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

[11] رقم البراءة : ٢٠٢٠
[45] تاريخ المنح : ١٤٢٩/٠٥/٢٨ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٨/٠٦/٠٢ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: روبيرت جيه. الين، أندريا اف. جولا
[73] مالك البراءة: دي نورا اليترودي اس.بي.ايه.
عنوانه: فيا دي كانزي ١ ، ميلان٢٠١٣٤، ايطاليا
[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٠٥٢٦٠٠٠٤
[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٦/٠١/٠٣ هـ
الموافق : ٢٠٠٥/٠٢/١٢ م

[51] التصنيف الدولي[8] :
Int. Cl.[8]:B01J 27/02

[56] المراجع:

براءة أمريكية	٢٨٣٨٣٧٥	١٩٥٨/٠٦/١٠م
براءة أمريكية	٤٠٢٤٠٧٩	١٩٧٧/٠٥/١٧م

اسم الفاحص: عادل بن عبدالله السليمان

[54] اسم الاختراع: تخليق محفزات من كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulphide catalysts في وسط مائى خالى من أيون الكبريتيد sulfide ion

[57] الملخص: يتعلق الإختراع الحالى بمحفز من كبريتيد لمعدن نفيس noble metal sulfide catalyst ، يتم الحصول عليه بتفاعل مادة مُنتِجة لواحد على الأقل من المعادن النفيسة مع نوع يحتوى على مجموعة الثيو thio في وسط مائى خالى تماماً بصفة أساسية من ايون الكبريتيد sulfide ions + يكون مُفيداً فى صورة محفز كهربائى electrocatalysts فى لتحليل الكهربائى المانع أو لمزيل للإستقطاب (electrolysis) لـــ حمض الهيدروكلوريد hydrochloric acid .

٩ عناصر حماية

تخليق محفزات من كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulphide catalysts في وسط مائى خالى من أيون الكبريتيد sulfide ion

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الإختراع بمحفز catalyst ، وبالتحديد محفز كهربى electrocatalysts من كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide ، كما يتعلق بطريقة لإنتاجه.

تُعرف الكالكوجينيدات chalcogenides على نطاق واسع فى مجال الحفز الكهربى electrocatalysts ؛ وبالتحديد بصفة خاصة، يتم حالياً دمج المحفزات الكهربية electrocatalysts التى تتكون بصفة أساسية من كبريتيد الروثنيوم ruthenium sulfide والروديوم rhodium فى تركيبات أقطاب إنتشار الغاز للإستخدام كمهابط لإختزال oxygen فى بيئات قاسية للغاية بدرجة عالية، على سبيل المثال فى التحليل الكهربى غير المستقطب (المزيل للإستقطاب "electrolysis") لـــحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid .

ويتم تحضير كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide للإستخدام فى الحفز الكهربى electrocatalysts عن طريق رش كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide فى محلول مائى aqueous solution من مركب منتج مناظر للمعدن النفيس، وهو الكلوريد chloride عادةً، حسبما تم وصفه على سبيل المثال فى براءة الإختراع الأمريكية رقم ٦١٤٩٧٨٢ وهى تتعلق بمحفز كبريتيد الروديوم rhodium sulfide . ويتم بشكل مناسب تخليق محفزات كبريتيد المعدن النفيس noble metal sulfide catalysts بواسطة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide فى محاليل مائية فى وجود مادة حاملة موصّلة، تتكون فى معظم الحالات من جسيمات كربون

carbon particles . وبهذه الطريقة، يترسب كبريتيد المعدن النفيس بصورة إنتقائية على سطح جزيء الكربون، ويكون الناتج هو محفز مُحمَّل على كربون، والذى يكون مناسباً بصفة خاصة ليتم دمجه فى تركيبات قطب إنتشار الغاز التى تتميز بالفعالية الفائقة عند مقادير مخفضة لأحمال من المعدن النفيس. ويكون أسود الكربون carbon black ذو السطح الفائق، مثل Vulcan XC-72 المتوفر لدى مؤسسة .Cabot Corp بالولايات المتحدة الأمريكية مناسباً بصفة خاصة فى هذا المجال.

وهناك طريقة مختلفة لتحضير محفزات كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide المحملة على كربون وتتكون من تشريب (نقع) أوليٍّ رطب بمادة حاملة من الكربون مع ملح لمركب مُنتج للمعدن النفيس، على سبيل المثال، chloride معدن نفيس، حيث يُستتبع ذلك بواسطة تبخير المذيب وإجراء تفاعل طور الغاز gas-phase reaction فى كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide مخفف فى درجة حرارة الغرفة أو درجة حرارة مرتفعة، وبذلك يتشكل الكبريتيد sulfide فى طور مستقر. إن هذا على سبيل المثال، قد تم كشف النقاب عنه فى الطلب المؤقت الذى لم يتم البت فيه مع هذا الطلب برقم مسلسل ٦٠/٤٧٣٥٤٣ والذى يتعلق بمحفز كبريتيد الروثنيوم ruthenium sulfide .

