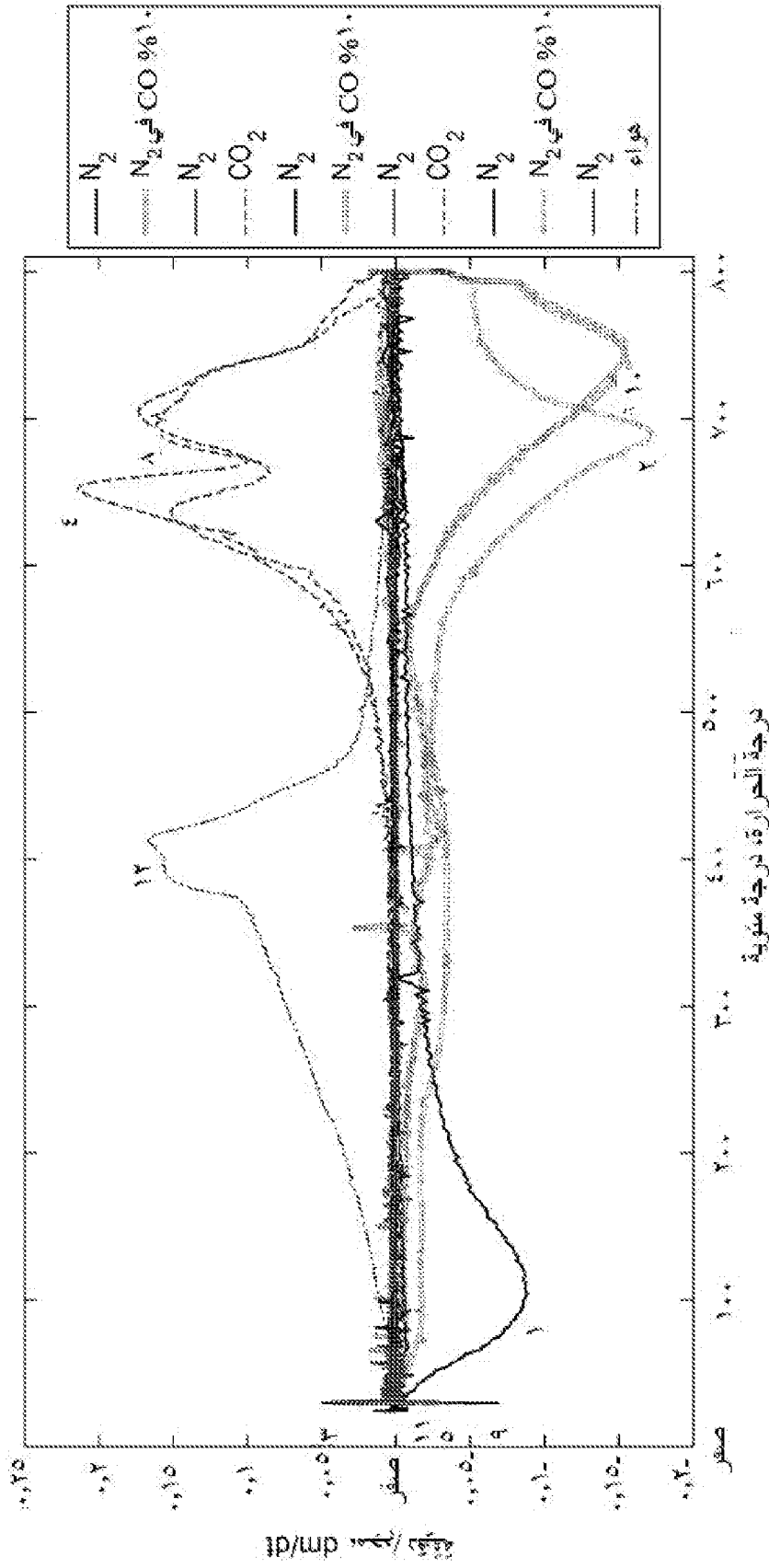
شكل ٦



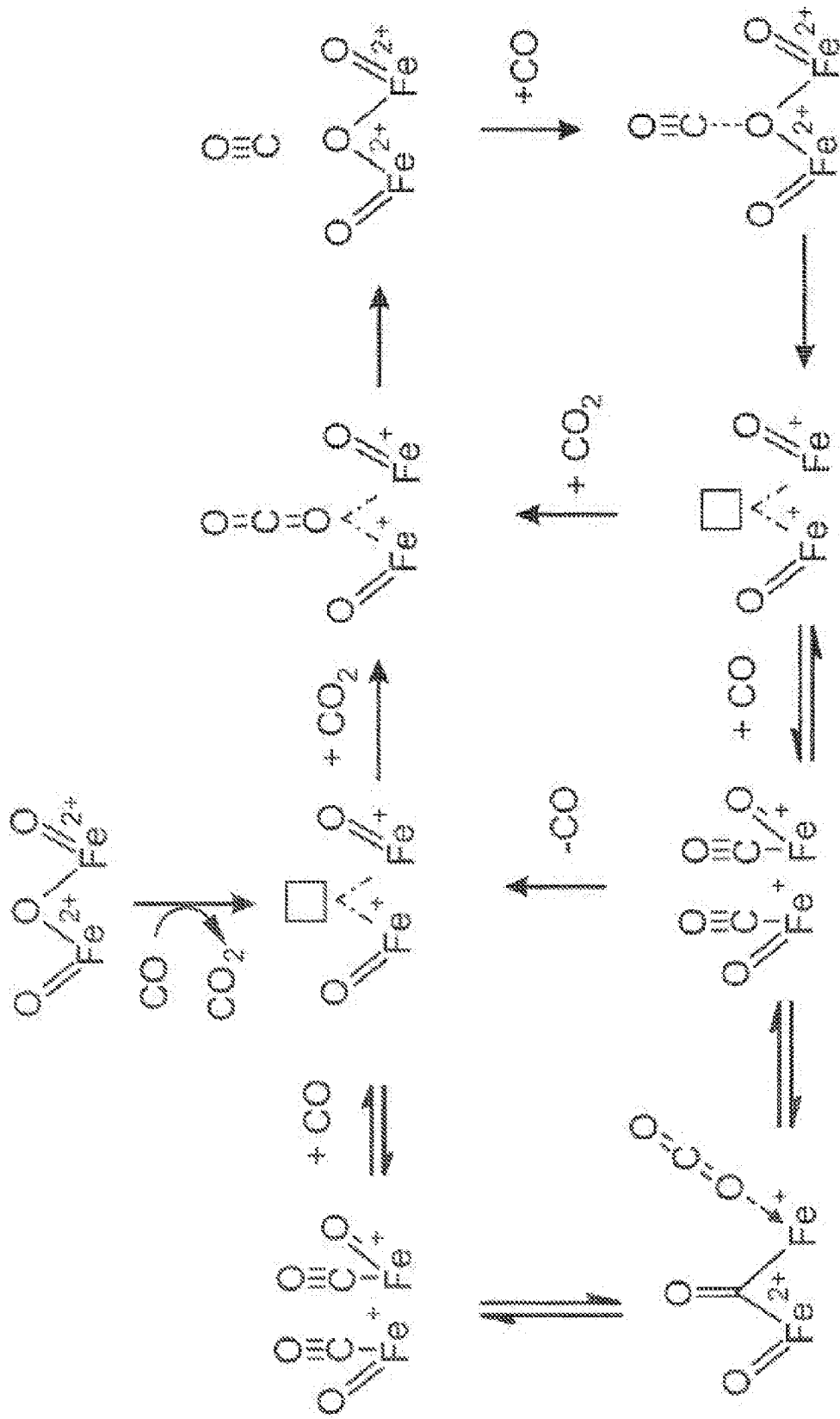
شكل ٧



