مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٣٩٦٩
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٦/٠٦/١٠ هـ
الموافـــق: ٢٠١٥/٠٣/٣٠ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: ستيف ام اوجستين، ديفيد مونرو تشابمان، مارك بريت واتسون

[73] مالك البراءة : كريستال يو اس ايه انك.
عنوانه: ٦٧٥٢ بايمادو درايف، جلين بورني، ماريلاند ٢١٠٦٠، امريكا
جنسيته: امريكية

[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ١١٢٣٣٠٢٤٦

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٣٣/٠٣/١٢ هـ
الموافق : ٢٠١٢/٠٢/٠٤ م

[30] بيانات الأسبقية:

US	١٣/٠٢٢٣٢٥	٢٠١١/٠٢/٠٧ م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) :
B01D 053/056

[56] المراجع:

US	٢٠١٠٠٠٧٦٢٠٨	٢٠١٠/٠٣/٢٥م
US	٢٠١٠٠٢٠٩٣٢٤	٢٠١٠/٠٨/١٩م
US	٧٨٠٥٨٣	٢٠١٠/١٠/٢٦م

اسم الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

[54] اسم الاختراع: محفز لإزالة أكاسيد النيتروجين المنبعثة من مصادر متحركة، خالٍ من فاناديوم
Cerium containing, vanadium-free mobile denox catalyst

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بمحفز لإزالة أكاسيد النيتروجين NOx من غاز عادم، يحتوي على أكسيد سيريوم cerium oxide و ثاني أكسيد تيتانيوم أكسيد تيتانيوم titanium dioxide ، حيث يشكل جزء أول من أكسيد السيريوم cerium oxide كتلة واحدة على الأقل من بلورات أكسيد السيريوم cerium oxide الموزعة في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، ويشكل جزء ثانٍ من أكسيد السيريوم cerium oxide جزيرة واحدة على الأقل على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide كما يتعلق بطريقة لإنتاج المحفز، وعملية لخفض مستويات أكاسيد النيتروجين NOx في غاز عادم exhaust gas بشكل انتقائي باستخدام المحفز، وعلبة SCR تحتوي على المحفز.

عدد عناصر الحماية (٣٩)، عدد الأشكال (١٤)

محفز لإزالة أكاسيد النيتروجين المنبعثة من مصادر متحركة، خالٍ من فاناديوم ويحتوي على سيريوم

Cerium containing, vanadium-free mobile denox catalyst

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بمحفز فعال لخفض nitrogen oxides بشكل انتقائي (NOx) باستخدام ammonia أو المواد المنتجة للأمونيا، طريقة لتصنيع المحفز المذكور عن طريق دمج cerium oxide (CeO2) وثاني أكسيد تيتانيوم titanium dioxide (TiO_2)، اختيارياً في صورة anatase (إحدى الصور المعدنية لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide)، بشكل محدد، وطريقة لاستخدام المحفز المذكور لإزالة NOx من انبعاثات المصادر المتحركة مثل شاحنات الخدمة الخفيفة أو الثقيلة.

يؤدي حرق أنواع الوقود الحفري عند درجات حرارة مرتفعة في وجود الهواء إلى التكون الغير مرغوب فيه لـ NOx المكونة للملوثات. وتتطلب التعليمات التنظيمية في أوربا، الولايات المتحدة الأمريكية، اليابان، والدول النامية القيام بشكل مستمر بخفض مستويات NOx من مصادر الانبعاث. ولقد سبق استخدام الخفض الحفزي الانتقائي selective catalytic reduction (SCR) كبديل لإزالة NOx من انبعاثات المركبات التي تستخدم تقنيات حرق قديمة مثل محركات الديزل. يشتمل نظام محفز يستخدم على نطاق واسع، على أساس نسبة الأداء إلى التكلفة، على خامس محمل على توليفة من vanadium oxide's vanadium oxide's toxicity tungsten oxide and titanium oxide.

وفي حين أن هذا ثبتت فعاليته في التطبيقات التي تتضمن مصادر ثابتة (على سبيل المثال محطات القدرة، الغلايات، إلخ)، فإن هناك شك حول استخدام نفس المحفز في المصادر المتحركة بسبب سُمِّية vanadium oxide's ودرجة التطاير المحسوسة عند درجات الحرارة المرتفعة جداً.

ولمعالجة هذا الأمر، تم إجراء أبحاث لإيجاد بدائل (vanadium oxide's) على titania ، مثل أيونات الفلزات الانتقالية transition metals ion التي يتم استبدالها في مركبات zeolites (براءة الاختراع الأمريكية ٢٠٠٦/٠٠٢٩٥٣٥- ١أ ، براءة الاختراع الأوربية رقم ٧٣٨١٧٩-١ب ، براءة الاختراع الأوربية رقم ٢٩٩٢٩٤-٢أ ، الطلب الدولي رقم ٢٠٠٤/٠٢٢٢٢٩-١أ). وعلاوة على هذا، تم إدخال تحسينات حديثة عن طريق تحميل Cu على silica, alumina, phosphate zeolites من النوع ذي البنية CHA مثل المحفزات التي تم الكشف عنها بواسطة براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢٠٠٨/١٣٢٤٢ ، أو براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢٠٠٩/٠٩٩٩٣٧. وحتى برغم أن هذه المواد أثبتت أنها فعالة نوعاً ما في عملية SCR، فإنه قد ثبت أن الأنظمة القائمة على zeolites مكلفة جداً، وأحياناً تزيد تكلفتها بمقدار خمس مرات عن المحفزات المحملة على titania.

ولقد تم اقتراح بدائل أقل تكلفة مثل المحفزات المحملة على base metal oxides مثل cerium-zirconium mixed oxides المختلطة (براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢٠٠٣/٠٠٣٤٧١٧- ١أ والطلب الدولي رقم ٢٠٠٩/٠٠١١٣١-١أ)، أو titanium-zirconium mixed oxides المختلطة (الطلب الدولي رقم ٢٠٠٨/٠٤٦٩٢٠، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٧٢٤٧٢٨٣ ، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢٠١٠/٠٢٤٧٤١١-١أ). ومع ذلك، فإن هذه المواد ليست معقدة جداً فقط، بل إنها لم تُظهر أداءً يفوق أداء الحديد المحمل على beta zeolite المتوفر تجارياً.

ولقد تم الكشف عن المحفزات التي تشتمل على أكسيد مركب من فلزين أو أكثر من الفلزات التي

تختار من المجموعة المكونة من Ti،Si و Zr و أكسيد من واحد أو أكثر من الفلزات التي تختار من المجموعة المكونة من V، Mo، Sn، Ce و W في براءة الاختراع الأوربية رقم ٠٥٤٧٢٢٦. وعلاوة على هذا، تم الكشف عن المحفزات التي تشتمل على أكسيد حفزي catalytic oxide واحد على الأقل يختار من titanium-zirconium mixed oxides يشتمل على Zr،Ti و Si، مدمج مع أكسيد حفزي catalytic oxide أول يشتمل على Mn، Fe، Cu، U، Mo، W،V ، أو Ce و أكسيد حفزي catalytic oxide ثانٍ يشتمل على Sb، Bi، Br، P، Ta، Nb، Co، Ni، Zr، Ti، Zn،Sn ، فلزات قلوية و فلزات قلوية أرضية في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٢٢١٧٦٨. وعلاوة على هذا، تم الكشف عن المحفزات التي تشتمل على cerium oxide مدمج في titanium oxide في براءة الاختراع الأمريكية ٧٥٨٥٨٠٧. ويتمثل المأخذ المتعلق بهذا الفن السابق في أنه قد تم إلقاء القليل من الضوء على كيفية قيام المرء بتعظيم أداء المحفز عن طريق تعديل شكل الطور الفعال. على سبيل المثال، في براءة الاختراع الأمريكية ٧٥٨٥٨٠٧ التي تخص Kato واخرين. تم الافصاح عن إضافة ثاني colloidal cerium oxide إلى جانب حمض تنجستيك إلى titanium oxide مائي ثم يلي ذلك التغليف بالغسيل على ألياف ألومينو سيليكات، التجفيف، والتحميص. ويصف المخترعون الشكل في صورة "جسيمات من أكسيد Ce (الذي يعتبر مكون فعال) في الفجوات (أو المسافات الفاصلة) بين بلورات TiO_2" [براءة الاختراع الأمريكية ٧٥٨٥٨٠٧، الأسطر ٣٠ - ٣١، عمود ٣]. ويمكن وصف هذه الجسيمات أيضاً على أنها تكتلات من colloidal cerium oxide مشتتة فيما بين بلورات صورة anatase لأكسيد التيتانيوم كما تم توضيحه في الأشكال ١ - ٤. وفي المقابل، تكشف براءة الاختراع الأمريكية ٤٢٢١٧٦٨ التي تخص Inoue واخرين. عن ترسيب ملح نيترات سيريوم قابل للذوبان على مادة حاملة من : titania سيليكا بنسبة ٨٠: ٢٠ ثم يلي ذلك العجن، البثق، التجفيف و التحميص. وسوف يدرك أولئك المتمرسين في المجال أن هذه الطريقة ينتج عنها جزيرتين ثنائيتي الأبعاد من cerium oxide على سطح المادة الحاملة من أكسيد

التيتانيوم والسيليكا، وتم عرض في شكل قابل للمقارنة الأشكال 8-5. ولم يفصح Mitsui et al. عن وسيلة محددة يمكن بواسطتها إضافة Ce إلى المحفز في براءة الاختراع الأوربية رقم ٠٥٤٧٢٢٦.

وبمعلومية هذا فإن كلاً من هذه الطرق المختلفة ينتج عنها محفزات ذات فعاليات مختلفة، ولا يتوقع من له خبرة عادية في المجال أن دمج أكثر من شكل واحد لأكسيد cerium ، أي شكل cerium oxide الغرواني المشتت فيما بين جسيمات صورة anatase لأكسيد التيتانيوم titanium oxide (titania) إلى جانب جزر cerium oxide على قمة سطح titania مثل تلك التي تتكون عن طريق ترسيب محلول سيريوم قابل للذوبان ثم يلي ذلك التحميص، سوف ينتج عنه النتيجة المدهشة المتمثلة في زيادة كبيرة في نشاط المحفز لإزالة NOx. وعلاوة على هذا، من غير المتوقع أن يتواجد هذين الشكلين في نفس الوقت، حيث يتكون كل منهما بشكل محدد بالطريقة التي تتم بها إضافة cerium . وعلاوة على هذا، يجب أن يُفهم أن التر تيب الذي يتم به دمج هذين النوعين مختلفي الأشكال مع المادة الحاملة يعتبر هاماً كوسيلة لتعظيم تحويل NOx.

الوصف العام للاختراع

يتمثل أحد أهداف الاختراع الحالي في إيجاد بديل غير سام لخامس vanadium oxide's vanadium oxide's toxicity الذي يتم ترسيبه على محفزات tungsten oxide/titania، حيث يكون أقل تكلفة من البدائل الحالية التي أساسها zeolites المستخدمة من أجل خفض انبعاثات NOx.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في توفير محفز له قدرة محسنة لإزالة NOx بواسطة SCR (الخفض الحفزي الانتقائي) من انبعاثات المصادر المتحركة.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في توفير طريقة لتحضير مثل هذا المحفز.

ويتمثل هدف آخر أيضاً للاختراع الحالي في توفير طبقة SCR مشكَّلة تحتوي على المحفز.