وفى حالة الروديوم rhodium ، وقبل إستخدامه، تخضع محفزات كبريتيد المعدن النفيس noble metal sulfide catalysts التى تم الحصول عليها بهذه الطريقة إلى معالجة حرارية مثبتة كافية، فى درجة حرارة تتراوح عادةً بين (٣٠٠ °م) و (٧٠٠ °م). وفى حالات أخرى، يمكن أن تكون درجة الحرارة المنخفضة التى تبلغ (١٥٠ °م) مناسبة للمعالجة الحرارية الملائمة.

وعلى الرغم من أن هذه المحفزات تُظهر أداءاً جيداً فيما يتعلق بنشاط وفعالية إختزال oxygen والثبات فى البيئات القاسية للغاية، مماً يجعلها بالفعل المواد الوحيدة القابلة للتطبيق والإستخدام

بصورة فعلية لمحفزات إختزال الاكسجين oxygen فى التحليل الكهربى لـ hydrochloric acid ، إلاَّ أن إنتاجها عن طريق مسار hydrogen sulfide يتأثر ببعض العقبات.

أولاً، يطرح إستخدام أنواع خطيرة للغاية فى عملية التخليق مثل كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide ، وهو غاز مؤذ أو ضار بالصحة وقابل للاشتعال، تساؤلات خطيرة تتعلق بالبيئة وصحة الإنسان. ويعتبر إستخدام وتداول كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide أمراً دقيقاً جداً ويمكن أن يتم تناوله أو تداوله فقط بالرجوع إلى تدابير السلامة الواجب إتخاذها وتطبيق معايير الأمان المكلفة.

وثانياً، يمكن أن يؤدى الترسيب فى وسط توجد فيه أيونات كبريتيد حرة free sulfide ions إلى تكوين مركبات ذات نسب إتحاد عنصرى متغيرة أو مختلفة، ويمكن أن يعوق ذلك إعادة إنتاج المحفز المطلوب، وبصفة خاصة مع معادن نفيسة معينة، حيث تكون ايون الكبريتيد sulfide ions علاوة على ذلك عبارة عن أنواع سامة وغير صديقة للبيئة.

وهناك مواد متفاعلة أو كواشف معروفة أخرى لترسيب الكبريتيد sulfides ، مثل بولي كبريتيدات polysulfides ، أو حمض ثيو اسيتيك thioacetic acid أوثيو اسيتاميد thioacetamide وهى أقل خطورة من كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide ، ولكن لا يزال مسار التفاعل فى وسط مائى يتبع التأين المسبق أو الإماهة لهذه المركبات لتنتج ايون الكبريتيد sulfide ions الحرة غير المرغوبة.

وبناءً على ذلك فهناك مسار لطريقة تخليق بديلة لإنتاج كبريتيدات للمعادن النفيسة noble metal sulfides يتم إستخدامها فى محفزات إختزال oxygen ، فى عدم وجود أيونات كبريتيد حرة free sulfide ions وبصفة خاصة أنواع كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide السامة للغاية والقابلة للإشتعال بدرجة عالية، مماً يشكل بالتالى مطلباً مُلحاً لإنتاج محفز من كبريتيد معدن

نفيس noble metal sulfide بشكل ناجح، وفى النهاية لإستغلال عمليات كيميائية كهربية كبيرة بصورة فعالة مثل التحليل الكهربى غير المستقطب (المزيل للإستقطاب "electrolysis ") لـــحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid .

وستتضح هذه الأهداف والمميزات وغيرها وفقاً للإختراع من خلال الوصف التفصيلى التالى.

٥ **وصف عام للاختراع**

وفقاً لإحدى السمات، يتم توجيه الإختراع إلى محفز من كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide catalyst ، ويفضل أن يكون محملاً على أسود كربون carbon black ذى مساحة سطح كبيرة ، يتم الحصول عليه بتفاعل مركب مُنتج لمعدن نفيس noble metal متوافق، يُفضل الكلوريدchloride ، مع نوع كبريتى فى محلول مائى aqueous solution . ويُقصد بأسود الكربون carbon black ذى مساحة السطح الكبيرة أن يكون من نوع أسود الكربون carbon black بمساحة سطح تزيد عن ٥٠ م٢/ جم. ويُقصد بالنوع المحتوى على مجموعة thio أى نوع كيميائى chemical يحتوى على مجموعة thio ، مثل thiosulfates (thionic acids)، وأحماض تحتوى على مجموعة thio ومشتقات منها. وفى أحد النماذج المفضلة، يجرى التفاعل فى محلول مائى aqueous solution خالى بصفة أساسية من ايون كبريتيد sulfide ions . ويمكن أن يكون المحفز وفقاً للإختراع عبارة عن الكبريتيد sulfide أى معدن نفيس noble metal أو كبريتيد مخلوط mixed sulfide أيضاً لمعدن نفيس noble metal واحد على الأقل وعنصر مشترك واحد أو أكثر. وفى أحد النماذج المفضلة، يتم إختيار ذلك المعدن النفيس من مجموعة الروثنيومruthenium ، والروديوم rhodium ، والبلاتنيوم platinum ، والاريديوم iridium والبالاديوم palladium . وفى نموذج أكثر تفضيلاً يخضع المحفز لمعالجة حرارية فى درجة حرارة تتراوح من (١٥٠ °) إلى (٧٠٠ °م) قبل أن يتم إستخدامه.