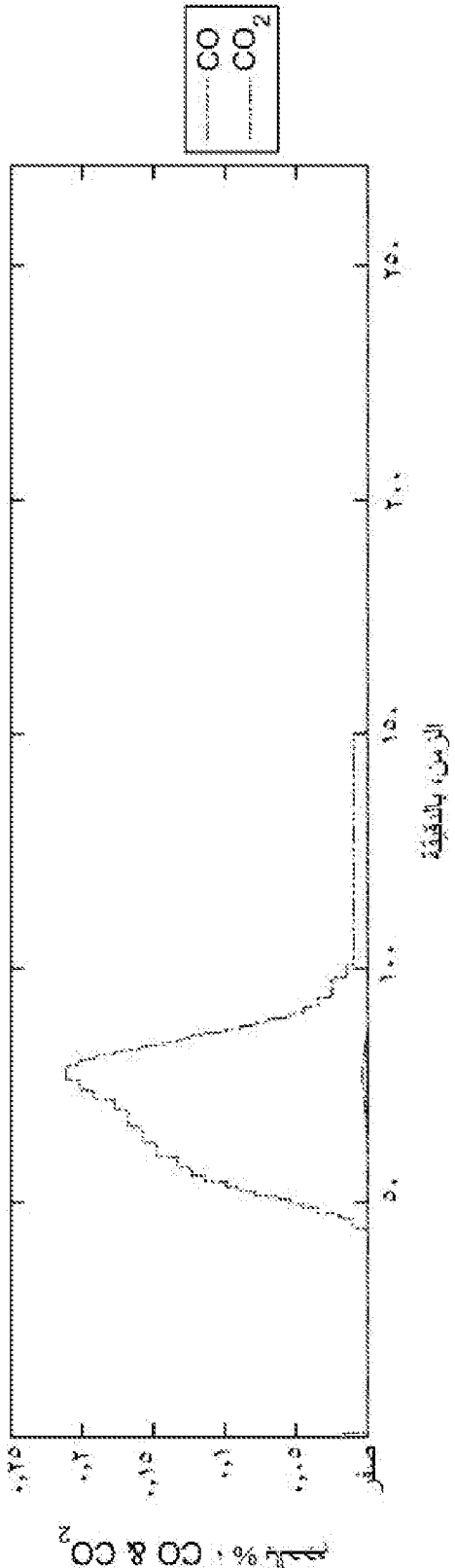
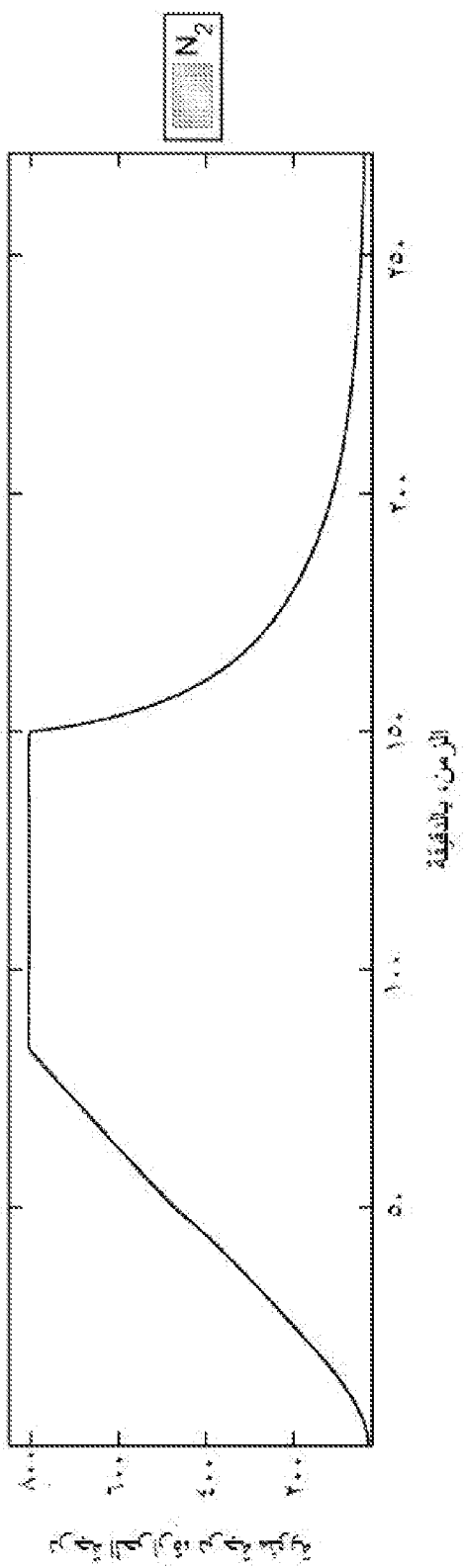
الشكل ٨