ولقد تم تحقيق هذه الأهداف وغيرها من أهداف الاختراع الحالي، إما بشكل منفصل أو في توليفات منها، بالاكتشاف المتمثل في محفز لإزالة NOx من غاز عادم، حيث يشتمل على cerium oxide و ثاني أكسيد تيتانيوم titanium dioxide ، اختيارياً صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، حيث يشكل جزء أول من cerium oxide كتلة واحدة على الأقل من cerium oxide تحتوي على بلورات موزعة في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، و يشكل جزء ثانٍ من أكسيد cerium ، cerium oxide واحد على الأقل يحتوي على جزيرة على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ؛ إلى جانب طريقة لإنتاج المحفز، عملية لخفض مستويات NOx بشكل انتقائي في غاز عادم exhaust gas باستخدام المحفز، وعلبة SCR تحتوي على المحفز فيها.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

سوف يتم بسهولة الوصول إلى إدراك كامل للاختراع والكثير من المميزات ذات الصلة الخاصة به، وفهم ذلك بشكل أفضل بالاشارة إلى الوصف التفصيلي التالي عند قراءته بالاستعانة بالأشكال المصاحبة، حيث فيها:

شكل ١ عبارة عن صورة مجهرية للانتقال الالكتروني (TEM) Transmission Electron Microscopy لـ DT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO_2 غرواني (نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة).

شكل ٢ صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO_2 غرواني.

شكل ٣ صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO_2 غرواني.

شكل ٤ (أ) صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO2 غرواني.

شكل ٤ (ب) صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO2 غرواني.

شكل ٤ (ج) صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٦ ٪ بالوزن من CeO2 غرواني.

شكل ٥ صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٦ صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٧ صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٨ (أ) صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٨ (ب) صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٨ (ج) صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٨ (د) صورة (TEM) لـDT-51 المشرب بـ ٦٪ بالوزن من CeO2.

شكل ٩ صورة (TEM) لـDT-51 المعالج بواسطة ٣ ٪ بالوزن من CeO2 غرواني ثم يلي ذلك تشريب ٣ ٪ بالوزن من CeO2 حيث تُظهر التلامس الوثيق بين البلورات crystallites الكروية غير الغروية والجزر أو الكتل التي تكونت من تشريب الأملاح القابلة للذوبان.

شكل ١٠ صورة TEM مكبرة لـDT-51 المعالج بواسطة ٣ ٪ بالوزن من CeO2 غرواني ثم يلي ذلك تشريب ٣ ٪ بالوزن منCeO2 حيث تُظهر التلامس الوثيق بين البلورات crystallites الكروية غير الغروية والجزر أو الكتل التي تكونت من تشريب الأملاح القابلة للذوبان.

شكل ١١ صورة TEM عند مستوى تشريب منخفض حيث تُظهر تكتل بحجم ٥٠ نانو متر من بلورات CeO2 بحجم ٣ – ٨ نانو متر على جسيم anatase واحد محمل بـW ، Si و Zr.

شكل ١٢ صورة TEM مكبرة حيث تُظهر بلورات CeO2 بحجم ٣ – ٨ نانو متر مشتتة في صورة anatase من TiO_2 محمل بـW ، Si و Zr.

شكل ١٣ عبارة عن رسم بياني يُظهر أقصى تحويل لـ NOx في اختبارات مطولة لمفاعل لمحفز مثال رقم ٥ الذي تم تحميصه حديثاً، ٤٪ zeolites /Fe بيتا، و ٢٪ V_2O_5 على DT58.

شكل ١٤ عبارة عن رسم بياني يُظهر أقصى تحويل لـ NOx في اختبارات مطولة لمفاعل لمحفز مثال رقم ٥ الذي تم تعتيقه، ٤٪ zeolites /Fe بيتا، و ٢٪ V_2O_5 على DT58.

الوصف التفصيلي

يتعلق الاختراع الحالي بمحفز لإزالة oxides النيتروجين، حيث يتميز نشاط وثبات حراري مرتفع، ويكون فعالاً لإزالة NOx من غاز عادم exhaust gas حتى عند درجات الحرارة المرتفعة وبعد التعتيق. يوفر المحفز الخاص بالاختراع الحالي بديلاً منخفض التكلفة لمحفزات الحديد على beta zeolite المتوفرة تجارياً بأداء مقارن إن لم يكن أفضل، كما يوفر بديلاً ممتازاً وغير سام لمحفزات vanadium oxide's على tungsten oxide/titania. ويمكن استخدام المحفز الخاص بالاختراع الحالي في الكثير من الاستخدامات الممكنة، وخصوصاً لإزالة NOx من انبعاثات المصادر المتحركة مثل شاحنات الخدمة الخفيفة أو الثقيلة.

وتحديداً، يتعلق الاختراع الحالي بمحفز يشتمل على cerium oxide (CeO2) وصورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) titanium dioxide بشكل بلوري معين حيث يُظهر نشاطاً حفزياً محسناً يفوق محفزات الحديد على beta-zeolite and vanadia on tungsten-silica-titania المتوفرة تجارياً. ويتضمن الشكل البلوري صورتين لأكسيد cerium . جزء أول يتفاعل بقوة ومباشرة مع صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide عن طريق تكوين جزر صغيرة مباشرة على سطح صورة anatase لأكسيد التيتانيوم. جزء ثانٍ يتفاعل بقوة أقل وبشكل غير مباشر عن طريق تكوين شبكة من بلورات cerium oxide المسامية المتكتلة بحجم النانو متر في نطاقات محددة مشتتة فيما بين جسيمات صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

ويمكن تضمين صورتي cerium oxide في خليط أوبشكل منفصل على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

يؤدى النشاط الحفزي وفقاً للاختراع الحالي، حيث يتم أولاً دمجDT-51 (صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide المنتجة بواسطة Millennium Inorganic Chemicals) مع CeO2 غرواني ثم يتم تشريبها بأملاح Ce، إلى تحسين النتائج التي لم تكن متوقعة في ضوء الفن السابق.

وبشكل أساسي، تمت مقارنة عندما المحفز وفقاً للاختراع الحالي بذلك المصنع من أملاح Ce المشربة على DT-51 بمفرده، فإن النتائج أوضحت أن القيام أولاً بدمج DT-51 مع CeO2 غرواني ثم تشريب الـ DT-51 بأملاح Ce قد نتج عنه تحسن بمعدل غير متوقع لإزالة NOx يزيد بنسبة ٢٦٪ عن أملاح Ce المشربة على DT-51 بمفرده.

وعلاوة على هذا، عندما تمت مقارنة المحفز وفقاً للاختراع الحالي بذلك المصنع من CeO2 غرواني مدمج مع DT-51 بمفرده، فإن النتائج أوضحت أن القيام ببساطة بدمج CeO2 غرواني مع

DT-51 هو الوسيلة الأقل فاعلية لإنتاج محفز فعال لإزالة NOx. وعلاوة على هذا، فإن النتائج أوضحت أن القيام أولاً بدمج DT-51 مع CeO2 غرواني ثم تشريب الـ DT-51 بأملاح Ce قد نتج عنه تحسناً بمعدل غير متوقع لإزالة NOx بنسبة تزيد عن ١٠٠٪ مقارنة بـ CeO2 غرواني مدمج مع DT-51 بمفرده.

يمكن التحكم في شكل المحفز الحالي بواسطة طريقة التكوين. وتحديداً، يتم التحكم في توزيع cerium oxide في هاتين الحالتين بواسطة الطريقة التي يتم بها دمج cerium oxide مع صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide عن طريق استخدام توليفة من الوضع بالترسيب لأملاح cerium القابلة للذوبان مع كميات متغيرة من معلقات من colloidal cerium oxide .

وتحديداً، فإن ترتيب إضافة CeO2 الغرواني و Ce في صورة الملح قد أسهم في تحسين النشاط الحفزي. عندما تتم مقارنة المحفز الخاص بالاختراع الحالي، حيث يتم أولاً دمج DT-51 مع CeO2 غرواني ثم يتم تشريبه بأملاح Ce، بتركيبة حيث يتم أولاً تشريب DT-51 بأملاح Ce ثم يتم دمجه مع CeO2 غرواني، فإن النتائج تُظهر بوضوح أن النشاط الحفزي الزائد قد بدا واضحاً فقط عندما تتم إضافة CeO2 الغرواني إلى DT-51 قبل ترسيب مصدر Ce القابل للذوبان. عندما يتم عكس الترتيب، يمكن ملاحظة القليل من التحسن الظاهري في النشاط.

ولقد أظهر قياس النشاط الحفزي للمحفز بعد التعتيق، عند استخدامه في توليفة مع معزز والمعالجة الحرارية المائية التالية، أن وجود المعزز قد نتج عنه زيادة إضافية في النشاط الحفزي بعد التعتيق. والمعالجة الحرارية المائية عبارة عن إجراء يستخدم لمحاكاة تعتيق المحفز بعد ٢٠٠٠٠٠ كم من التشغيل. ولقد أوضحت النتائج أن القيام أولاً بدمج DT-51 المعزَّز مع CeO2 الغرواني ثم تشريب

الـ DT-51 بأملاح Ce قد نتج عنه تحسن بمعدل غير متوقع بنسبة تصل إلى أكبر من ١٢٠ ٪ مقارنة بـDT-51 المشرب بـ Ce بمفرده، و نسبة أكبر من ٢٨٥ ٪ مقارنة بـDT-51 المدمج مع CeO2 الغرواني بمفرده. وعلاوة على هذا، فإن محفز وفقاً لأحد نماذج الاختراع الحالي، يفضل أن يتم الحصول عليه بواسطة عملية تشتمل على القيام أولاً بدمج DT-51 المعزَّز مع CeO2 غرواني ثم تشريب الـ DT-51 بأملاح Ce، بعد أن يتم تعريضه للتعتيق الحراري المائي، قد نتج عنه تحسن بمعدل غير متوقع بنسبة تزيد عن ٣١٠٪ مقارنة بـ DT-51 الذي خضع لمعالجة حرارية مائية والمشرب بـ Ce بمفرده، و بنسبة تزيد عن ٣٥٠٪ مقارنة بـ DT-51 الذي خضع لمعالجة حرارية مائية والمدمج مع CeO2 الغرواني بمفرده.

وفي حين لا توجد نية للتقيد بأية نظرية معينة للنشاط المتعلق بالمحفز الخاص بالاختراع الحالي، فإنه يعتقد أن التحسينات المشار إليها أعلاه والموضحة في الأمثلة تتعلق بشكل المحفزات الخاصة بالاختراع الحالي الناتجة. وجود كل من صورتي CeO2 يؤدي إلى إنتاج بنيات بلورات بمقياس نانومتري مسامي في نطاقات محددة مشتتة فيما بين جسيمات صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide وكذلك جزر صغيرة تتكون مباشرة على سطح صورة anatase لأكسيد التيتانيوم وتتفاعل بقوة مع المادة الحاملة. وفي الوقت الراهن فإن الأسباب الحقيقة لهذه التحسينات غير معروفة، وهذا يسهم في الطبيعة غير المتوقعة للكشف الحالي.