ويكون المحفز وفقاً للإختراع مناسباً بصفة خاصة ليتم دمجه فى تركيبات أقطاب إنتشار الغاز التى يتم إنتاجها على شبكات موصّلة مثل أنسجة من الكربون أو شبكات معدنية metal meshes ، وبالتحديد مهابط إنتشار الغاز للتحليل الكهربى لـــحمض الهيدروكلوريد hydrochloric acid مع عدم إستقطاب الاكسجين oxygen ومهابط أخرى تستهلك oxygen فى بيئات قاسية للغاية بدرجة عالية.

ووفقاً لسمة أخرى من السمات، يتم توجيه الإختراع إلى طريقة لإنتاج محفز من كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide catalyst فى عدم وجود كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide ، وفى وسط خالى تماماً بصفة أساسية من أيون الكبريتيد الحر free sulfide ions ، حيث تشتمل هذه الطريقة على تفاعل محلول لمادة مُنتجة أو مركب مُنتج للمعدن النفيس، يكون عبارة عن chloride بصورة إختيارية ، مع محلول مائى aqueous solution يحتوى على نوع به مجموعة thio ، يفضل thiosulfates (thiosulfate) sodium أو ammonium أو محلول tetrathionate .

الوصف التفصيلى :

يمكن أن يشتمل محفز كبريتيد المعدن النفيس noble metal sulfide catalyst وفقاً للإختراع على كبريتيد لمعدن نفيس noble metal sulfide واحد، أو على الكبريتيد المخلوط mixed sulfide لمعدن نفيس noble metal ولمعادن أخرى نفيسة أو غير نفيسة noble or non-noble metals . وبناءً على ذلك، يمكن أن يشتمل محلول المركب المنتج للمعدن النفيس على مركبات منتجة لمعادن أخرى نفيسة أو غير نفيسة noble or non-noble metals . وعلى نحو بديل، يمكن أن يتم تحضير محفز من كبريتيد مخلوط mixed sulfide بتفاعل محلول المركب المنتج للمعدن النفيس ونوع به مجموعة thio تحتوى على معدن ثانى نفيس أو غير نفيس. ومن المعروف بصفة

عامة أن ايون الثيوسلفايت thiosulfate anion يمكن أن يشكل الكبريتيد sulfides بتفاعل فيه أكسدة وإختزال ، يعطى الكبريتيد sulfide واحد وايون الكبريتيد sulfate ion واحد كنواتج .

$$S_2O_3^{-2} + H_2O \rightarrow S^{-2} + SO_4^{2-} + 2H^+$$

وعلى الرغم من ذلك وجد المخترعون أنه فى ظروف معينة، يحدث تخليق كبريتيدات للمعادن النفيسة noble metal sulfide (على سبيل المثال الروديومrhodium ، أوالروثنيوم ruthenium ، أوالاريديوم iridium ، أوالبلاتنيوم platinum أوالبالاديوم palladium) من ثيوسلفايت thiosulfates بدون أى تحرر يمكن إكتشافه free sulfide ions . وبدون إرتباط الإختراع الحالى بأية نظرية معينة، يُفترض أن تحدث العملية بالتفاعل المباشر لـــ metal ion مع ذرة واحدة من ذرتى كبريت ، وينتج عن ذلك إنقسام الجزء المتبقى. وبصورة أكثر دقة، ففى المثال المذكور فيما يلى، لاحظ المخترعون أن المسار المفضل هو ذلك الذى يتضمن تفاعل الأكسدة والإختزال الجزئى، المعروف أيضاً بالتبادل المزدوج لنوع $S_2O_3^{-2}$ حيث تكون فيه ذرتا الكبريت غير متكافئتين وفقاً للمعادلة الكيميائية التالية للاتحاد العنصري :

$$S_2O_3^{-2} \rightarrow S^{-2}\, SO_3$$

ولاحظ المخترعون ثيوسلفايت thiosulfates تتفاعل بالتحديد مع بعض الفلزات الإنتقالية transition metals فى أس هيدروجينى (pH) يتراوح بين (٠,١) و(٤,٠) لتشكيل metal sulfides عندما يغلى المحلول المائى aqueous solution المحتوى على المادة المتفاعلة أو يصل إلى درجات حرارة (٥٠ م) و(١٠٠ م).