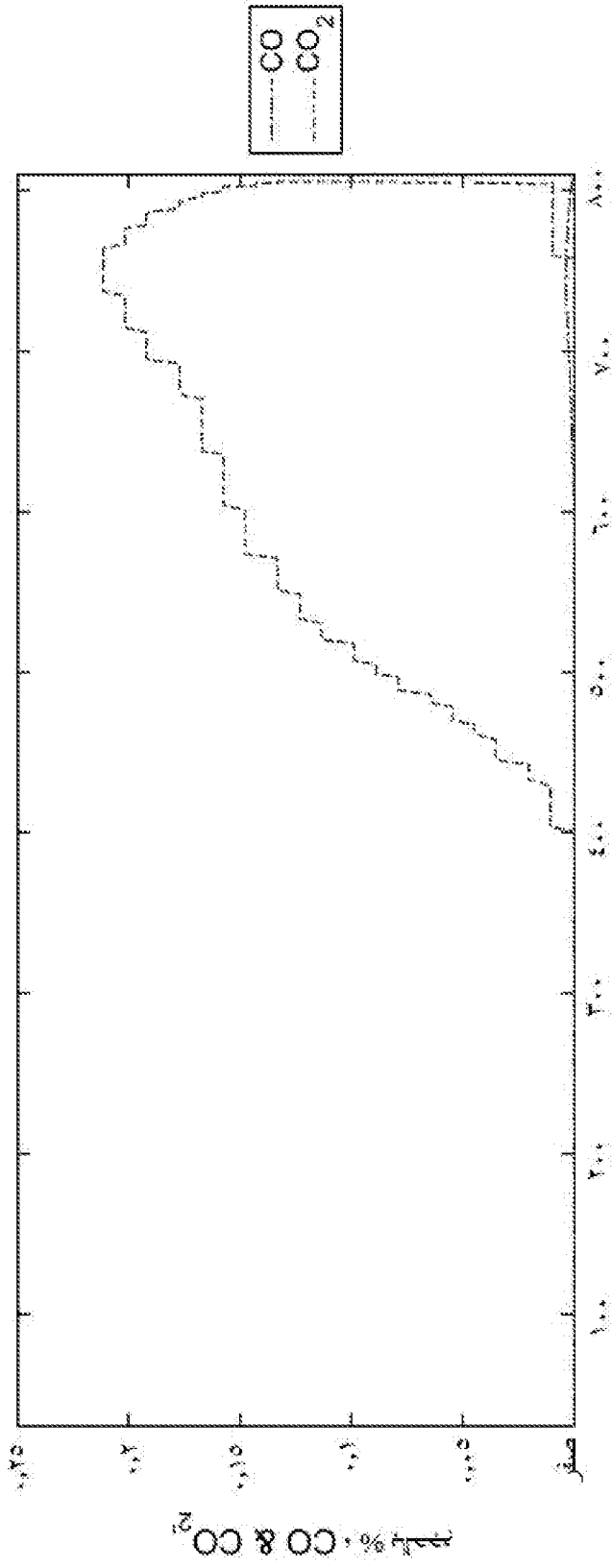
شكل ٩



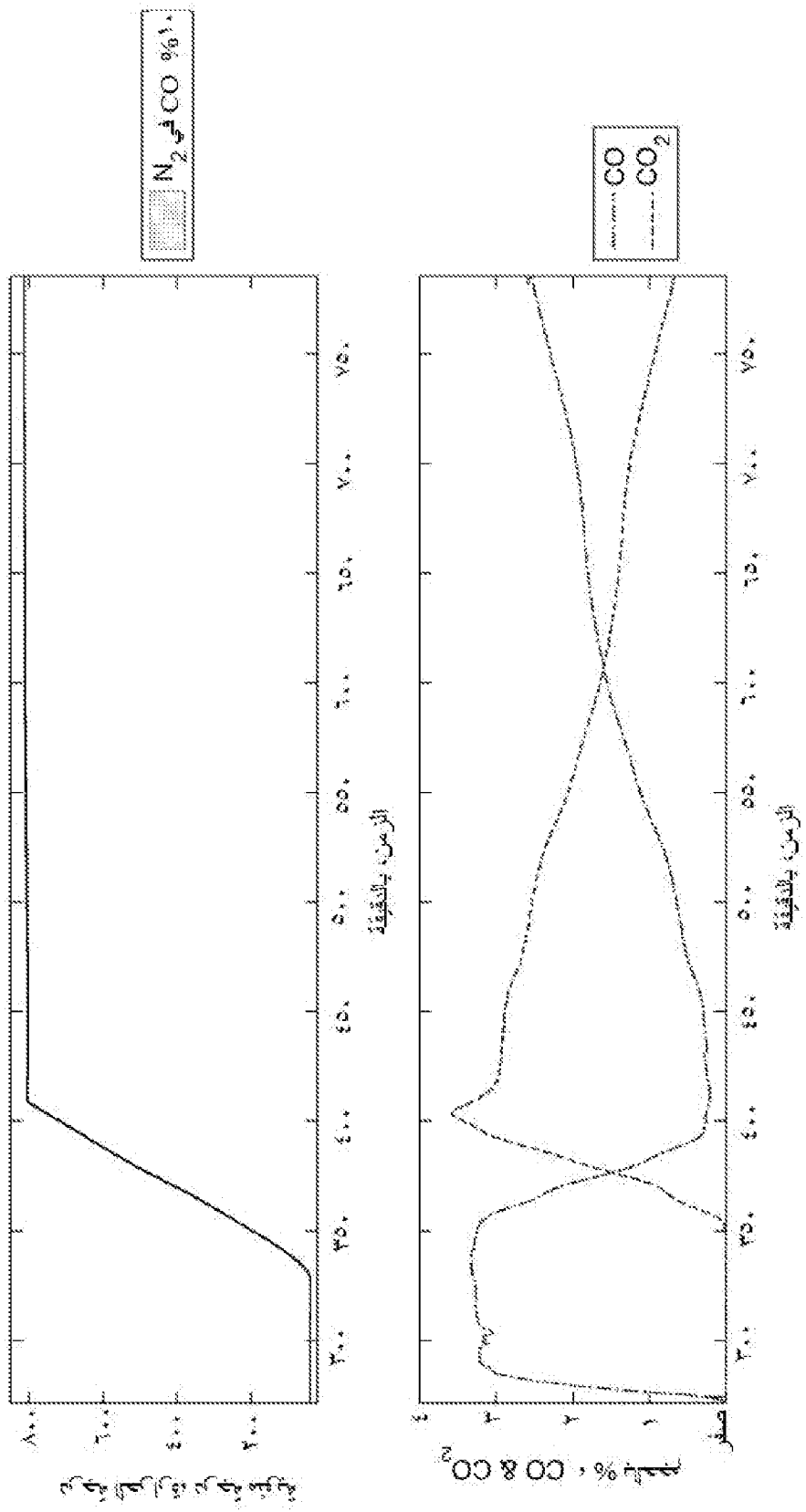
١٠. ٤٤٤



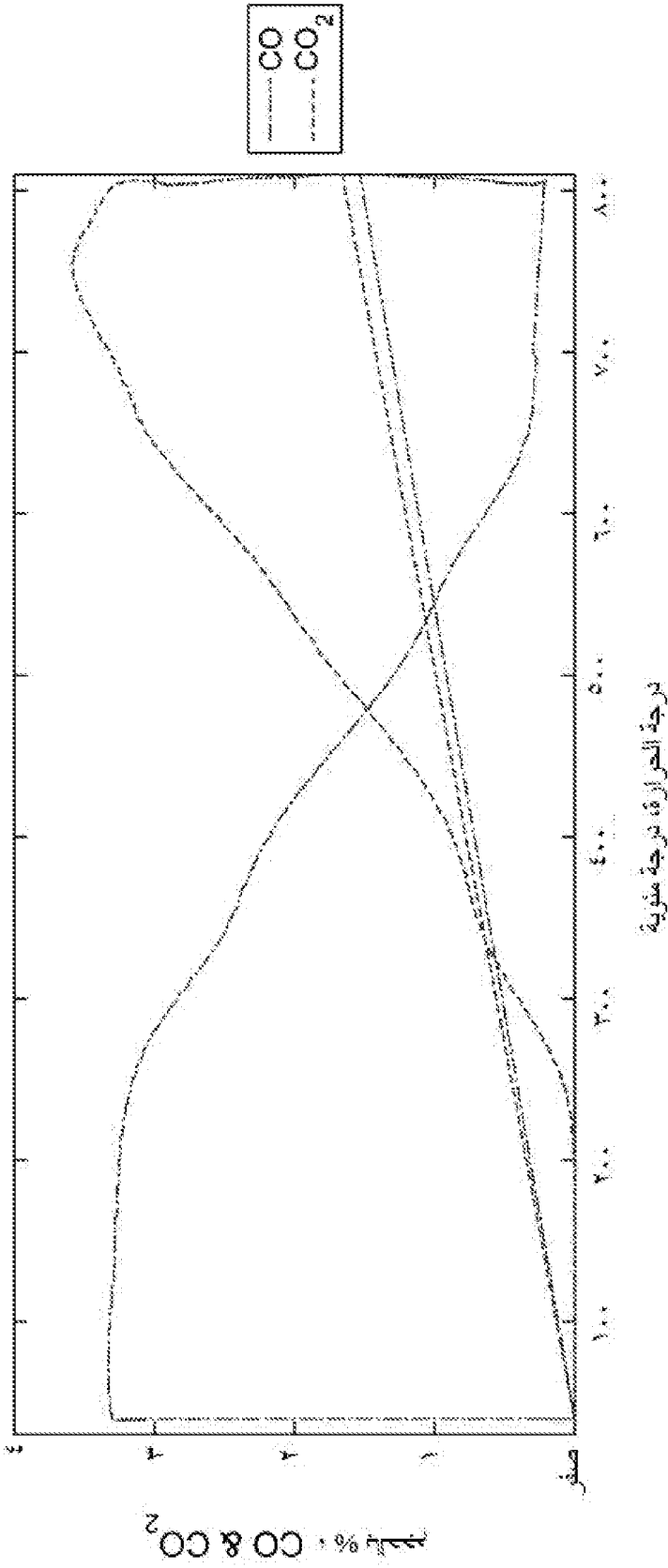
شكل (1)