النماذج التمثيلية وفقاً للاختراع الحالي تشمل:

يشتمل المحفز وفقاً للاختراع الحالي نمطياً على cerium oxide (CeO2) وصورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide (TiO_2) بشكل بلوري معين. ويتضمن الشكل البلوري صورتين لأكسيد cerium . الجزء الأول يتفاعل بقوة ومباشرة مع صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم

titanium dioxide عن طريق تكوين جزر صغيرة مباشرة على سطح صورة anatase لأكسيد التيتانيوم. ويتفاعل الجزء الثاني بقوة أقل وبشكل غير مباشر عن طريق تكوين شبكة من بلورات cerium oxide المسامية المتكتلة بحجم النانو متر في نطاقات محددة مشتتة فيما بين جسيمات صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

يتكون الشكل البلوري لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide من كتل بحجم يتراوح من ٢٥ إلى ٧٥٠ نانو متر، يفضل كتل بحجم يتراوح من ٥٠ إلى ٥٠٠ نانو متر، حيث تكون بعض الجسيمات اختيارياً في كتل بحجم يتراوح من ٥٠ – ٢٠٠ نانو متر، من بلورات anatase crystallites بحجم ٢ إلى ٤٠ نانو متر، يفضل بلورات بحجم ٥ إلى ٣٠ نانو متر، حيث تكون بعض بلورات اختيارياً بحجم يتراوح بين ٨ و ٢٠ نانو متر. ولقد أظهر حيود أشعة X لهذه العينات اتساع خطي حيث، وفقاً لمعادلة Scherrer، يشير إلى حجم بلوري متوسط يبلغ ٢٠ نانو مترمع إمكانية أن تتراوح قيم المدى للمتوسط بين ٣ و ٥٠ نانو متر.

ويعد DT-51 من Millennium Inorganic Chemicals صورة anatase متبلرة بحجم النانو مشتقة من عملية الكبريتات. وهو متوفر في صورة مسحوق جاف بمتوسط حجم جسيمي بقطر يصل إلى حوالي ١ ميكرون. مساحة سطح تتراوح من ٨٠ إلى ١٠٠ متر مربع، و محتوى كبريتات متبقي يتراوح بين ٠,٨ و ١,٧٪ عندما قياسه في صورة SO_3. يمكن تحسين أداء DT-51 في الاختراع الحالي باستخدام نوع واحد أو أكثر من المعززات. ويمكن اختيار تلك التي يمكنها زيادة الثبات الحراري من مجموعة من العناصر التي تشمل الومنيوم، فوسفور، لانثانيوم، أو على نحو مفضل زيركونيوم و سيليكا. ويمكن إضافة السيليكا بعدة طرق، لكن تم وصف إحدى الطرق لترسيب صورة متفردة منsilicon oxide وتتميز بكفاءة خاصة، في براءة الاختراع الأمريكية رقم ١٢/٥٣٣٤١٤حيث تم تضمينها كاملة في هذه الوثيقة كمرجع. ويمكن زيادة حموضة titania

بإضافة نيوبيوم، سترونشيوم، بورون، أو يفضل تنجستن وموليبدنيوم، و نشاط المحفز الناتج ويمكن تعديل بإضافة منجنيز، كوبالت، كروم، فضة، بيزموث، نحاس، إيوروبيوم، قصدير، زنك، براسيوديميوم، أنتيمون أو يفضل حديد. المعززات ويمكن استخدام كل على حدة أو بأية توليفة للأسباب المحددة أو لأنها توفر فوائد أخرى. على سبيل المثال، يمكن أن يعمل عنصر مثل التنجستن على تحسين الثبات الحراري برغم أنه يمكن إضافته إلى titania من أجل زيادة الحموضة.

شكل بلوري تمثيلي لنموذج تم تحضيره من colloidal cerium oxide ، مثل ذلك المتوفر لدى Aldrich Chemicals عند نسبة تحميل تبلغ ٢٠٪ للمواد الصلبة في حمض أسيتيك تركيزه ٢,٥٪، أو ذلك المتوفر لدى NanoTek، باسم المنتج CE-6042، عند نسبة تحميل تبلغ ١٨٪ للمواد الصلبة بمتوسط حجم جسيمي يبلغ ٣٠ نانو متر، أو اسم المنتج CE-6082 من NanoTek في وجود عامل تشتيت قلوي ومتوسط حجم جسيمي يبلغ ٣٠ نانو متر، أو اسم المنتج CE-6080 في وجود عامل تشتيت قلوي ومتوسط حجم جسيمي يبلغ ٧٢٠ نانو متر، أو اسم المنتج Needrahl المتوفر لدى Taki Chemical Co. عند نسبة تحميل تبلغ ١٥٪ للمواد الصلبة، أو ذلك الذي يباع بواسطة Alfa-Aesar عند نسبة تحميل تبلغ ٢٠٪ للمواد الصلبة مشتتة في ٠,٢ مولار نيترات بحجم جسيمي يتراوح بين ١٠ و ٢٠ نانو متر، أو يفضل مشتت Alfa-Aesar غرواني به ٢٠٪ من المواد الصلبة مشتتة في ٠,٥ مول/ مولCeO2 بحجم جسيمي يتراوح من ١٠ - ٢٠ نانو متر. ويمكن أيضاً تكوين معلق من CeO2 غرواني عن طريق طحن cerium oxide صلب إلى الحجم الجسيمي الملائم في وجود ماء و عامل تشتيت. وهناك طريقة أخرى لتكوين CeO2 غرواني تتضمن إذابة ملح cerium في ماء ثم زيادة الرقم الهيدروجيني pH ببطء إلى ما يزيد عن ١,٥ و يفضل ما يزيد عن ٢ حيث يبدأ تكوين راسب ثم إعادة التحميض باستخدام nitric acid إلى رقم هيدروجيني pH يبلغ ١,٥. وتتمتع المواد التي يتم تحضيرها عن طريق دمج colloidal cerium oxide مع

صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ببنيات مركبة بشكل سائد كما هو موضح في الأشكال ١ – ٤. تتضمن هذه البنية المركبة التمثيلية باعتبارها عينة بلورات دائرية منفصلة من cerium oxide ذات قطر يتراوح بصفة عامة بين ٥ و ١٠ نانو متر حيث يتراوح القطر المحتمل للبلورة بين ١ إلى ١٥ نانو متر. وفقاً للاتساع الخطيXRD يبلغ متوسط قطر بلورات cerium oxide حوالي ٧,٥ نانو متر ويمكن أن يتراوح قطرها من ٥ – ١٠ نانو متر. وتكون البلورات crystallites مشتتة فيما بين صورة anatase لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide حيث تُظهر تفاعلاً محدوداً حسبما يتحدد بواسطة زوايا التلامس الكبيرة. وعادة تكون الجسيمات محاطة بالأسطح {١١١} أو {٢٠٠} وتتمتع بطبقة رقيقة غير متبلرة عند السطح.

ومن الممكن أيضاً أن يحدث بعض التراكم لبلورات cerium oxide المنفصلة لتكوين بنيات متعددة البلورات crystallites حيث تزداد في الحجم و الانتشار بزيادة إضافة المعلق الغرواني. ومن الممكن أن يكون تفاعل بلورات cerium oxide مع anatase قوياً بدرجة تكفي على الأقل لمنع التلبد الكبير و النمو الجسيمي لكل من anatase و بلورات cerium oxide .

تم توضيح شكل بلوري تمثيلي لعينة غير غروانية، تم تحضيرها عن طريق تشريب أملاح Ce القابلة للذوبان في الماء، مثل :

cerium(III) chloride, cerium(III) fluoride, cerium(III) iodide, cerium (III) bromide, cerium(III) nitrate hexahydrate, ammonium cerium(IV) sulfate, cerium(III) acetate, cerium(III) oxalate, cerium(III) sulfate oxahydrate, cerium (IV) sulfate

أو، يفضل ammonium cerium nitrate (IV) في الأشكال ٥–١٠. هذه العينة، التي تم تحضيرها

عن طريق تشريب أملاح Ce القابلة للذوبان في الماء، تُظهر بنيات تتوافق مع النمو الانتحائي للطبقات الرقيقة الفوقية من cerium oxide على قمة بلورات anatase crystallites . والطبقات الفوقية تكوّن كتلاً من جزر cerium oxide والتي تكون نمطياً ذات سمك أقل من ٣ نانو متربرغم أنه يمكن تواجد بنيات الطبقة الفوقية التي لها سمك يزيد عن ٥ نانو متر. عرض الجزر يكون عادة أقل من ١٠ نانو متر من حيث القطر لكن يمكن أن يصل إلى ٢٠ نانو متر من حيث القطر. ويعتبر وجود الجزر مؤشر قوي على الترطيب الدال على حدوث تفاعل قوي بين الطبقة الفوقية و ركيزة anatase . وتُظهر الجزر حدوث تبلر ناشىء كما يرجح ذلك تكوُّن تباعد يمكن إدراكه في شبكة cerium oxide لتتكون بصفة عامة ٥ طبقات أو أقل وحيث يكون بعضها له سمك يضم من ١٥ – ٢٠ طبقة. ويبدو أن موضع الجزر يفضل سطح anatase مرتفع الطاقة {١٠٣} ويحتمل مواضع أخرى. أما الاتجاه فيفرض، على نحو مفضل، وجه cerium oxide الأعلى طاقة {٢٠٠} عند قمة الجزر و موازياً لسطح anatase . وتتركب الحواف الطويلة بشكل أساسي من السطح {١١١}. وبمعلومية الشكل الهندسي الرقيق، المسطح، تكون النسبة {٢٠٠} إلى {١١١} للأسطح المعرضة أكبر بالنسبة للجزر مقارنة بتلك التي للعينة تم تحضيرها من cerium oxide الغرواني. وبينما لا توجد رغبة للتقيد بنظرية معينة، يمكن للمرء ترجيح إما التفاعل القوي بين cerium oxide و anatase أو التعرُّض المفضل للوجه {٢٠٠} لأكسيد cerium ، أو توليفة ما من كلا الأمرين من أجل النشاط المحسن للعينة المشرَّبة مقارنة بتلك التي تم تحضيرها باستخدام cerium oxide الغرواني فقط. ومن الممكن أن تكون قوة التفاعل بين جزر cerium oxide و anatase مفضلة من وجهة نظر منع تكون ملحوظ الجسيمات الكروية الأكبر من ٣ – ٥ نانو متر من حيث القطر كما يتضح ذلك في العينة الغير غروانية.

وبينما لا توجد رغبة للتقيد بنظرية معينة، يمكن توصيف التحسن الغير متوقع في الأداء الذي تحقق عن طريق ترسيب colloidal cerium oxide ثم يلي ذلك التشريب بأملاح cerium القابلة للذوبان

بواسطة الشكلين البلورين المتميزين، كمثال لتقنيات التحضير المستقلة، المتواجدين معاً في عينة واحدة. وعلاوة على هذا، قد يكون من الممكن أن يتواج الشكلين البلورين في تلامس وثيق مع بعضهما البعض وفقاً للطريقة وترتيب الترسيب. ولقد تم عرض أمثلة توضيحية لتوليفات من الأشكال البلورية في الصور المجهرية الدقيقة المبينة في الأشكال ١١ – ١٢. ولقد تم التقاط هذه الصور المجهرية الدقيقة من العينات التي تم تحضيرها عن طريق القيام أولاً بمعالجة anatase TiO_2 باستخدام CeO2 غرواني ثم التشريب بأملاح cerium القابلة للذوبان. الأشكال ٩ ١٠ تُظهر تحديداً بلورة cerium oxide كروية، خاصية للمعالجة باستخدام colloidal cerium oxide ، مباشرة في تلامس مع جزيرة أو كتلة لcerium oxide ، وهذا مثال توضيحي التشريب بملح cerium القابل للذوبان.