وعند إستخدام ثيوسلفايتthiosulfates لترسيب الكبريتيدات precipitation of sulfides ، يكون مقدار إضافة المواد المتفاعلة هاماً وحاسماً لتوفير محفز الكبريتيد sulfide catalyst المطلوب أو

المرغوب فيه. وفى الحقيقة، إذا تمت إضافة ثيوسلفايت thiosulfates أولاً إلى محلول حمضى acidic solution فى عدم وجود فلزات يُرغب فى ترسيبها، ربما يحدث تفاعل الأكسدة والإختزال التالي:

$$2H^{+} + S_2O_3^{-2} \rightarrow S^0 + SO_2 + H_2O.$$

وعلى العكس، عند وجود أيونات فلزية metal ions فى المحلول قبل إضافة ثيوسلفايت thiosulfate ، يتضح أن thiosulfates تظهر بأنها تكون مستقرة ، وبالتالى يُعاق تفاعل الأكسدة والإختزال، وبناءً على ذلك يسمح بالتبادل المزدوج للـ sulfide. وبخلاف ذلك، يكون مقدار إضافة المواد المتفاعلة أقل أهمية بالنسبة لأنماط أخرى من النوع المحتوى على مجموعة thio. فعلى سبيل المثال، تكون مركبات الـتتراثيونات "tetrathionate " مستقرة جداً فى المحلول الحمضى acidic solution ولا تتعرض لتفاعل أكسدة وإختزال من النوع المذكور بعاليه.

وفى الفن السابق، لم يُذكر فى الفن السابق ترسيب كبريتيدات من مشتقات حمض آخر به مجموعة thio مثل dithionate ($S_2O_6^{-2}$)، أو trithionate ($S_3O_6^{-2}$)، أو tetrathionate ($S_4O_6^{-2}$) أو pentathionate ($S_5O_6^{-2}$) أو heptathionate ($S_7O_6^{-2}$)، كما أنه لم يتضح مسارها بالكامل بعد. وعلى الرغم من ذلك، يمكن أن يحصل المخترعون على chalcogenides مختلفة للمعادن النفيسة من كل هذه الأنواع، فى ظروف مشابهة لتلك المتعلقة بترسيب الـ "thiosulfates"، مع عدم إكتشاف أية أيونات حرة free ions أيضاً فى أية خطوة من العملية.

ويفضل بصفة خاصة ترسيب كبريتيدات المعادن النفيسة noble metal sulfide أو المعادن المخلوطة بنوع tetrathionate (على سبيل المثال، ترسيبها بـ sodium tetrathionate)، حيث أن مركب sodium tetrathionate يُشكِّل منتجاً تجارياً منتشراً ورخيص الثمن. وفى هذه الحالة أيضاً، يحدث التفاعل مع الفلزات (المعادن) الإنتقالية فى مدى لأس هيدروجينى (pH) يتراوح

بين (٠,١) و(٤,٠) (ويفضل بين (١,٠ و ٤,٠)، وفى درجة حرارة تتراوح بين (٥٠ °م) ودرجة الغليان.

وفى أحد النماذج المفضلة، يتم إجراء التفاعل فى وجود جسيمات كربون carbon particles ذات مساحة سطح كبيرة أو جزيئات أخرى خاملة inert ، ومن المفضل جزيئات موصِّلة للحصول على محفز محمل من كبريتيدات المعادن النفيسة supported noble metal sulfide catalyst. وفى أحد النماذج المفضلة، تتم إضافة محلول المادة المتفاعلة المحتوية على مجموعة thio بكميات مختلفة، على سبيل المثال، من (٢) إلى (١٠) كميات مكافئة تتم إضافتها على فترات زمنية تتراوح من (١٥) ثانية إلى (١٠) دقائق. وفى أحد النماذج المفضلة ، وبعد إضافة محلول المادة المتفاعلة المحتوية على مجموعة thio إلى محلول المركب المنتج للمعدن النفيس، يتم تسخين المحلول الناتج إلى درجة الغليان لإتمام التفاعل [يمكن أن يستغرق هذا التفاعل من (٥) دقائق إلى ساعتين، وهذا يتوقف على نوع المادة المنتجة المختارة وظروف التفاعل]. ومن المفضل، أن يُستتبع التفاعل بإجراء تغيير فى لون السائل الطافى، وبذلك يمكن تحديد إتمام التفاعل بسهولة.

وفى نموذج أكثر تفضيلاً، تشتمل الطريقة وفقاً للإختراع أيضاً على تعريض المنتج الذى تم الحصول عليه بهذه الطريقة لمعالجة حرارية فى درجة حرارة تتراوح من (١٥٠ °م) إلى (٧٠٠ °م) قبل أن يتم إستخدامه.

وتهدف الأمثلة التالية إلى توضيح الإختراع بصورة أفضل بدون حصر أو تحديد لمجاله الذى يتحدد فى عناصر الحماية اللاحقة بشكل حصرى.

مثال (١)

يتم هنا وصف طريقة لترسيب rhodium sulfide على كربون من محلول مائى aqueous solution حمضى خالى من sulfide ions . وتتطلب تفاعلات ترسيب محفزات الكبريتيد لمعادن نفيسة noble metal sulfide catalysts أخرى، على سبيل المثال sulfides ruthenium ، أو platinum ، أو palladium أو iridium ، تضبيطات قليلة فقط يمكن أن يقوم بها ذوى الخبرة فى مثل هذا المجال من هذا الفن.