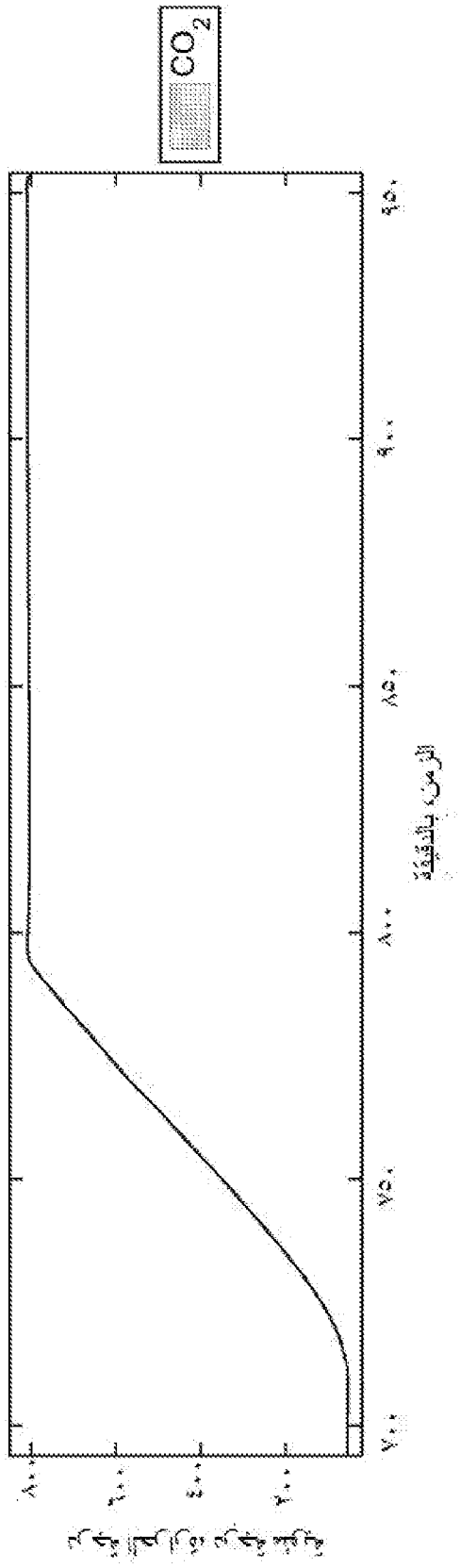
شكل ١٢  
درجة الحرارة، درجة مئوية



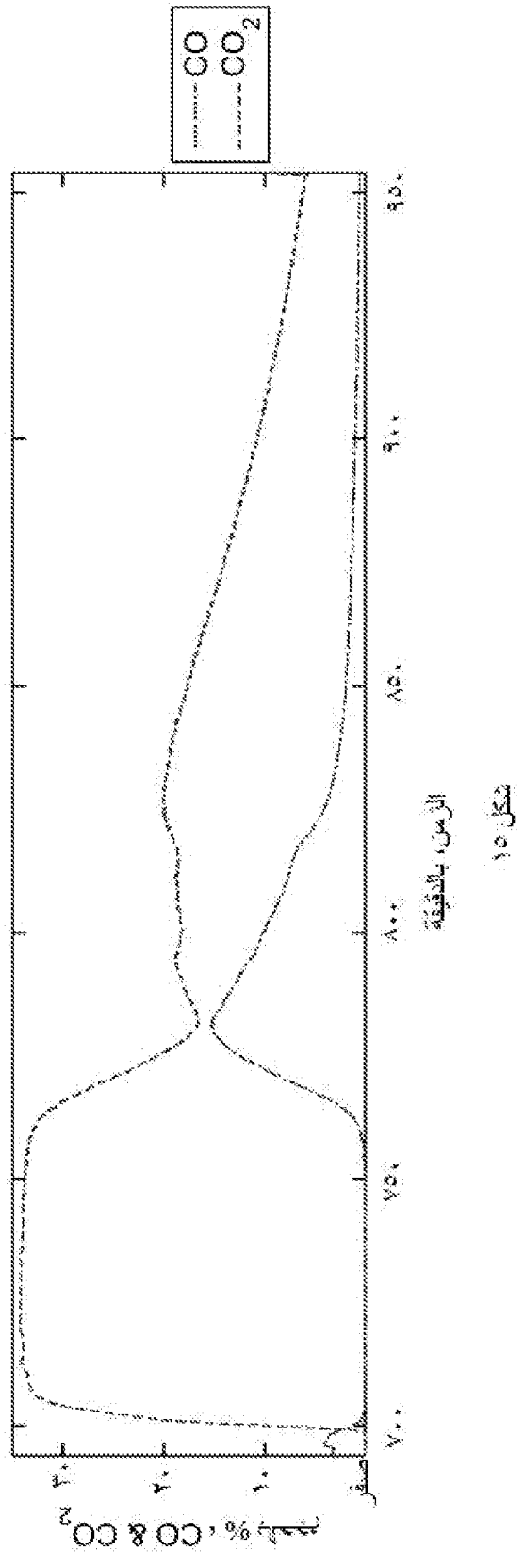
شكل ١٣

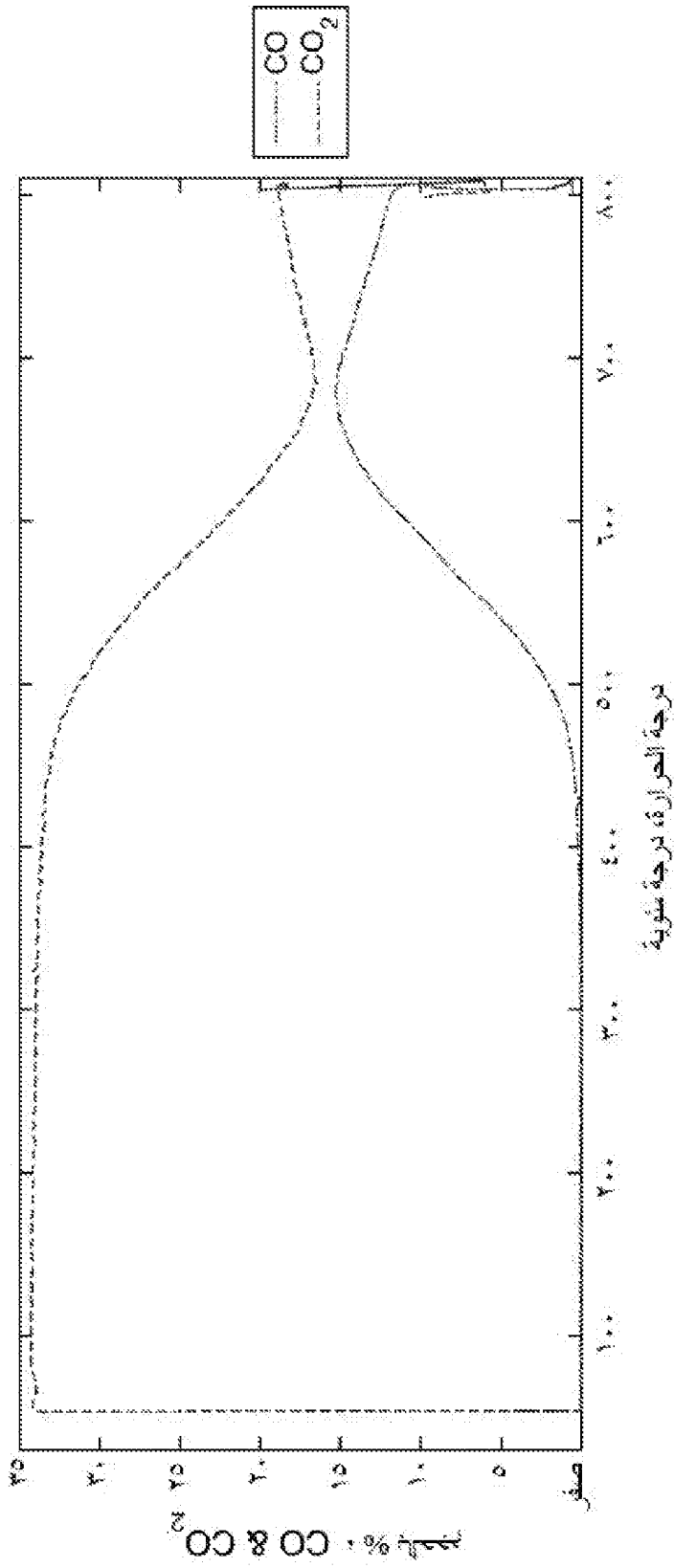


شكل ١٤

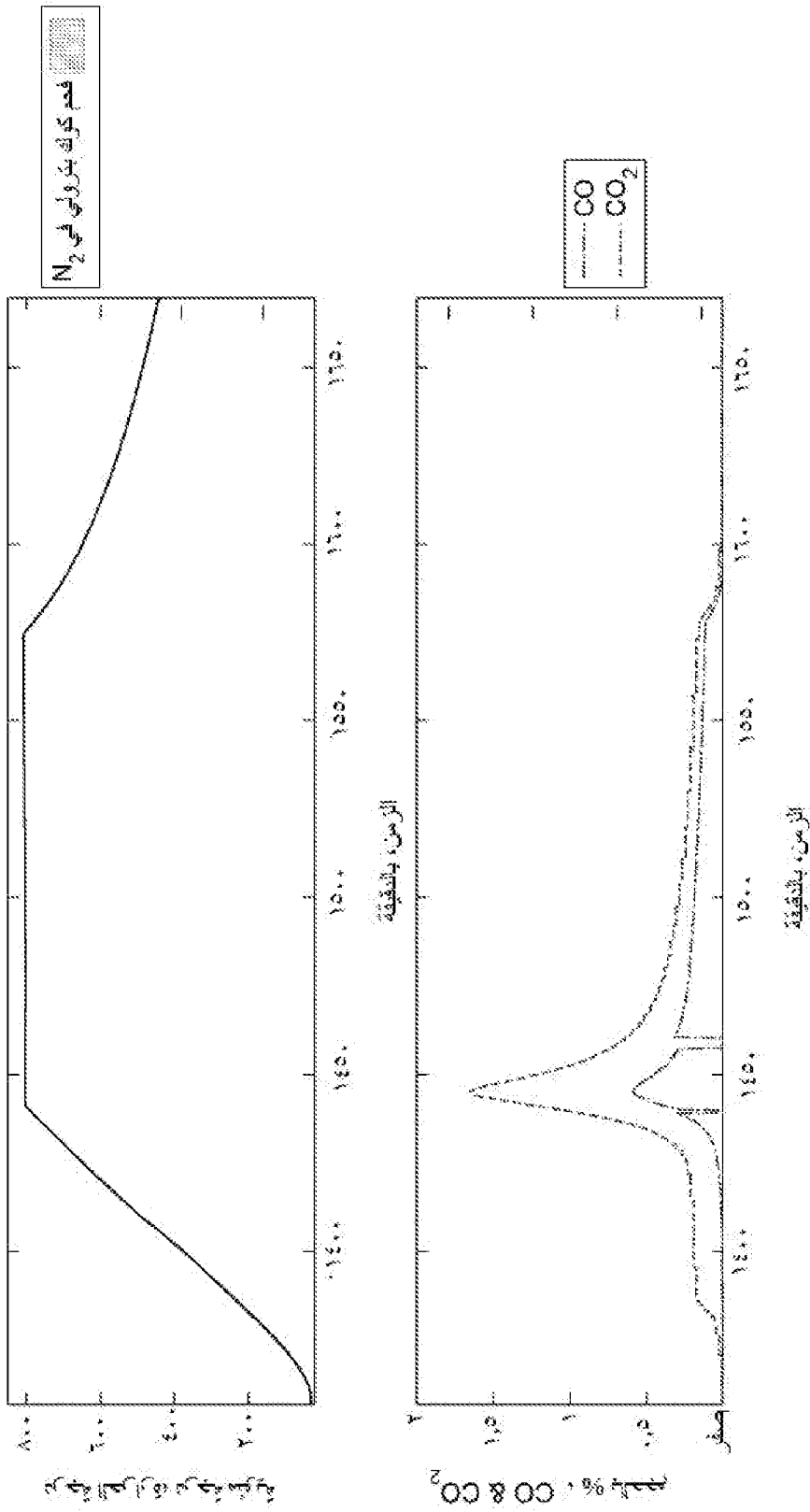