يتم نمطياً إجراء SCR في المصادر المتحركة مثل شاحنات الخدمة الخفيفة أو الثقيلة عن طريق القيام أولاً بحقن عامل اختزال في غاز العادم، ثم إمرار غاز العادم الذي يحتوي على عامل الاختزال خلال علبة، أو "علبة،" تحتوي على محفز DeNOx، مما ينتج عنه خفضNOx . ونمطياً تكون العلبة التي تحتوي على المحفز موضوعة مباشرة في خط التشغيل في نظام العادم للمركبة، بحيث يمر العادم الخارج من المحرك مباشرة في العلبة، ومن ثم بعد خفض انبعاثات NOx، يمر العادم الناتج خارجاً من العلبة خلال مواسير العادم للمركبات. عوامل الاختزال النمطية تشمل ammonia ، urea ، و الهيدروكربونات.

ويتعلق الاختراع الحالي أيضاً بنظام عادم لمحرك ديزل يحتوي على المحفز الخاص بالاختراع الحالي فيه. ويمكن أن يتواجد المحفز الخاص بالاختراع الحالي في نظام العادم في صورة خرزات مضغوطة، كريات، اسطوانات مشكلة بالبثق أو، يفضل، للتلامس المثالي للبخار – المادة الصلبة مع تسليط أدنى ضغط أن يكون في صورة عمود على هيئة عش عسل النحل. وعلاوة على هذا

يمكن تشكيل الاختراع الحالي بهذه الأشكال المختلفة عن طريق الخلط مع ماء و مواد الربط المختلفة، العجن لتكوين عجينة، و الكبس أو البثق إلى الشكل المطلوب، سواء كان كرية، كرة، اسطوانات أو عمود. وبدلاً من ذلك، يمكن خلط الاختراع الحالي مع مادة ربط و كمية كافية من الماء لتكوين ملاط مائع، يتلامس مع ركيزة مشكّلة مثل عمود كورديريت مثل ذلك المنتج بواسطة Corning Inc. لتكوين طبقة تغليف رقيقة. ويتم بصفة عامة كبسلة العمود، المنتج بهذه الطريقة في علبة اسطوانية الشكل، مفتوحة عند كلا طرفيها لوضعها في النهاية في نظام عادم الديزل.

أمثلة

وصف طرق تقييم المحفز

إجراء لاختبار المفاعل

تم اختبار المحفزات التي تم تحضيرها وفقاً للأمثلة التي تم وصفها أدناه بطريقتين مختلفتين. الأولى تتضمن طريقة فحص للتقييم السريع لأداء المحفز. وفي هذا الاختبار عينة تبلغ ٠,٢جم من المحفز في صورة مسحوق تم اختبار في مفاعل ذي طبقة ثابتة. كانت تركيبة تيار تغذية المفاعل عبارة عن ٥٠٠ جزء في المليون NO، ٥٠٠ جزء في المليون NH_3، ١٠ ٪ بالحجم O_2، ٥,٥ ٪ بالحجم H_2O، والباقي N_2. كانت السرعة الفراغية للغاز في الساعة (GHSV) هي ١٠٠ لتر/ساعة – جم من المحفز. تحويل NO تم قياس عند ٢٥٠°م. تم إجراء القياسات عن طريق القيام أولاً بإرساء حالة ثابتة أثناء إمرار التيار المتدفق خلال المفاعل لتحديد أداء المحفز، ثم تجاوز المفاعل لتحديد قياسات التركيز في عياب التفاعل. تم تحديد التحويل عن طريق الاختلاف النسبي.

وتم إجراء طريقة الاختبار الثانية على مدار فترة زمنية ممتدة عند العديد من درجات الحرارة. وفي هذه الحالة كانت تركيبة تيار تغذية المفاعل عبارة عن ١٠٠٠ جزء في المليون NO، NH_3 متغير،

١٠ ٪ بالحجم O_2، ٥ ٪ بالحجم H_2O، و الباقي N_2. وبلغت السرعة الفراغية للغاز في الساعة (GHSV) ٣٣٠ لتر/ساعة - جم من المحفز، وتم قياس أداء المحفز عند ٢٠٠، ٢٥٠، ٣٠٠، ٤٠٠، و ٥٠٠ م°. وتم قياس التحويل عند تركيزات أمونيا تصاعدية تبلغ ٢٠٠، ٤٠٠، ٦٠٠، ٨٠٠، و ١٠٠٠ جزء في المليون لكل درجة حرارة مناظرة. وتعبر القيم المسجلة عن أقصى تحويل لـ NO عند كل درجة حرارة.

تم حساب النسبة المئوية لتحويل NOx بالطريقة الآتية:

$$\text{التحويل} = ١٠٠\,\% \times [١ - \{(NO + NO2)i/(NO + NO2)o\}]$$

حيث:

$(NO + NO2)i$ = إجمالي تركيز NO و NO2 عند مدخل المفاعل

$(NO + NO2)o$ = تركيزات NO و NO2 عند مخرج المفاعل

تتمثل إحدى المشكلات المتعلقة باستخدام التحويل كمقياس وحيد للأداء في أنه كلما زادت كمية الموجودة زاد التحويل NO، ومن ثم تكون القيمة العظمى هي ١. وعند الوصول إلى القيمة ١، فإن الأمر يحتاج إلى زيادات أكبر كثيراً في النشاط لإحداث تغييرات ضئيلة في التحويل. ولهذا، لأغراض المقارنة، يتم أيضاً التعبير عن نتائج التحويل في صورة نشاط محسوب في صورة "k*tau" في الجدول. التعبير يشير إلى ثابت النشاط مضروباً في زمن التلامس في المفاعل. وكما يدرك الأشخاص المتمرسين في المجال، فإن هذا يتعلق بافتراض أن الخفض الحفزي الانتقائي للأمونيا يأتي في المرتبة الأولى نسبةً إلى NO و في المرتبة صفر نسبةً إلى ammonia . ولهذا، تم حساب النشاط من التحويل في صورة $k*tau = \ln(١ - \text{التحويل})$ حيث يتم التعبير عن التحويل ككسر من الـ ١. ولهذا يكون القياس الأكثر دقة لمعدل DeNOx هو k*tau طالما كانت tau ثابتة،

وهذا حقيقي للمقارنات المناظرة.

التعتيق الحراري المائي

من المهم لأنظمة المحفز هذه أن تُظهر فترة عمر طويلة للنشاط للاستخدام الفعال في المصادر المتحركة للقيادة لمسافات تصل إلى ٢٠٠٠٠٠ كم أو أطول. من أجل توفير اختبار واقعي لهذه القدرة في فترة زمنية محدودة، من الشائع اللجوء إلى بروتوكول تعتيق معجَّل حيث يتم فيه إخضاع المحفز لدرجات حرارة قاسية في وجود بخار الماء بنسبة تصل إلى حوالي ١٠٪ لعدة ساعات. وبرغم وجود الكثير من هذه البروتوكولات في الفن السابق الحالي، إلاّ أنه من المهم اختيار مجموعة من الظروف التي تستخدم بدرجة معقولة وبشكل دائم من أجل أغراض المقارنة للعديد من المحفزات الخاضعة للدراسة.

وتتضمن الطريقة المختارة في هذه الدراسات إجراء اختبار لمدة ١٦ ساعة عند ٧٥٠°م حيث فيها يتم تعريض المحفز غاز متدفق مكون من ١٠٪ بخار ماء في نيتروجين.

التصوير المجهري بالانتقال الالكتروني (TEM)

تم تحميص المساحيق عند ٦٠٠ °م قبل التحليل. وتم تحضير العينات أيضاً لإجراء تحليل TEM عن طريق غمس شبكات Cu TEM مسامية مغلفة بالكربون مباشرة في المسحوق.

وبعد ذلك تم النظر إلى الشبكات في TEM عند قيم تكبير تتراوح من ١٥٠٠٠ إلى ٤٠٠٠٠٠ مرة. تم إجراء التحليل باستخدام جهاز JEOL 2000FX II TEM يعمل عند ٢٠٠ كيلو فولط.

وأثناء عملية التصوير تم إعطاء اهتمام خاص لتحديد خواص الشكل البلوري للجسيم و توزيع الطور. تم التقاط الصور بواسطة كاميرا من نوع Gatan MultiScan CCD.

مثال رقم ١

تم تشريب cerium على المادة الحاملة عن طريق إذابة ammonium cerium nitrate في ماء منزوع الأيونات وتم دمج هذا المحلول مع ملاط من صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide (Cristal Inorganic Chemicals trade name DT-51) في ماء بكمية كافية للحصول على ٦ ٪ بالوزن من Ce نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة. تمت إزالة الماء بالتبخير، تم تجفيف المادة الصلبة الناتجة عند ١٠٠°م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٦٠٠°م لمدة ٦ ساعات في الهواء باستخدام فرن إحماء خارجي. يشار إلى هذه العينة باسم "عينة جديدة". تمت معالجة جزء من هذه العينة أيضاً معالجة حرارية مائية كما سبق وصفه أعلاه.

ونحن نشير إلى العينة المعالجة بهذه الطريقة باسم "عينة معتقة"، حيث تهدف المعالجة إلى تعجيل التعتيق الذي ينتج عن الاستخدام طويل الأمد في الظروف الطبيعية.

مثال رقم ٢

تم خلط colloidal cerium oxide (٢٠٪ مواد صلبة في ماء؛ Alfa-Aesar Product # 40125) مع ملاط من DT-51 في ماء بكمية كافية للحصول على ٦ ٪ بالوزن من Ce نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة.

تم ضبط الرقم الهيدروجيني pH للمحلول إلى ٥ باستخدام ammonium hydroxide مخفف وتمت إزالة الماء بالتبخير. تم إخضاع المادة الصلبة الناتجة لمزيد من التجفيف وتم تحميصها كما سبق وصفه في مثال رقم ١. كما تم أيضاً تعتيق جزء من هذه العينة حسبما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ٣

تم خلط colloidal cerium oxide مع ملاط من DT-51 في ماء بكمية كافية للحصول على ٣ ٪ بالوزن منCe نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة. ثم تمت إذابة ammonium cerium nitrate في ماء و إضافته إلى الملاط بكمية كافية للحصول على ٣٪ بالوزن إضافية من Ce. تمت إزالة الماء بالتبخير، وتم إخضاع المادة الصلبة الناتجة لمزيد من التجفيف وتم تحميصها كما سبق وصفه في مثال رقم ١. كما تم أيضاً تعتيق جزء من هذه العينة حسبما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ٤

تمت إذابة ammonium cerium nitrate في ماء و إضافته إلى ملاط من DT-51 بكمية كافية للحصول على ٣٪ بالوزن من Ceنسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة. وبعد ذلك تمت إضافة colloidal cerium oxide إلى هذا الملاط للحصول على ٣٪ بالوزن إضافية من Ce. تمت إزالة الماء بالتبخير، وتم إخضاع المادة الصلبة الناتجة لمزيد من التجفيف وتم تحميصها كما سبق وصفه في مثال رقم ١. كما تم أيضاً تعتيق جزء من هذه العينة حسبما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ٥

تم تصميم مادة حاملة لتحسين نشاط المحفز، وكذلك ثباته تجاه المعالجة الحرارية المائية لإحداث التعتيق.