تمت إذابة (٧,٦٢) جم من $RhCl_3.H_2O$ فى لتر من ماء مُزال منه التأين deionized water ، وتم إرجاع المحلول (تحضير محلول من مركب منتج للمعدن النفيس). وتمت إضافة (٧) جم من أسود كربون carbon black ذى مساحة سطح كبيرة من نوع Vulcan XC72-R متوفر لدى مؤسسة Cabot Corporation إلى المحلول، وتمت معالجة الخليط بالموجات الصوتية sonicated فائقة التردد لمدة ساعة واحدة فى درجة حرارة (٤٠ م°) (تحضير محلول من مركب منتج للمعدن النفيس يحتوى أيضاً على جسيمات كربون carbon particles).

وتم تخفيف (٨,٦٤) جم من $(NH_4)_2S_2O_3$ فى (٦٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water ، وبعد ذلك تم تحديد أس هيدروجينى (pH) بلغ (٧,٦٤) (تحضير محلول مائى aqueous solution يحتوى على نوع به مجموعة thio).

وتم تسخين محلول rhodium / Vulcan إلى درجة حرارة (٧٠ م°) مع التقليب ومراقبة الأس الهيدروجينى (pH). وبمجرد الوصول إلى درجة حرارة (٧٠ م°)، تمت إضافة محلول thiosulfates فى (٤) كميات متكافئة (بلغ كل منها (١٥) مل)، حيث تمت إضافة كل كمية مكافئة كل دقيقتين. وبين كل إضافة وأخرى، تم إختبار ثبات كل من الأس الهيدروجينى (pH)، ودرجة الحرارة ولون المحلول.

وبعد إضافة الكمية الأخيرة من محلول الـ "thiosulfates "، تم تسخين المحلول الناتج إلى درجة حرارة (١٠٠ م)، ثم تم الاحتفاظ بدرجة الحرارة المذكورة لمدة ساعة واحدة. بعدها، تمت مراقبة التفاعل بإختبار تغيرات اللون: اللون الأول البرتقالي/ الوردى الداكن، الذى تغير تدريجياً إلى البنى عندما تقدم التفاعل، وفى النهاية أصبح عديم اللون عند إتمام التفاعل، وبالتالى، أشار أو دلل ذلك إلى حدوث إمتصاص كامل للنواتج على الكربون. ثم تم أيضاً إجراء إختبارات موضعية فى هذه المرحلة فى أوقات زمنية مختلفة بواسطة ورق أسيتات رصاص lead acetate paper ، أكدت عدم وجود أيون كبريتيد حر free sulfide ion فى وسط التفاعل فى أى وقت.

بعد ذلك، تم السماح للراسب بأن يستقر، ثم تم ترشيحه حينئذ. وتم غسل ناتج الرشيح بواسطة (١٠٠٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water لإزالة أية مادة متفاعلة زائدة. وبعد ذلك تم تجميع قالب ناتج الرشيح، ثم تم تجفيفه بالهواء فى درجة حرارة (١١٠ م) طوال الليل. وفى النهاية، تم تعريض الناتج المجفف لمعالجة بالحرارة فى جو من argon المتدفق لمدة ساعة واحدة فى درجة حرارة (٦٥٠ م)، مماً نتج عن ذلك فقداً فى الوزن بنسبة (٢٢,١٥٪).

وفى البداية، تم تمييز المحفز الناتج المحمل على كربون فى إختبار للتآكل للتحقق من ثباته فى وسط تحليل كهربى لـ hydrochloric acid. ولهذا الغرض، تم تسخين جزء من العينة حتى الغليان فى محلول hydrochloric acid (HCl) مشبع بالـ chlorine ، فى نفس الظروف التى تم الكشف عنها فى مثال (٤) من براءة الإختراع الامريكية رقم ٦١٤٩٧٨٢. وكان لون المحلول الناتج هو الوردى الخفيف المميز للصور الأكثر ثباتاً لـ rhodium sulfide .

لقد تم أيضاً إختبار الأداء الفعلى للتحليل الكهربى فى وسط hydrochloric acid للمحفز الذى تم تحضيره وفقاً لطريقة الإختراع وتم دمجه فى تركيب لإنتشار الغاز على شبكة موصلة حسبما هو معروف فى مثل هذا المجال من هذا الفن ، كما تم فحصه والتأكد منه. ثم تم الحصول على

طبقة مادة رابطة/ محفز مع كمية للمعدن النفيس تبلغ (١) مجم/ سم^{٢} على وسيلة نشر للغاز أساسها نسيج كربون من نوع يحمل العلامة التجارية ELAT® مُنتجة من قبل De North America/ USA وتم إستخدام PTFE من معلق مائى كمادة رابطة. بعدها، تم تلبيد قطب إنتشار الغاز الذى تم الحصول عليه بهذه الطريقة فى درجة حرارة (٣٤٠ °م) فى تهوية قسرية، وبعد ذلك تم إستخدامه كمهبط لإختزال oxygen فى خلية معملية للتحليل الكهربى لـ hydrochloric acid . وتم تسجيل جهد كهربى ثابت أقل من (١,٢) ڤولت فى تيار كهربى بمعدل (٤) كيلو أمبير/ م^{٢} بشكل متوافق وذلك أثناء فترة تشغيل لمدة أسبوعين، ويشير ذلك إلى أو يدلل على سلوك فائق من الناحية الكيميائية الكهربية.