-١٠-

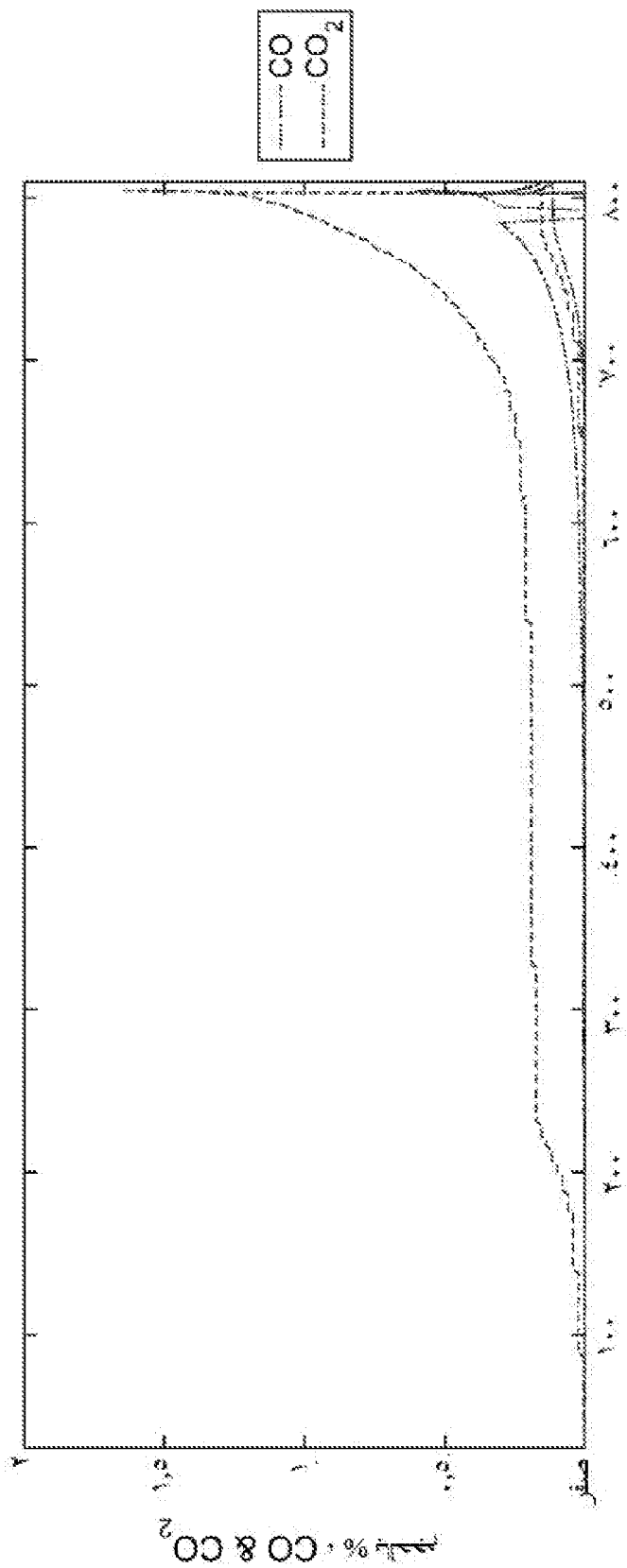




شكل ١٦

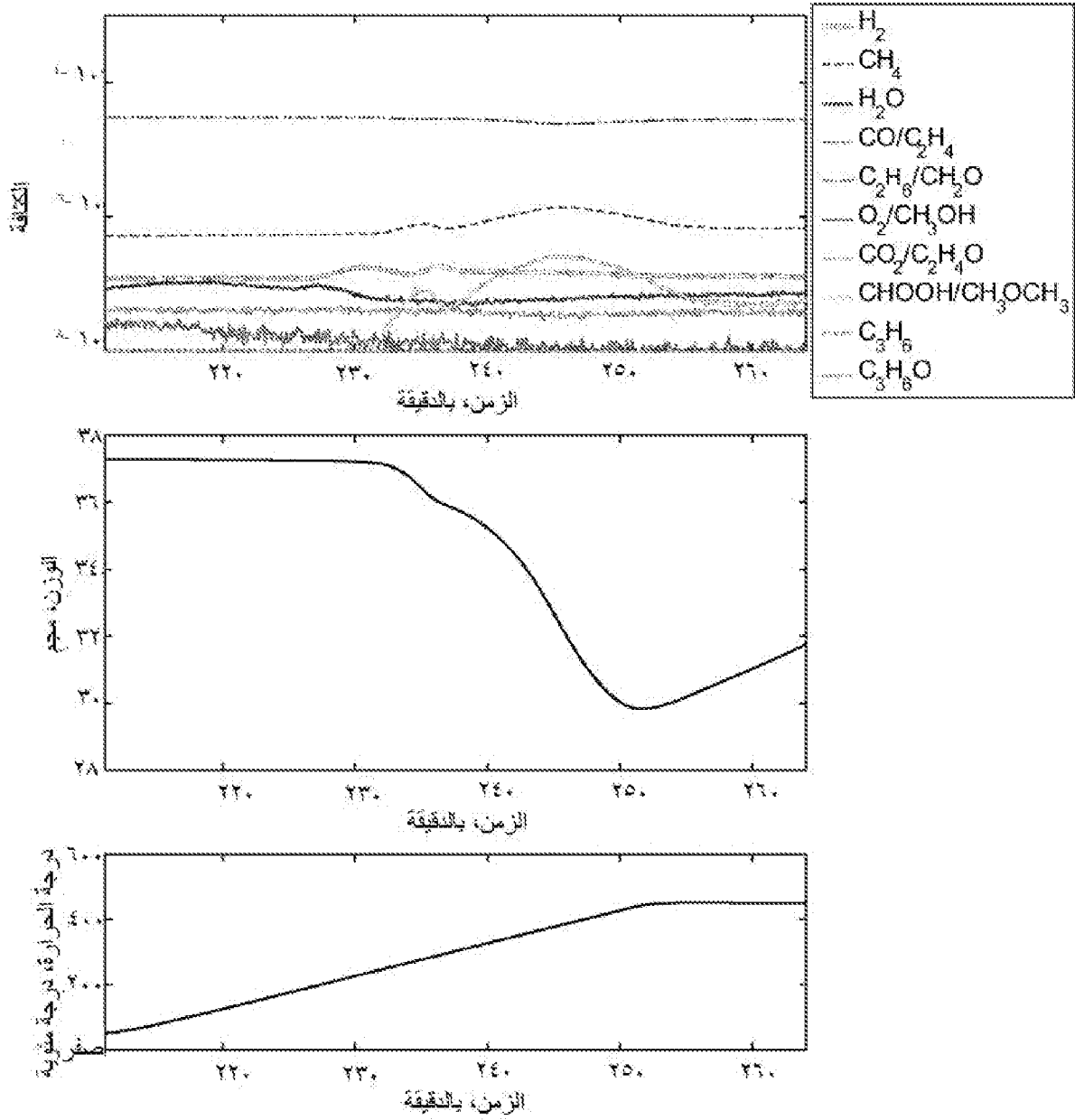


شكل ١٧

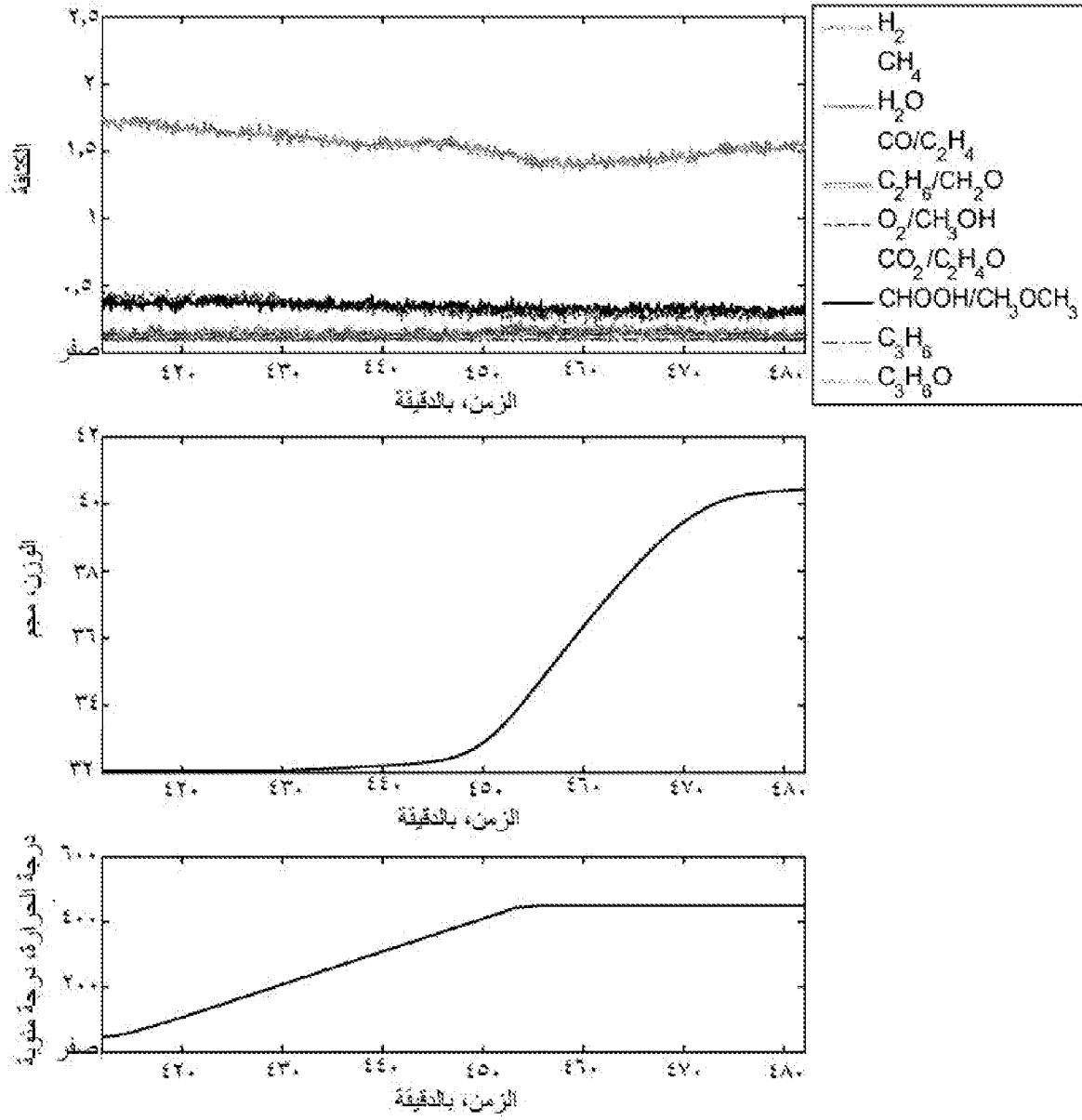


درجة الحرارة، درجة مئوية