تم تحضير المادة الحاملة عن طريق القيام أولاً بتعليق DT-51 في ماء عن طريق الخلط و معادلته أيضاً إلى رقم هيدروجيني pH يبلغ ٥,٥ بإضافة ammonium hydroxide مخفف. وبعد

ذلك تمت إضافة ammonium paratungstate إلى الملاط للحصول على قيمة اسمية تبلغ ٦٪ بالوزن WO_3 محملة على ركيزة صلبة. وبعد هذه الخطوة تمت إضافة حمض سيليسيك وفقاً لبراءة الاختراع الأمريكية رقم ١٢/٥٣٣٤١٤ بهدف تحميل ٢,٥ ٪ بالوزن من SiO_2. وتمت معادلة هذا الخليط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥٠٥ وترك تحت التقليب بغرض الخلط لمدة ٢٠ دقيقة. وفي النهاية تمت إضافة zirconium sulfate إلى الملاط بكميات كافية للحصول على ٠,٤ ٪ بالوزن من Zr. تمت معادلة الملاط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ باستخدام ammonium hydroxide مخفف وترشيحه لإزالة الماء. تم تجفيف العينة عند ١٠٠°م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٥٠٠°م لمدة ٦ ساعات. وبعد ذلك تم تحويل المادة الحاملة إلى محفز عن طريق القيام أولاً بتعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء مع التقليب ودمجه مع colloidal cerium oxide بكميات كافية للحصول على تحميل يبلغ ١٢,٥ ٪ بالوزن من CeO2 على أساس إجمالي المواد الصلبة. تمت إذابة ammonium cerium nitrate في ماء و إضافته إلى الملاط بكمية لزيادة Ce بنسبة ٣٪ بالوزن أخرى. تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥ و تم ترشيح الخليط. وبعد ذلك تم تجفيف المادة الصلبة وتم تحميصها كما سبق وصفه في مثال رقم ١. كما تم أيضاً تعتيق جزء من هذه العينة حسبما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ٦ يمكن توضيح تنوع التحضير عن طريق بدء تخليق المادة الحاملة باستخدام الجل المنتج لـ DT51 المأخوذ من عملية التصنيع قبل التحميص. تم عمل ملاط من جل titania الذي يبلغ حوالي ٢٥٠ متر مربع/جم في ماء. تمت إضافة ammonium paratungstate إلى الملاط للحصول على قيمة اسمية تبلغ ٧ ٪ بالوزن من WO_3 محملة على ركيزة صلبة. تمت معادلة الملاط إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥. وبعد هذه الخطوة، تمت إضافة حمض سيليسيك وفقاً لبراءة الاختراع الأمريكية رقم ١٢/٥٣٣٤١٤ بهدف تحميل ٦ ٪ بالوزن من SiO_2. وتمت معادلة

الملاط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ باستخدام ammonium hydroxide مخفف وترشيحه لإزالة الماء. تم تجفيف العينة عند ١٠٠°م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٥٠٠°م لمدة ٦ ساعات. وبعد ذلك تم تحويل المادة الحاملة إلى محفز عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء مع التقليب ودمجه مع cerium oxide غرواني colloidal cerium oxide بكمية كافية للحصول على تحميل يبلغ ١٠ ٪ بالوزن من CeO2 على أساس إجمالي المواد الصلبة. تمت إذابة ammonium cerium nitrate في ماء بكمية تكفي لزيادةCe بنسبة ٣٪ بالوزن أخرى بالإضافة إلى كبريتات الزيركونيوم بكمية تكفي لترسيب ٠,٢٪ Zr نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة. تمت إضافة المحلول إلى الملاط و تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لإحداث ترسيب مشترك لـ Ce وZr غير القابل للذوبان عن طريق ضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥. تم ترشيح الخليط. وبعد ذلك تم تجفيف المادة الصلبة وتم تحميصها كما سبق وصفه في مثال رقم ١. كما تم أيضاً تعتيق جزء من هذه العينة حسبما سبق وصفه في مثال رقم ١.

اختبار المحفز

تم عرض نتائج الفحص السريع لاختبارات المفاعل بالنسبة لمواد المحفز التي تم تحضيرها في الأمثلة ١،٢، ٣، ٤،٥، و ٦ في جدول ١ أدناه. ويتوقع أن الجمع بين طريقتي إضافة cerium ، وهما تشريب أيونات cerium المذابة وإضافة colloidal cerium oxide ، سوف ينتج عنه معدل مُقاس مكافىء للمتوسط الرياضي للعينتين اللتين تم تحضيرهما بأي من الطريقتين بمفردها. ويتم التعبير عن هذه القيمة بالمدخل الثالث في الجدول أدناه الذي يحمل عنوان "متوسط المثالين ١و٢". ومع ذلك، تُظهر البيانات أن الجمع بين الطريقتين في طريقة مستحضر واحد عن طريق إضافة

colloidal cerium oxide أولاً ثم يلي ذلك ammonium cerium nitrate المذابة نتج عنه زيادة ٦٠٪ في معدلDeNOx مقارنة بالمتوسط الحسابي. كما يُظهر الجدول أيضاً أنه إذا تم تغيير ترتيب الاضافة، بحيث تتم إضافة cerium nitrate المذابة قبل المادة الغروانية، فإنه يمكن ملاحظة تحسن أقل يبلغ ٢٢٪ نسبةً إلى المتوسط الحسابي.

٥

جدول١ أداء المحفزات في اختبار الفحص بعد التحميص عند ٦٠٠°م ومعالجة التعتيق الحراري المائي عند ٧٥٠°م

		التحميص عند ٦٠٠°م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠°م	
مثال رقم	الفحص	تحويل NO عند ٢٥٠°م (٪)	معدَّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠°م (٪)	معدَّل DeNOx (k*tau)

١	٦٪ CeO2 مشرَّب على DT-51	٥٣,٠	٠,٧٦	٢٠,١	٠,٢٢
٢	٦٪ CeO2 غرواني مخلوط معDT-51	٣٥,٩	٠,٤٤	١٨,٠	٠,٢٠
متوسط المثالين ١ و ٢		٤٥,١	٠,٦٠	١٩,٠	٠,٢١
٣	أولاً – ٣٪ CeO2 غرواني ؛ ثانياً – ٣٪ CeO2 مشرَّب على DT-51	٦١,٨	٠,٩٦	٢٢,١	٠,٢٥
٤	أولاً – ٣٪ CeO2 مشرَّب؛ ثانياً – ٣٪ CeO2 غرواني على DT-51	٥١,٦	٠,٧٣	٢٣,٧	٠,٢٧
٥	١٢,٥٪ CeO2 غرواني و ٣٪ CeO2 مشرَّب على DT-51 المعزَّز	٨٢,٠	١,٧١	٦٠,٠	٠,٩٢
٦	١٠٪ CeO2 غرواني و ٣٪ CeO2 مشرَّب و ٠,٢٪ ZrO_2 على جل TiO_2 معزَّز	٧٣,١	١,٣١	٥٧,٦	٠,٨٦

لسوء الحظ، لم يكن التحسين التآزري لطريقتي إضافة cerium قوياً تجاه التعتيق المحاكى، وتم فقد ما يزيد عن ٦٠٪ من النشاط من المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠°م. تُظهر النتائج المتحصل عليها من مثال رقم ٥ أنه يمكن تحسين كلا النشاطين بعد التحميص عند ٦٠٠°م و التعتيق الحراري المائي عند ٧٥٠°م بشكل كبير باستخدام التعديل الملائم للمادة الحاملة. وتُظهر النتائج المتحصل عليها من مثال رقم ٦ أنه ليس من الضروري تحميص titania قبل تحضير المادة الحاملة المعدَّلة، وبالتالي يكون من المحتمل تجنب خطوة الإعداد المكلفة.

مثال رقم ٧

تم أيضاً تحليل المحفز وفقاً لمثال رقم ٣ بواسطة التصوير المجهري بالانتقال الالكتروني و تم عرض الصور في الأشكال ٩ و ١٠. ويبدو الشكل البلوري المتفرد في صورة تلامس وثيق بين البلورات crystallites الكروية غير الغروية والجزر أو الكتل التي تكونت من تشريب الأملاح القابلة للذوبان في شكل ٩. شكل ١٠ عبارة عن صورة TEM مكبرة لمحفز المثال رقم ٣ حيث تُظهر تفاصيل أكبر للتلامس الوثيق بين البلورات crystallites الكروية غير الغروية و الجزر.

مثال رقم ٨

وتم أيضاً تحليل المحفز وفقاً لمثال رقم ٥ بواسطة التصوير المجهري بالانتقال الالكتروني وتم عرض الصور في الأشكال ١١ و ١٢. ويبدو الشكل البلوري المتفرد في صورة صورتين لـCeO2 يمكن رؤيتهما في صورة بنيات لبلورات بمقياس نانومتري مسامي في نطاقات محددة مشتتة فيما بين جسيمات صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide (كما يتضح من التكبير السفلي في الصورة المجهرية العليا) وكذلك الجزر الصغيرة التي تتكون مباشرة على قمة صورة anatase لـ titanium oxide و تتفاعل بقوة مع المادة الحاملة (كما يتضح بالتكبير الزائد المعروض في المنطقة المكبرة).

مثال رقم ٩

تم تقييم أداء المحفز الذي تم تحضيره في مثال رقم ٥ في اختبارات مطولة لمفاعل و مقارنة بالمواد المكافئة المتوفرة تجارياً التي بها قيمة اسمية تبلغ ٤ ٪ بالوزن من الحديد في beta zeolite و ٢ ٪ بالوزن من vanadium oxide's على تنجستن و صورة anatase لأكسيد التيتانيوم المثبتة بسيليكا (الاسم التجاري DT58 من Cristal Inorganic Chemicals). تم عرض النتائج عند أقصى تحويل

لـ NOx في شكل ١٣. تُظهر هذه النتائج أن أداء المحفز الذي تم تحضيره بواسطة الطريقة المبتكرة يمكن أن يقارن بالفئة المتوفرة تجارياً من محفزات الفاناديا على تنجستن - تيتانيا و يتفوق على الفئة المتوفرة تجارياً التي تشمل ٤٪Fe على zeolites بيتا.

مثال رقم ١٠

٥ تم إخضاع كل العينات الثلاث من المثال السابق لمعالجة تعتيق باستخدام ١٠٪ ماء في هواء متدفق عند ٧٥٠° م لمدة ١٦ ساعة و تم اختبارها مرة ثانية. تم عرض النتائج في شكل ١. وهي تُظهر أنه بعد المعالجة القاسية، أداء المحفز الذي تم تحضيره في مثال رقم ٥ يمكن أن يقارن بذلك الذي لعينة الـ beta zeolite /Fe و انخفض نسبةً إلى الفئة المتوفرة تجارياً من محفز الفاناديا على تنجستن - تيتانيا.

١٠ مثال رقم ١١

تم تحضير المحفزات بطريقة مماثلة لتلك التي تم وصفها في مثال رقم ٥ فيما عدا أنه تمت زيادة كمية cerium oxide الغرواني على التتابع من ٢,٥ إلى ١٠ ٪ بالوزن. تُظهر النتائج المتحصل عليها من اختبار الفحص السريع أن النشاط بعد تحميص المحفز حديثاً وكذلك بعد المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م يزداد بزيادة محتوى CeO2 الغرواني.