مثال (٢)

تم تحضير محفز من rhodium sulfide مكافئ لذلك الخاص بالمثال السابق بطريقة مشابهة. ويتمثل الاختلاف فى إستخدام تتراثيونات الصوديوم sodium tetrathionate كنوع يحتوى على مجموعة thio بدلاً من ثيوكبريتيدات الامونيوم ammonium thiosulfate . ثم تمت إذابة (٧,٦٢) جم من $RhCl_3\ H_2O$ فى (١) لتر من ماء مُزال منه التأين deionized water ، وتم إرجاع المحلول (تحضير محلول من مركب منتج للمعدن النفيس). وتمت إضافة (٧) جم من أسود كربون carbon black ذى مساحة سطح كبيرة من نوع Vulcan XC72-R متوفر لدى مؤسسة Cabot Corporation إلى المحلول، ثم تمت معالجة الخليط بالموجات الصوتية sonicated فائقة التردد لمدة ساعة واحدة فى (٤٠ °م) (تحضير محلول من مركب منتج للمعدن النفيس يحتوى أيضاً على جسيمات كربون carbon particles).

لقد تم تخفيف (١٨,٨٦) جم من $Na_2SO_4O_6 *2H_2O$ فى (١٠٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water ، وبعد ذلك تم تحديد أس هيدروجينى (pH) بلغ (٧,٧٢) (تحضير محلول مائى aqueous solution يحتوى على نوع به مجموعة thio). ثم تم تسخين محلول Vulcan/ rhodium إلى درجة حرارة (٧٠ م) مع التقليب ومراقبة الأس الهيدروجينى (pH). وبمجرد الوصول إلى درجة حرارة (٧٠ م)، تمت إضافة محلول tetrathionate فى (٤) كميات متكافئة (بلغ كل منها "٢٥" مل)، حيث تمت إضافة كل كمية متكافئة كل دقيقتين. وبين كل إضافة وأخرى، تم إختبار ثبات كل من الأس الهيدروجينى (pH)، ودرجة الحرارة، ولون المحلول.

وبعد إضافة الكمية الأخيرة من محلول tetrathionate ، تم تسخين المحلول الناتج إلى درجة حرارة الغليان لمدة ساعة واحدة. بعدها، تمت مراقبة التفاعل بإختبار تغيرات اللون : لون أصفر فى البداية، ثم تغير تدريجياً إلى اللونذ البنى عندما تقدم التفاعل، وفى النهاية أصبح عديم اللون عند إتمام التفاعل، وبالتالى، دلل ذلك أو أشار إلى حدوث إمتصاص كامل للنواتج على الكربون.

بعدها، تم أيضاً إجراء إختبارات موضعية فى هذه المرحلة فى أوقات زمنية مختلفة بواسطة ورق أسيتات رصاص lead acetate paper، أكدت عدم وجود أيون كبريتيد حر free sulfide ion فى وسط التفاعل فى أى وقت. ثم تم السماح للراسب بأن يستقر، ثم تم ترشيحه بعد ذلك. بعدها، تم غسل ناتج الرشيح بواسطة (١٠٠٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water لإزالة أية مادة متفاعلة زائدة، وبعد ذلك تم تجميع قالب ناتج الرشيح، ثم تم تجفيفه بالهواء فى درجة حرارة (١١٠ م) طوال الليل. وفى النهاية، تم تعريض الناتج المجفف لمعالجة بالحرارة فى argon المتدفق لمدة ساعتين فى درجة حرارة (٦٥٠ م)، مماً نتج عن ذلك فقداً فى الوزن بنسبة (٢٤,٦٥٪).

بعدها، تم تعريض المحفز الناتج المحمل على كربون لنفس إختبار التآكل والإختبارات الكيميائية الكهربية وفقاً للمثال السابق، وقد أوضح ذلك الحصول على نتائج مطابقة. وتم الحصول على محفز مكافئ من rhodium sulfide بإستخدام مركبات منتجة sodium trithionate ، و tetrathionate وheptathionate أيضاً تم تحضيرها مسبقاً وفقاً لطرق معروفة، مع تضبيطات قليلة يمكن لذوى الخبرة فى مثل هذا المجال القيام بها بسهولة. كما تم الحصول أيضاً على نتائج مشابهة للإختبارات الكيميائية الكهربية والتآكل فى هذه الحالات.