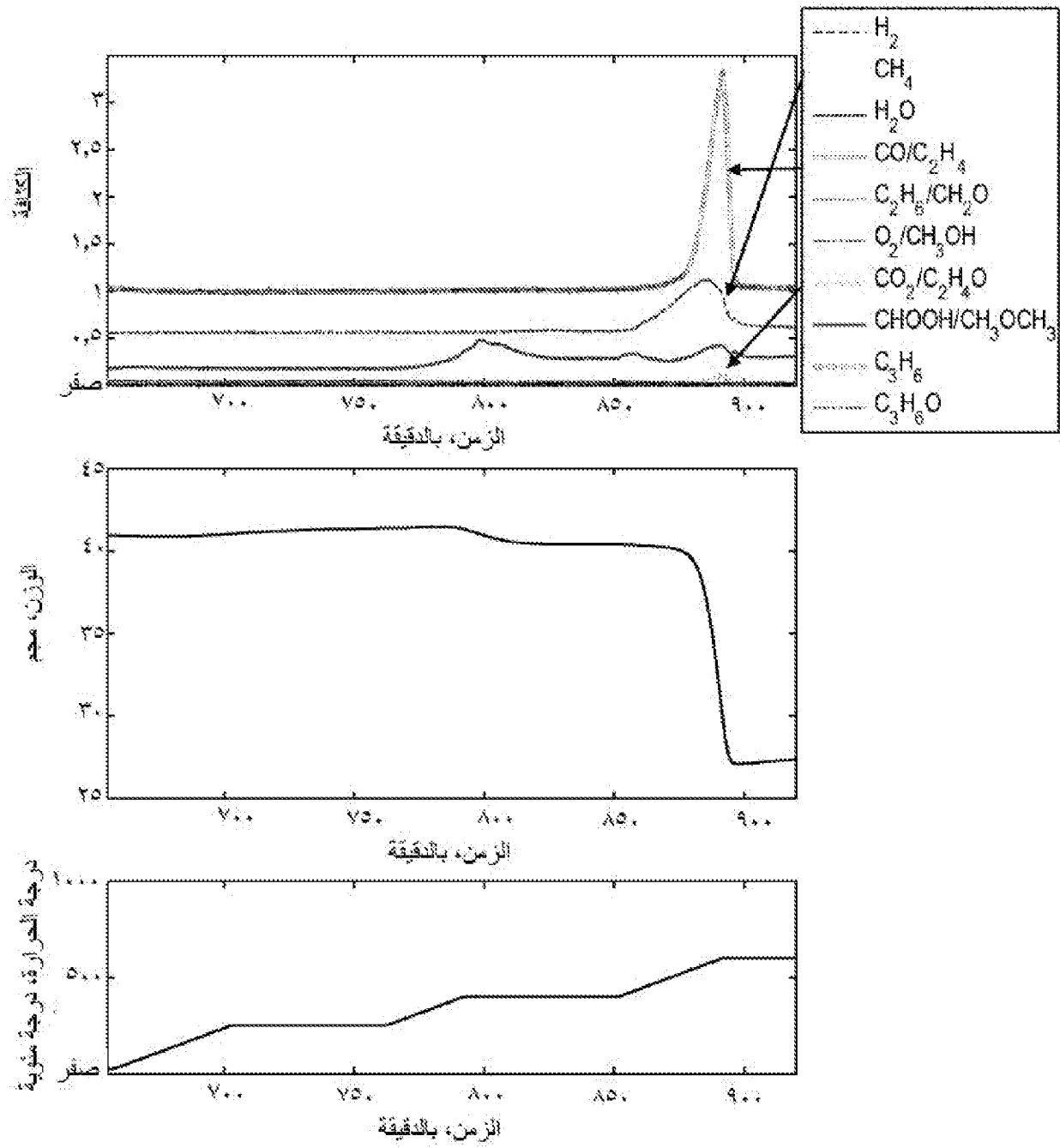
شكل ٦٨



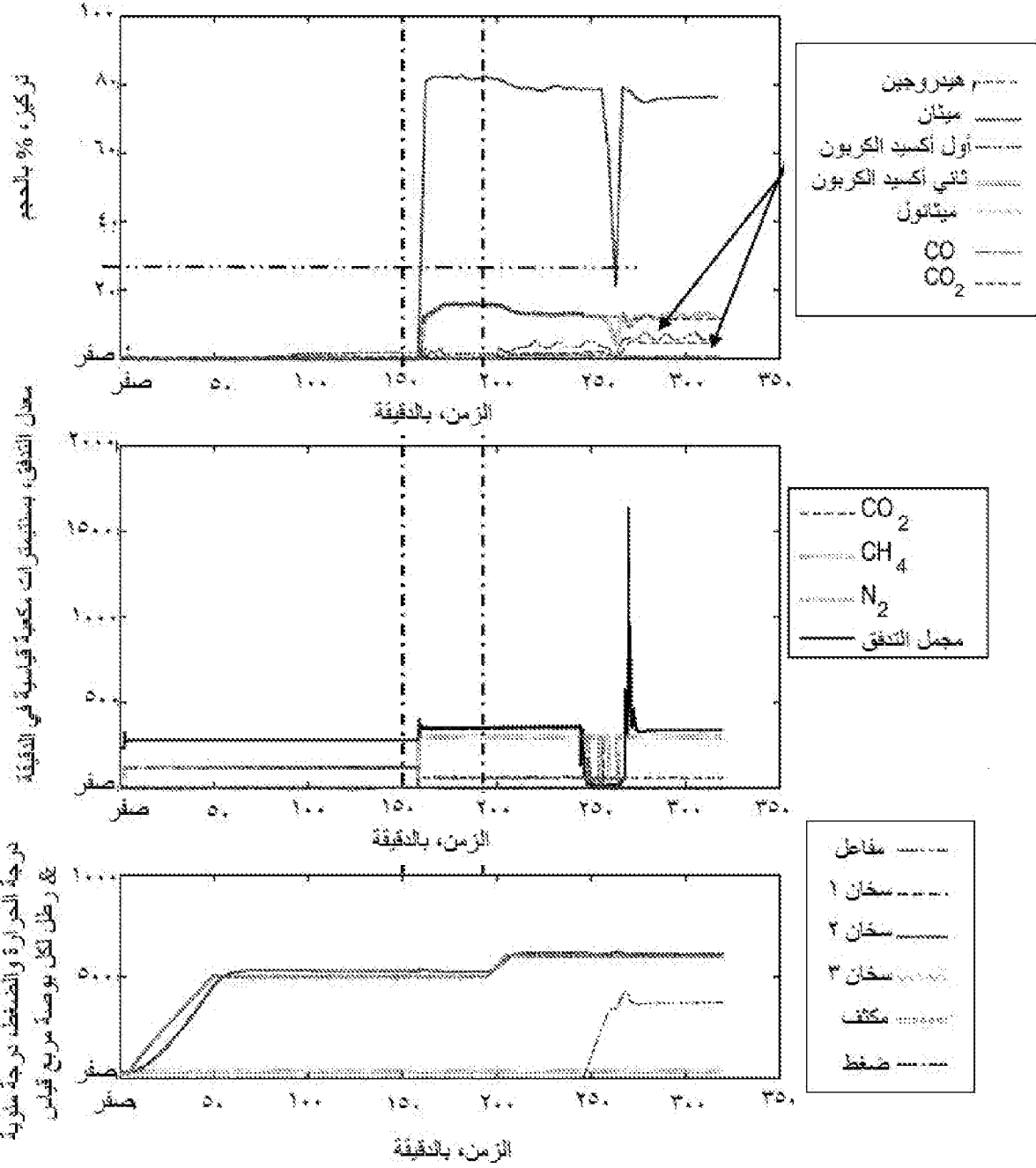
شكل ١٩



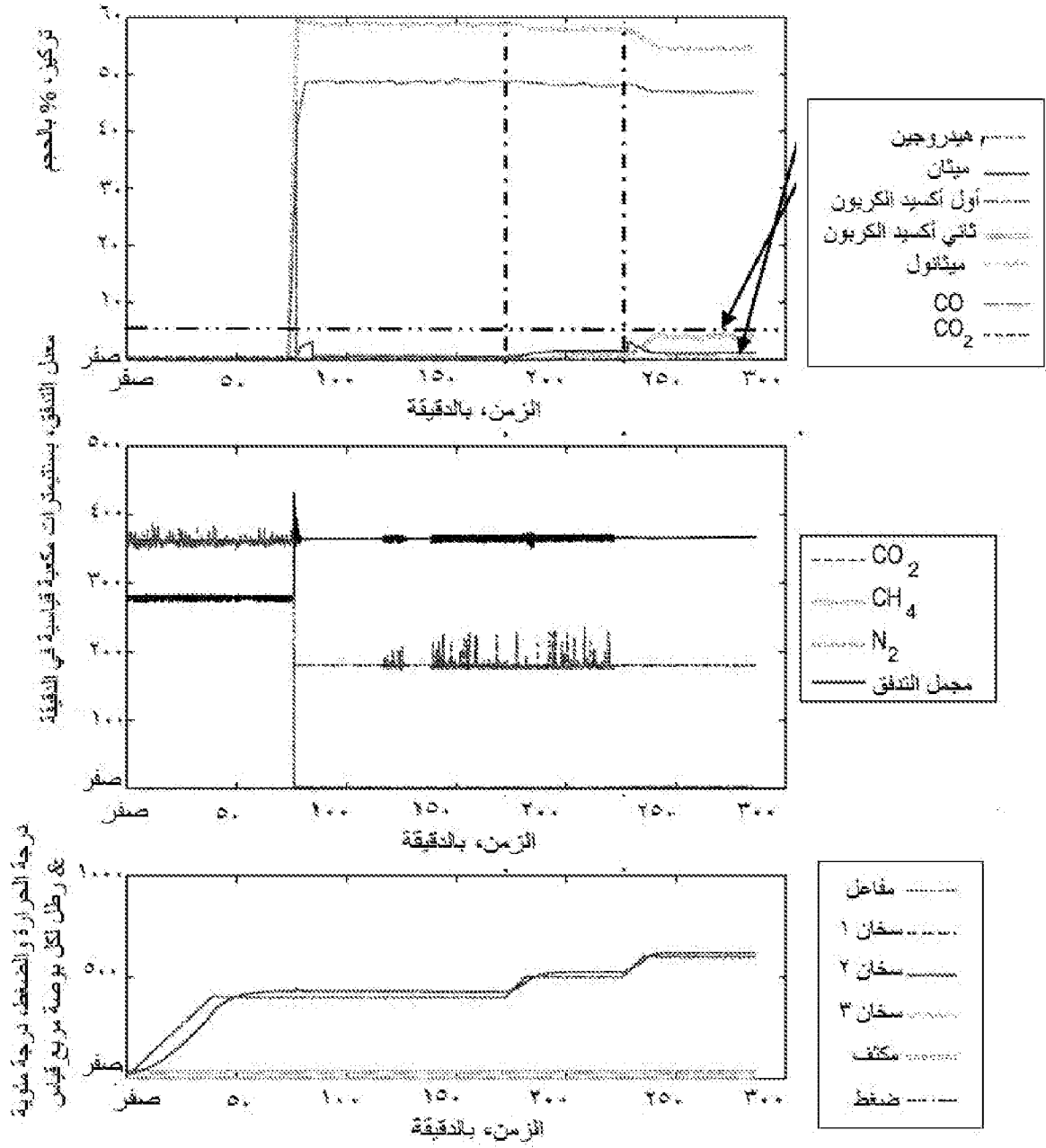
شكل ٢.



شكل ٢١

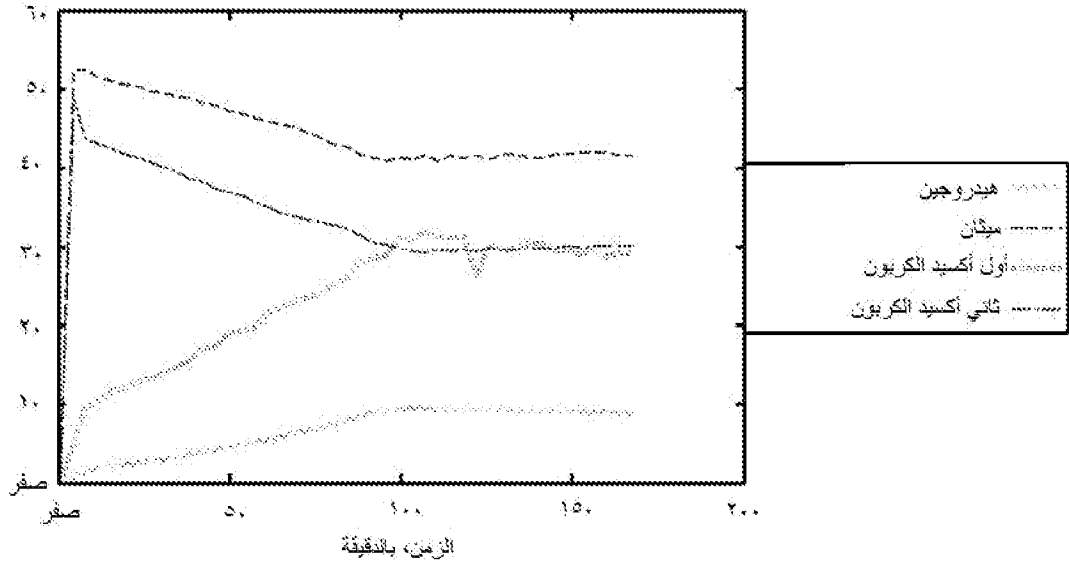


شكل ٢٢