١٥ جدول ٢: تأثير زيادة CeO2 الغرواني في التركيبة

مثال رقم ١١	التحميص عند ٦٠٠° م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م	
CeO2 غرواني المضاف	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)

CeO2 ٪٢,٥	٧١,٠	١,٢٤	٥٤,٠	٠,٧٨
CeO2 ٪٧,٥	٧٩,٤	١,٥٨	٥٨,٩	٠,٨٩
CeO2 ٪١٠	٧٩,٦	١,٥٩	٦٤,١	١,٠٢

مثال رقم ١٢

تم تحضير مادة حاملة عن طريق تعليق DT-51 في ماء مع التقليب و معادلته إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ بإضافة ammonium hydroxide مخفف. وبعد ذلك تمت إضافة ammonium paratungstate إلى الملاط للحصول على قيمة تحميل اسمية تبلغ ٦٪ بالوزن من WO_3. تمت إضافة حمض سيليسيك وفقاً لبراءة الاختراع الأمريكية رقم 414،12/533 بهدف تحميل ٤ ٪ بالوزن من SiO_2. وتمت معادلة هذا الخليط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ وترك تحت التقليب بغرض الخلط لمدة ٢٠ دقيقة. تم تجفيف العينة عند ١٠٠°م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٥٠٠°م لمدة ٦ ساعات.

وبعد ذلك تم تحويل المادة الحاملة إلى محفز عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء وإضافة نيترات أمونيوم سيريوم مائية بكميات متزايدة. تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥ و تم ترشيح الخليط. وبعد ذلك تم تجفيف المادة الصلبة عند ١٠٠°م وتحميصها عند ٦٠٠°م وتعتيقها عند ٧٥٠°م كما سبق وصفه في مثال رقم ١.

تم عرض نتائج اختبارات الفحص السريع في جدول ٣ أدناه. ويمكن ملاحظة أن التحويل بعد التعتيق الحراري المائي يزداد بشكل ثابت مع تحميل cerium .

جدول ٣ تأثير زيادة تحميل Ce الذي يتم ترسيبه

مثال رقم ١٢	المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠°م

معدّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	٪ SiO_2 بالوزن)	٪ WO_3 بالوزن)	٪ Ce بالوزن)
٠,١٨	١٦,٦	٤	٦	٠,٥
٠,٣٦	٣٠,١	٤	٦	١
٠,٦٠	٤٥,٠	٤	٦	٢
٠,٧٥	٥٢,٧	٤	٦	٢,٧٥
٠,٧٩	٥٤,٧	٤	٦	٣
٠,٧٨	٥٤,٠	٤	٦	٣
٠,٧٧	٥٣,٦	٤	٦	٣
٠,٧٦	٥٣,٣	٤	٦	٣,٢٥

مثال رقم ١٣

تم تحضير مادة حاملة كما سبق وصفه في مثال رقم ١٢ فيما عدا أن tungsten oxide تم تغيير تحميل من ١ إلى ٩ ٪ بالوزن. تم تحضير محفز من هذه المادة الحاملة عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء عن طريق التقليب وإضافة نيترات أمونيوم سيريوم مائية بكمية كافية للحصول على ٣ ٪ بالوزن من Ce. تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥. تم ترشيح الخليط، وتم تجفيف المادة الصلبة عند ١٠٠° م.

تُظهر نتائج اختبار المحفز باستخدام طريقة الفحص السريع المدونة في جدول ٤ أدناه أن نشاط المحفز يزداد بزيادة تحميل tungsten oxide إلى قيمة قصوى ظاهرية حوالي ٦ ٪ بالوزن.

جدول ٤ تأثير زيادة تحميل tungsten oxide

مثال رقم ١٣			المعالجة الحرارية المائية عند ١٠٠°م	
Ce (٪ بالوزن)	WO_3 (٪ بالوزن)	SiO_2 (٪ بالوزن)	تحويل NO عند ٢٥٠°م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)
٣	١	٤	٦٢,٩	٠,٩٩
٣	٥	٤	٧٩,٠	١,٥٦
٣	٦	٤	٨٣,٤	١,٧٩
٣	٦	٤	٨٣,١	١,٧٨
٣	٦	٤	٨٣,١	١,٧٨
٣	٧	٤	٧٧,٩	١,٥١
٣	٧	٤	٧٩,٦	١,٥٩
٣	٧	٤	٧٦,٢	١,٤٣
٣	٩	٤	٧٨,١	١,٥٢

مثال رقم ١٤

تم تحضير مادة حاملة كما سبق وصفه في مثال رقم ١٢ فيما عدا أنه تم تغيير تحميل silicon oxide من صفر إلى ٦ ٪ بالوزن. تم تحضير محفز من هذه المادة الحاملة عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء عن طريق التقليب وإضافة نيترات أمونيوم سيريوم مائية بكمية كافية للحصول على ٣ ٪ بالوزن من Ce.

تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥، و تم ترشيح الخليط.

تم تجفيف الناتج عند ١٠٠°م، وتحميصه عند ٦٠٠°م، و تم تعتيق جزء عن طريق المعالجة الحرارية المائية كما سبق وصفه في مثال رقم ١.

جدول ٥ يُظهر أن إضافة سيليكا إلى الصيغة تؤدي في البداية إلى انخفاض تحويل المحفزالمقاس بعد تحميصه حديثاً عند ٦٠٠° م. ومع ذلك، فإن الثبات لمقاومة تثبيط النشاط الناتج من المعالجة الحرارية المائية يتحسن.

جدول ٥ تأثير زيادة تحميل silicon oxide

٥

مثال رقم ١٤			التحميص عند ٦٠٠° م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م	
Ce (٪ بالوزن)	WO_3 (٪ بالوزن)	SiO_2 (٪ بالوزن)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)
٣	٦	٠	٦٤,٨	١,٠٤	٤٢,٣	٠,٥٥
٣	٦	٢	٥١,٨	٠,٧٣	٥١,١	٠,٧٢
٣	٦	٤	٥٥,٤	٠,٨١	٥٤,٠	٠,٧٨
٣	٦	٦	٥٠,٥	٠,٧٠	لم يتم قياسه	لم يتم قياسه

مثال رقم ١٥

تم تحضير محفز عن طريق القيام أولاً بإضافة ammonium molybdate مذاب إلى colloidal cerium oxide مع التقليب. ثم تم دمج هذا الملاط مع ملاط من DT-51. وعند اللجوء إلى هذا، كانت كمية molybdenum المضافة كافية لتحقيق تحميل بنسبة ١,١ ٪ بالوزن من MoO_3، و تمت إضافة cerium oxide للوصول إلى نسبة تبلغ ١٢,٥ ٪ بالوزن في التركيبة نسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة الموجودة. تم ضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٤ وترك تحت التقليب بغرض الخلط لمدة ٢٠ دقيقة. تم ترشيح الخليط، وتم تجفيف المادة الصلبة الناتجة عند ١٠٠° م، وتحميصها عند ٦٠٠° م، و تم تعتيق جزء عن طريق المعالجة الحرارية المائية كما سبق وصفه في مثال رقم ١.

جدول ٦ أدناه يُظهر أن إضافة molybdenum إلى cerium oxide الغرواني لم تؤدي إلى تحسين تحويل محفز تم تحميصه حديثاً، لكنها أدت إلى تحسين ثبات التحويل بعد المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م للمحفز.

جدول ٦: تأثير ترسيب molybdenum oxide على cerium oxide الغرواني

مثال رقم ١٥		التحميص عند ٦٠٠° م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م	
CeO2 (٪ بالوزن)	MoO_3 (٪ بالوزن)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)
١٢,٥	٠	٣٢,٦	٠,٣٩	١٤,٦	٠,١٦
١٢,٥	١,١	٣٢,٧	٠,٤٠	٢٥,٨	٠,٣٠

٥ مثال رقم ١٦

تم تحضير محفز كما سبق وصفه في مثال رقم ١٥ فيما عدا أنه تم استبدال ammonia molybdate بـ ammonium paratungstate بكميات تكفي لتحقيق زيادة في قيم تحميل WO_3. ويُظهر الجدول أدناه أن زيادة تحميل tungsten oxide على cerium oxide تزيد من تحويل NOx لكل من المحفز الذي تم تحميصه حديثاً والمحفز الذي تم تعتيقه بالمعالجة الحرارية المائية.

١٠ جدول ٧: تأثير ترسيب tungsten oxide على cerium oxide الغرواني

مثال رقم ١٦		التحميص عند ٦٠٠° م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م	
CeO2 (٪ بالوزن)	WO3 (٪ بالوزن)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدَّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدَّل DeNOx (k*tau)
١٢,٥	٢	٣٧,١	٠,٤٦	٣١,٠	٠,٣٧
١٢,٥	٣	٣٩,٤	٠,٥٠	٣٤,٠	٠,٤٢
١٢,٥	٤	٤٠,٢	٠,٥١	٤٠,١	٠,٥١

مثال مقارن رقم ١

تم تحضير محفز وفقاً للطريقة التي تم الكشف عنها بواسطة .Kato et al في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٧٥٨٥٨٠٧-٢ب.

تم تحضير مادة حاملة عن طريق القيام أولاً بتعليق DT-51 في ماء عن طريق الخلط و معادلته بعد ذلك إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ بإضافة ammonium hydroxide مخفف. وبعد ذلك تمت إضافة ammonium paratungstate إلى الملاط للحصول على قيمة تحميل اسمية تبلغ ٦٪ بالوزن من WO_3. وبعد هذه الخطوة، تمت إضافة حمض سيليسيك إلى الملاط عن طريق معالجة سيليكات صوديوم بكمية كافية من راتنج تبادل أيوني لاستبدال جميع الصوديوم الموجود بأيونات هيدروجين وتمت إضافة هذا فوراً إلى معلق الملاط. بلغ التحميل المستهدف نسبة ٢,٥ ٪ بالوزن من SiO_2. وتمت معادلة هذا الخليط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ وترك تحت التقليب بغرض الخلط لمدة ٢٠ دقيقة. وفي النهاية تمت إضافة zirconium sulfate إلى الملاط بكميات كافية للحصول على ٠,٤ ٪ بالوزن من Zr. تمت معادلة الملاط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ باستخدام ammonium hydroxide مخفف وترشيحه لإزالة الماء. تم تجفيف العينة عند ١٠٠° م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٥٠٠° م لمدة ٦ ساعات.

وبعد ذلك تم تحويل المادة الحاملة إلى محفز عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء وإضافة colloidal cerium oxide كما هو مفصح عنه في الطلب الامريكي ٧٥٨٥٨٠٧-٢ب. وبعد ذلك تم تجفيف المادة الصلبة عند ١٠٠°م وتحميصها عند ٦٠٠°م وتم تعتيق جزء عند ٧٥٠°م في ظروف المعالجة الحرارية المائية كما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ١٧

تم تحضير المادة الحاملة عن طريق ترسيب كمية اسمية لتحميل ٦ ٪ بالوزن من WO_3، ١٠ ٪ بالوزن من CeO2، ٠,٤ ٪ بالوزن من Zr و ٢,٥ ٪ بالوزن من SiO2 على DT51 . وتم تحضير مادة حاملة عن طريق القيام أولاً بتعليق DT-51 في ماء عن طريق الخلط ومعادلته بعد ذلك إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ بإضافة ammonium hydroxide مخفف. وبعد ذلك تمت إضافة ammonium paratungstate إلى الملاط للحصول على قيمة تحميل اسمية تبلغ ٦٪ بالوزن من WO_3. وبعد هذه الخطوة تمت إضافة حمض سيليسيك وفقاً لبراءة الاختراع الأمريكية رقم ١٢/٥٣٣٤١٤ بهدف تحميل ٢,٥ ٪ بالوزن من SiO_2. وتمت معادلة هذا الخليط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ وترك تحت التقليب بغرض الخلط لمدة ٢٠ دقيقة. وتم دمج الملاط مع colloidal cerium oxide بكميات كافية للحصول على تحميل بنسبة تبلغ ١٠٪ من CeO2. وفي النهاية تمت إضافة zirconium sulfate إلى الملاط بكميات كافية للحصول على ٠,٤ ٪ بالوزن من Zr. تمت معادلة الملاط مرة ثانية إلى رقم هيدروجيني pH يساوي ٥,٥ باستخدام ammonium hydroxide مخفف وترشيحه لإزالة الماء. تم تجفيف العينة عند ١٠٠°م لمدة ٦ ساعات وتحميصها عند ٥٠٠°م لمدة ٦ ساعات. وتم تحضير محفز من هذه المادة الحاملة عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء مع التقليب. وتم تحضير مجلول ثانٍ عن طريق إذابة ammonium cerium nitrate بكمية كافية لترسيب نسبة إضافية تبلغ ٣ ٪ بالوزن من

Ceنسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة. وتم دمج المحلولين، ثم تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥. تم ترشيح الخليط، وتم تجفيف المادة الصلبة الناتجة عند ١٠٠°م، تحميصها عند ٦٠٠°م، و تم تعتيق جزء عن طريق المعالجة الحرارية المائية كما سبق وصفه في مثال رقم ١.