مثال (٣)

تم تحضير محفز catalyst من rhodium-molybdenum sulfide بالطريقة التالية: فى كأس سعة (٥٠٠) مل، تمت إضافة (٢٥٠ مل) من محلول $RHCl_3\ H_2O$ (٣) جم/ لتر تم إرجاعه مسبقاً (حوالى ٠,٧٥ جم من Rh، يكافئ ٠,٠٠٧٣ مول). ثم تمت إضافة (٣,٣٧) جم من أسود كربون carbon black بمساحة سطح كبيرة من نوع Vulcan XC 720R متوفر لدى مؤسسة Cabot Corporation إلى المحلول، ثم تمت معالجة الخليط بالموجات الصوتية sonicated فائقة التردد لمدة ساعة واحدة فى درجة حرارة (٤٠ م°) (تحضير محلول المركب المنتج للمعدن النفيس المحتوى على جسيمات كربون carbon particles). لقد تم تخفيف (١,٩) جم من tetrathiomolybdate $(NH_4)MoS_4$ فى (٧٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water (تحضير محلول من نوع به مجموعة thio يحتوى على فلز ثانى، فى هذه الحالة thionate فلز غير نفيس).

لقد تم تسخين محلول المركب المنتج من rhodium – Vulcan حتى درجة حرارة (٧٠ م°) مع التقليب ومراقبة الأس الهيدروجيني (pH). وبمجرد الوصول إلى (٧٠ م°)، تمت إضافة محلول tetrathiomolybdate فى أربعة كميات متكافئة، حيث تمت إضافة كل كمية مكافئة كل دقيقتين.

وبين كل إضافة وأخرى، تم إختبار ثبات كل من الأس الهيدروجينى (pH)، ودرجة الحرارة ولون المحلول. وبعد الإضافة الأخيرة لمحلول tetrathiomolybdate ، تم تسخين الخليط الناتج حتى درجة حرارة الغليان لمدة ساعة واحدة. بعدها، تمت مراقبة التفاعل بإختبار تغيرات اللون: لون أصفر فى البداية، ثم تغير تدريجياً إلى اللون الأصفر الفاتح مع تقدم التفاعل، وفى النهاية أصبح عديم اللون عند إتمام التفاعل، وهكذا تمت الإشارة إلى أو الاستدلال على حدوث الإمتصاص الكامل للنواتج على الكربون. بعد ذلك ، تم أيضاً إجراء إختبارات موضعية فى هذه المرحلة فى أوقات مختلفة بواسطة ورق أسيتات رصاص lead acetate paper ، وأكد ذلك عدم وجود أيون كبريتيد حر free sulfide ion فى وسط التفاعل فى أى وقت. ثم تم السماح للراسب بأن يستقر وتم ترشيحه بعد ذلك؛ ثم تم غسل ناتج الرشيح بواسطة (٥٠٠) مل من ماء دافئ مُزال منه التأين فى درجة حرارة (٨٠ °م) لإزالة أية مواد متفاعلة زائدة. وبعد ذلك تم تجميع قالب ناتج الرشيح وتجفيفه بالهواء فى درجة حرارة (١١٠ °م) طوال الليل.

مثال (٤)

تم تحضير محفز من rhodium sulfide – ruthenium بالطريقة التالية: فى كأس سعة (٥٠٠) مل، تمت إضافة (١٠٠) مل من محلول $RuCl_3H_2O$ (١٢) جم/ لتر تم إرجاعه مسبقاً [حوالى (١,٢) جم من (Ru^{+3})] و(١٠٠) مل من محلول $RhCl_3\ H_2O$ (٣) جم/ لتر تم إرجاعه مسبقاً (حوالى ٠,٧٥ جم من Rh)، بنسبة جزيئية ناتجة تبلغ (٨٠٪) تقريباً من Ru و(٢٠٪) تقريباً من Rh. ثم تمت إضافة المحلول إلى (٣٥٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water ، ثم تمت إضافة (٣,٥) جم من أسود كربون carbon black بمساحة سطح كبيرة من نوع Vulcan XC 27-R متوفر لدى شركة Cabot Corporation. بعدها، تمت معالجة الخليط

بالموجات الصوتية sonicated فائقة التردد لمدة ساعة واحدة فى درجة حرارة (٤٠ م°) (تحضير محلول المركب المنتج من معدنين نفيسين يحتويان أيضاً على جسيمات كربون carbon particles).