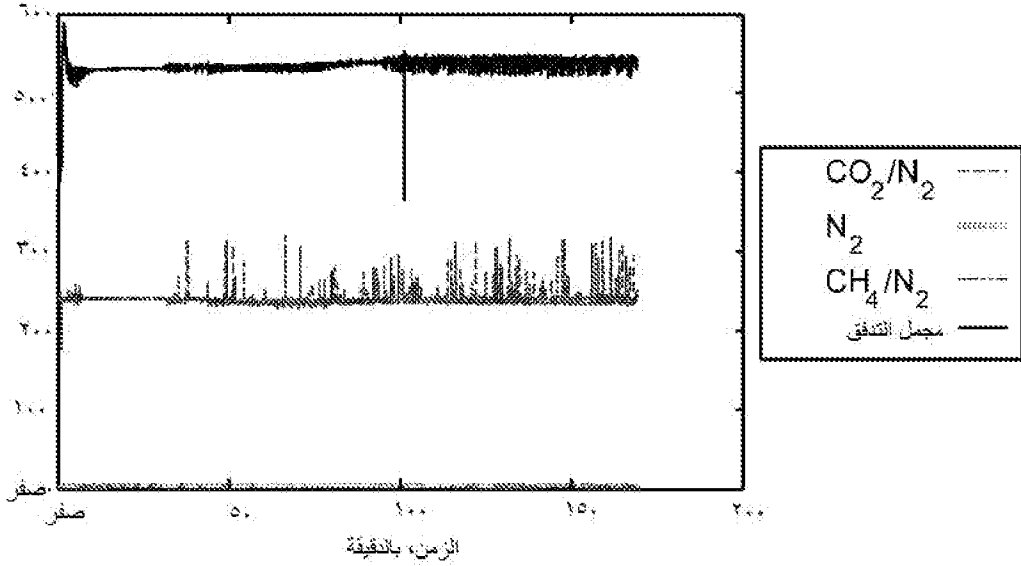


شكل ٢٣

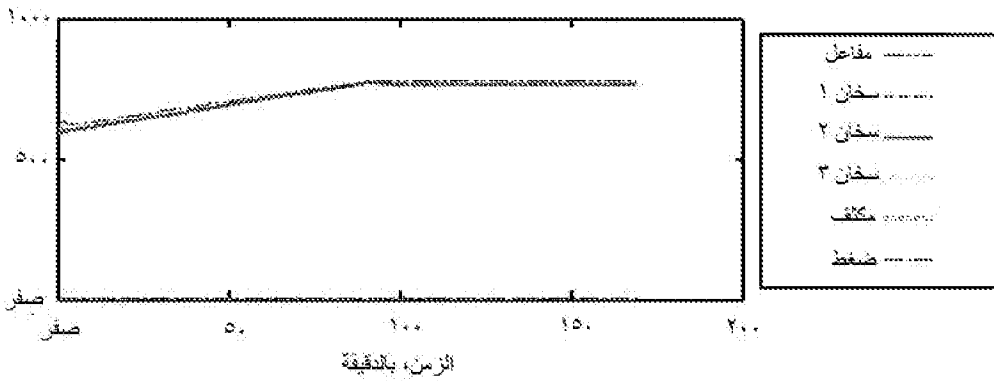
تركيز، % بالحجم



معدل التدفق، يستبشرات كمية قياسية في الدقيقة



درجة الحرارة والضغط، درجة مئوية، % رطوبت لكل بوصة مربع قياس



شكل ٢:



## مدة سرعان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي

ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية

بريد الكتروني: [patents@kacst.edu.sa](mailto:patents@kacst.edu.sa)