مثال رقم ١٨

تم تحضير مادة حاملة وفقاً للوصف الوارد في مثال رقم ١٧.

وتم تحضير محفز من هذه المادة الحاملة عن طريق تعليق المسحوق الذي تم تحميصه في ماء مع التقليب. وتم تحضير مجلول ثانٍ عن طريق إذابة ammonium cerium nitrate بكمية كافية لترسيب نسبة إضافية تبلغ ٣ ٪ بالوزن إلى جانب كميات متغيرة من كبريتات أمونيوم الحديد ammonium iron(II)sulfate . وتم دمج المحلولين، ثم تمت إضافة ammonium hydroxide مخفف إلى الملاط لضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى ٥.

تم ترشيح الخليط، وتم تجفيف المادة الصلبة الناتجة عند ١٠٠°م، تحميصها عند ٦٠٠°م، و تم تعتيق جزء عن طريق المعالجة الحرارية المائية كما سبق وصفه في مثال رقم ١. تم تحضير مثال رقم ١٨أ باستخدام كمية كافية من كبريتات الحديد (II) لتحقيق تحميل بنسبة تبلغ ٠,٠٥ ٪ بالوزن من الحديد. وكانت كمية الحديد المضافة في مثال رقم ١٨ب بغرض تحقيق تحميل بنسبة تبلغ ٠,٢ ٪ بالوزن من Feنسبةً إلى إجمالي المواد الصلبة الموجودة.

اختبار المحفز

تم عرض أداء المحفزات التي تم تحضيرها في المثال المقارن رقم ١ وكذلك الأمثلة ١٧، ١٨أ، و ١٨ب في جدول ٨ أدناه. ويُظهر الجدول أن الطريقة التي تم الافصاح عنها بواسطة براءة الاختراع

الأمريكية ٧٥٨٥٨٠٧-٢ب ، بينما كانت فعالة في إنتاج محفز فعال لإزالة NOx، فإن الأداء كان معيباً مقارنة بالمحفز الذي تم تحضيره عن طريق الطريقة الحالية المبتكرة. كان التحسين الذي تم الوصول إليه عن طريق اثنين من الأشكال البلورية cerium oxide بدلاً من cerium oxide الغرواني بمفرده في حدود ٦٨٪ لمحفز تم تحميصه حديثاً و ٢٢٪ لعينة تم تعتيقها عند ٧٥٠° م في ظروف المعالجة الحرارية المائية.

ويُظهر جدول ٨ أيضاً أن الكميات الصغيرة من الحديد تحسن من تحويل NOx، لكن الكميات الكبيرة بصورة مفرطة من الحديد تخفض من تحويل العينات التي تم تعتيقها في ظروف المعالجة الحرارية المائية.

مثال رقم	التركيبة						التحميص عند ٦٠٠° م		المعالجة الحرارية المائية عند ٧٥٠° م	
	٪ Fe بالوزن	٪ Ce بالوزن	CeO ٪ 2 بالوزن	WO_3 ٪ بالوزن	٪ SiO_2 بالوزن	٪ Zr بالوزن	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)	تحويل NO عند ٢٥٠° م (٪)	معدّل DeNOx (k*tau)
مقارن ١	٠	٠	١٣	٦	٢,٥	٠,٤	٥٥,٧	٠,٨١	٥٧,٢	٠,٨٥
١٧	٠	٣	١٠	٦	٢,٥	٠,٤	٧٤,٤	١,٣٦	٦٤,٨	١,٠٤
١٨أ	٠,٠٥	٣	١٠	٦	٢,٥	٠,٤	٨٧,٩	٢,١١	٦٧,٩	١,١٤
١٨ب	٠,٢	٣	١٠	٦	٢,٥	٠,٤	٧٣,٣	١,٣٤	٥٩,١	٠,٨٩

جدول ٨: الأداء النسبي المحفزات التي تم تحضيرها وفقاً للمثال المقارن رقم ١، مثال رقم ١٧، مثال رقم ١٨أ، و مثال رقم ١٨ب، في المفاعل

من الواضح، أنه يمكن إدخال العديد من التعديلات والتغييرات على الاختراع الحالي في ضوء

المعلومات التي تم الافصاح عنها أعلاه. ولهذا يجب أن يُفهم أنه ضمن مجال عناصر الحماية المرفقة، يمكن ممارسة الاختراع بأية طريقة بخلاف ما تم وصفه بشكل محدد في هذا الطلب.

عناصر الحماية

١ ١- محفز يشتمل على كتلة واحدة على الأقل من بلورات تشتمل على cerium oxide موزعة في
٢ ثاني أكسيد تيتانيوم أكسيد تيتانيوم titanium dioxide ، وجزيرة واحدة على الأقل تشتمل على
٣ cerium oxide على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

١ ٢- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يكون ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide
٢ هوصورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

١ ٣- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تكون الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات
٢ crystallites والجزيرة الواحدة على الأقل في خليط على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium
٣ dioxide .

١ ٤- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تكون الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات
٢ crystallites والجزيرة الواحدة على الأقل متميزتين عن بعضهما البعض ولا تتراكبان على سطح
٣ ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

١ ٥- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يكون ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide
٢ في صورة كتلة واحدة على الأقل من بلورات anatase crystallites ، حيث يتراوح قطر بلورات
٣ anatase crystallites من ٢ إلى ٥٠ نانو متر، ويتراوح قطر الكتلة الواحدة على الأقل من ٢٥
٤ إلى ١٥٠ نانو متر.

١ ٦- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ٥، حيث يتراوح قطر بلورات anatase crystallites من ٨

إلى ٢٠ نانو متر.

٧- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ٥، حيث يتراوح قطر الكتلة الواحدة على الأقل من بلورات anatase crystallites من ٥٠ إلى ١٠٠ نانو متر.

٨- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تكون الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites التي تشتمل على cerium oxide موزع في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide عبارة عن أكسيد سيريوم غرواني colloidal cerium oxide .

٩ - المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites التي تشتمل على cerium oxide موزع في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، بلورات ذات قطر يتراوح من ٣ إلى ١٥ نانو متر.

١٠- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites التي تشتمل على cerium oxide موزع في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، بلورات من cerium oxide ذات قطر يتراوح من ٥ إلى ١٠ نانو متر.

١١- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites التي تشتمل على cerium oxide موزع في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، بنية متعددة البلورات crystallites واحدة على الأقل من أكسيد cerium .

١٢- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الجزيرة الواحدة على الأقل التي تشتمل على cerium oxide على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، أكسيد سيريوم

٣ غير غرواني non-colloidal cerium oxide .

١ ١٣- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٢، حيث يكون مصدر أكسيد سيريوم غير الغرواني
٢ non-colloidal cerium oxide عبارة عن ملح Ce قابل للذوبان.

١ ١٤- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تكون الجزيرة الواحدة على الأقل التي تشتمل
٢ على cerium oxide موزع على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، ذات قطر
٣ أقل من ٢٠ نانو متر.

١ ١٥- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تكون الجزيرة الواحدة على الأقل التي تشتمل
٢ على cerium oxide موزع على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، ذات سمك
٣ يبلغ ٣ نانو متر أو أقل.

١ ١٦- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الجزيرة الواحدة على الأقل التي تشتمل
٢ على cerium oxide موزع على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، شبكة من
٣ cerium oxide lattice .

١ ١٧- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يشتمل ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide
٢ أيضاً على مكون واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina, phosphorous,
٣ lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten, molybdenum,
٤ manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc,
٥ praseodymium, antimony, iron،، و oxides منها.

١٨- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٧، حيث يكون المكون عبارة عن معزِّز.

١٩- المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites أيضاً مكون واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina, phosphorous, lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc, praseodymium, antimony, iron،، و oxides منها.

٢٠ - المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث تتضمن الجزيرة الواحدة على الأقل أيضاً مكون واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina, phosphorous, lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc, praseodymium, antimony, iron،، و oxides منها.

٢١ - المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم إخضاع المحفز لمعالجة حرارية مائية.

٢٢ - طريقة لإنتاج المحفز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، حيث تتضمن إضافة جزء أول من cerium oxide إلى ثاني أكسيد تيتانيوم أكسيد تيتانيوم titanium dioxide ، وبعد ذلك إضافة جزء ثانٍ من cerium oxide إلى ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

٢٣ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يكون ثاني أكسيد التيتانيوم titanium

٢ dioxide هوصورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

١ ٢٤ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يكون الجزء الأول من cerium oxide عبارة
٢ عن أكسيد سيريوم غرواني colloidal cerium oxide ، ويكون الجزء الثاني من cerium oxide
٣ عبارة عن مصدر قابل للذوبان من Ce.

١ ٢٥ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يشكل الجزء الأول من cerium oxide تكتل
٢ من بلورات cerium oxide الموزعة في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، ويشكل الجزء
٣ الثاني من cerium oxide جزيرة واحدة على الأقل على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم
٤ titanium dioxide .

١ ٢٦ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٥، حيث تكون الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات
٢ crystallites والجزيرة الواحدة على الأقل في خليط على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium
٣ dioxide .

١ ٢٧ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٥، حيث تكون الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات
٢ crystallites والجزيرة الواحدة على الأقل متميزتين عن بعضهما البعض ولا تتراكبان على سطح
٣ ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

١ ٢٨ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يشتمل ثاني أكسيد التيتانيوم titanium
٢ dioxide أيضاً على مكون واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina,
٣ phosphorous, lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten,

molybdenum, manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc, praseodymium, antimony, iron، و oxides منها.

٢٩ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يكون المكون عبارة عن معزِّز.

٣٠ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢٥، حيث تتضمن الكتلة الواحدة على الأقل من البلورات crystallites أيضاً مكون واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina, phosphorous, lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc, praseodymium, antimony, iron، و oxides منها.

٣١ - عملية للخفض الانتقائي لمستويات NOx في غاز عادم exhaust gas تشتمل على ملامسة غاز العادم المشتمل على NOx مع محفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ في وجود عامل اختزال.

٣٢ - العملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣١، حيث يكون عامل الاختزال هو واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من ammonia ، urea و hydrocarbon.

٣٣ - محفز SCR مشكّل يأخذ شكل كرية pellet ، اسطوانة cylinder ، كرة sphere ، أو عمود يتضمن المحفز وفقاً لعنصر الحماية رقم ١.