لقد تم تخفيف (٤,٣٥) جم من $(NH_4)_2S_2O_3$ فى(٢٠) مل من ماء مُزال منه التأين deionized water ، وبعد ذلك تم تحديد أس هيدروجينى (pH) يبلغ (٧,٦٤) (تحضير المحلول المائى aqueous solution المحتوى على نوع به مجموعة thio). وتم تسخين محلول Vulcan/ rhodium – ruthenium حتى درجة حرارة (٧٠ م°) مع التقليب ومراقبة الأس الهيدروجينى (pH). وبمجرد الوصول إلى درجة حرارة (٧٠ م°)، تمت إضافة محلول thiosulfates بأربعة كميات متكافئة (يبلغ كل منها ٥ مل)، حيث تمت الإضافة كل دقيقتين. وبين كل إضافة وأخرى، تم إختبار ثبات كل من الأس الهيدروجينى (pH)، ودرجة الحرارة ولون المحلول. وبعد آخر إضافة لمحلول thiosulfates ، تم تسخين المحلول الناتج حتى درجة حرارة (١٠٠ م°)، حيث تم الاحتفاظ بدرجة الحرارة لمدة ساعة واحدة. بعد ذلك، تمت مراقبة التفاعل بإختبار تغيرات اللون: لون وردى داكن فى البداية، ثم تغير تدريجياً إلى اللون البنى بتقدم التفاعل، وأصبح عديم اللون فى النهاية عند إتمام التفاعل، وهكذا تمت الإشارة إلى أو الاستبدال على حدوث الإمتصاص الكامل للنواتج على الكربون. بعدها، تم إجراء إختبارات موضعية أيضاً فى هذه المرحلة فى أوقات مختلفة بواسطة ورق أسيتات رصاص lead acetate paper أكدت عدم وجود أيون كبريتيد حر free sulfide ion فى وسط التفاعل فى أى وقت. ثم تم السماح للراسب بأن يستقر وبعد ذلك تم ترشيحه. بعدها، تم غسل ناتج الرشيح بـ (٧٠٠) مل من ماء دافئ مُزال منه التأين لإزالة أية مادة متفاعلة، وبعد ذلك تم تجميع قالب ناتج الرشيح وتم تجفيفه بالهواء فى درجة حرارة (١١٠ م°) طوال الليل.

يمكن أن يتم إجراء تعديلات مختلفة على نواتج وعمليات الإختراع بدون الخروج عن روحه أو مجاله، يجب إدراك أن الإختراع لا ينحصر فقط فى عناصر الحماية الملحقة.

عناصر الحماية

١ ١ – طريقة لإنتاج محفز من كبريتيد لمعدن نفيس noble metal sulfide catalyst تشتمل على
٢ إجراء تفاعل لمحلول مادة منتجة لواحد على الأقل من المعادن النفيسة، يكون بصورة إختيارية
٣ عبارة عن chloride (المعدن النفيس)، وذلك مع محلول يحتوى على أنواع thionic (تحتوى
٤ على مجموعة thio) وذلك فى وسط مائى خالى تماماً من sulfide ions .

١ ٢ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم (١)، حيث يكون فيها الأس الهيدروجينى (pH) لمحلول
٢ المادة المنتجة المذكور لمعدن واحد على الأقل من المعادن النفيسة noble metal "النبيلة"
٣ وللمحلول المائى المذكور المحتوى على أنواع thionic (مجموعات thio) وذلك فى حدود
٤ مدى يتراوح من (٠.١) إلى (٤).

١ ٣ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (٢) حيث يحتوى فيها أيضاً محلول المادة المنتجة المذكور
٢ لمعدن واحد على الأقل من المعادن النفيسة وبالإضافة لما تقدم على جسيمات كربون carbon
٣ particles ، تكون بصورة إختيارية عبارة عن جسيمات أسود كربون carbon black ذات
٤ مساحة سطح تزيد عن (٥٠) م^{٢}/ جم.

١ ٤ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (١)، حيث يتم فيها إختيار الأنواع thionic المذكورة
٢ (المحتوية على مجموعات thio) من مجموعة thiosulfates ، وdithionate ، وtrithionate ،
٣ وtetrathionate ، وpentathionate ، و heptathionate ، وthionate معدن نفيس أو غير
٤ نفيس، وإختيارياً فى صورة أملاح sodium أو ammonium.

٥ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (١)، حيث تتم فيها إضافة المحلول المائى aqueous solution المذكور المحتوى على نوع به مجموعة thio إلى المحلول المذكور من المركب المنتج أو المادة المنتجة للمعدن النفيس بكميات مختلفة متميزة، تكون بصورة إختيارية بكميات مكافئة من (٢) إلى (١٠) على فترات زمنية تتراوح من (١٥) ثانية إلى (١٠) دقائق.

٦ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (٥)، حيث يتم فيها تحديد إنتهاء التفاعل المذكور بواسطة إكتشاف حدوث تغير فى اللون.

٧ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (٥) تشتمل أيضاً بالإضافة لما تقدم على إجراء فصل محفز كبريتيد المعدن النفيس noble metal sulfide catalyst الناتج وتعريضه لمعالجة حرارية فى درجة حرارة تتراوح من (١٥٠°م) إلى (٧٠٠°م).

٨ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم (١)، حيث تتم فيها إضافة المحلول المائى aqueous solution المذكور المحتوى على أنواع thionic (محتوية على مجموعات thio) وذلك إلى محلول المادة المنتجة المذكور للمعدن النفيس، ويتم وضع أو جعل المحلول الناتج فى درجة حرارة الغليان لمدة تتراوح من (٥) دقائق إلى (١٢٠) دقيقة إلى أن يتم إستكمال التفاعل تماماً.

٩ – الطريقة وفقاً لعنصر الحماية (١)، حيث يتم فيها إختيار المعدن النفيس الواحد على الأقل المذكور من المجموعة المتكونة من ruthenium ، وrhodium ، وplatinum ، وiridium و palladium .