٣٤ - مادة حاملة لـ TiO2 معزَّزة تشتمل على ثاني أكسيد تيتانيوم أكسيد تيتانيوم titanium

dioxide ومعزز واحد على الأقل يُختار من المجموعة المكونة من alumina, phosphorous, lanthanum, zirconium, silica, niobium, strontium, boron, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, chromium, silver, bismuth, copper, europium, tin, zinc, praseodymium, antimony, iron، و oxides منها.

٣٥ - المادة الحاملة لـ TiO2 المعزَّزة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣٤، حيث يكون ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide هو صورة anatase لثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

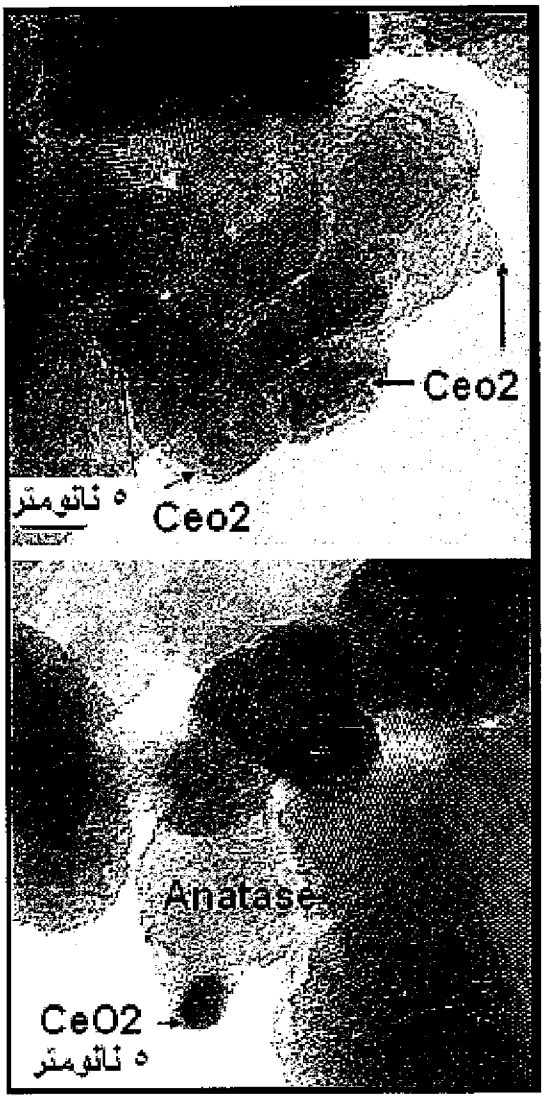
٣٦ - المادة الحاملة لـ TiO2 المعزَّزة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣٤، حيث تشتمل أيضاً على cerium oxide مرسَّب عليها.

٣٧ - المادة الحاملة لـ TiO2 المعزَّزة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣٤، حيث تشتمل على كتلة واحدة على الأقل من بلورات تشتمل على cerium oxide موزعة في ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide ، وجزيرة واحدة على الأقل تشتمل على cerium oxide على أحد أسطح ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide .

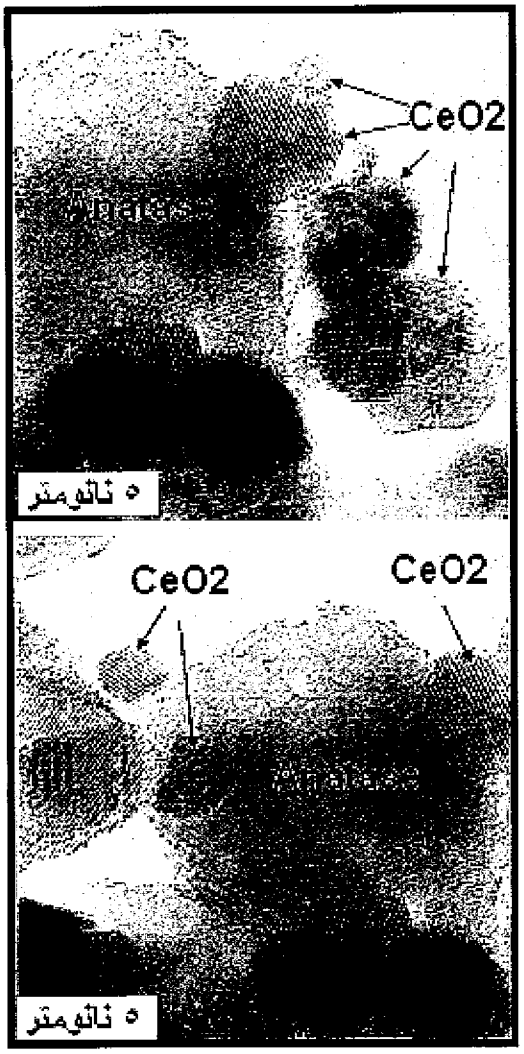
٣٨ - طريقة لتكوين محفز وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث ان CeO2 الغرواني الذي يتشكل وفقاً لعملية تشتمل على إذابة ملح cerium في ماء ثم زيادة الرقم الهيدروجيني pH ببطء إلى أكثر من ١,٥ حتى يبدأ راسب في التكون، ثم إعادة التحميض باستخدام nitric acid إلى رقم هيدروجيني pH يبلغ ١,٥.

١ ٣٩ - الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣٨، حيث تتم إذابة ملح cerium ملح cerium في ماء

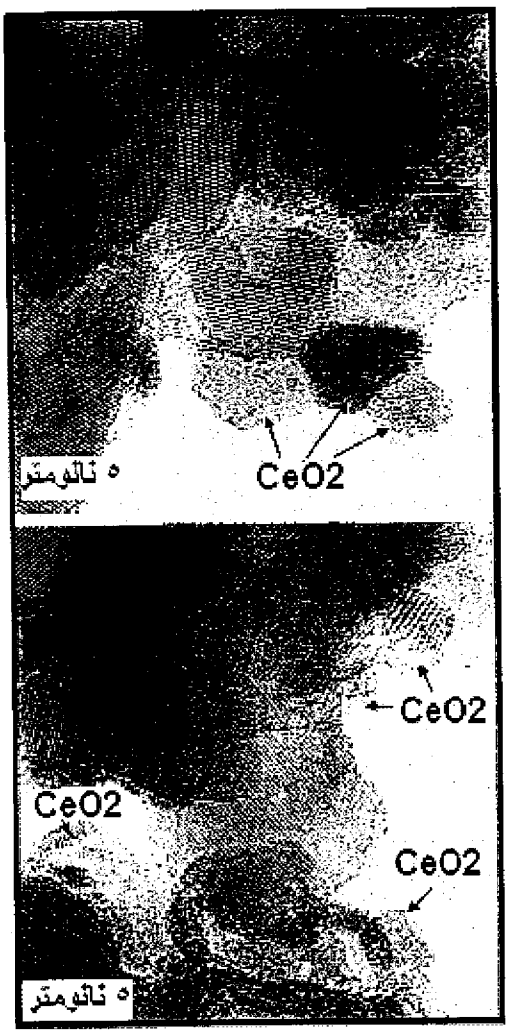
٢ حتى يرتفع الرقم الهيدروجيني pH إلى أكثر من ٢.



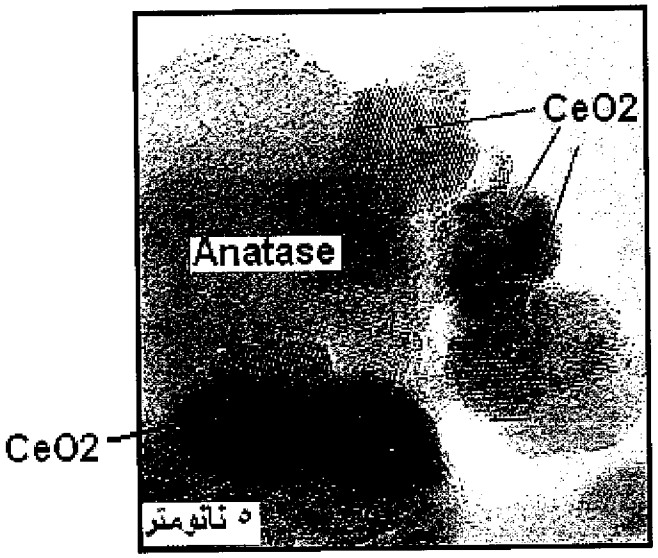
شكل ١



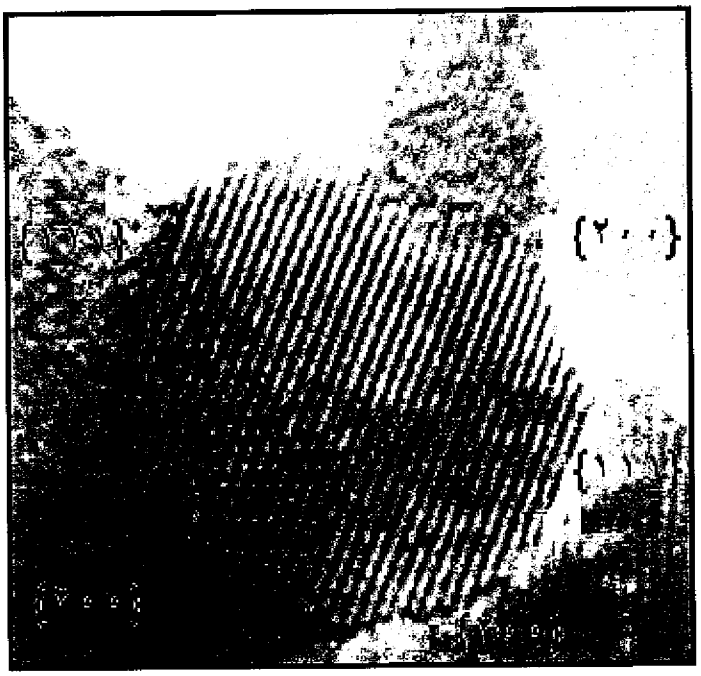
شكل ٢



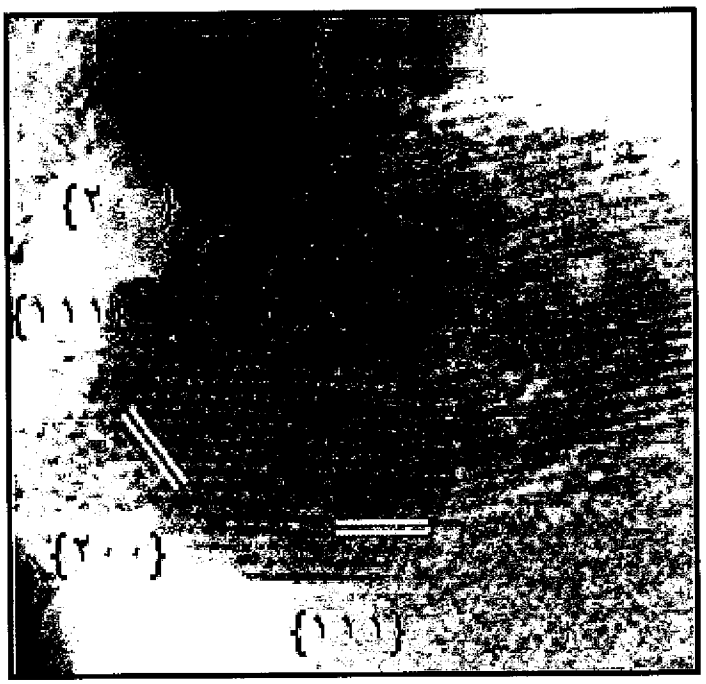
شكل ٣



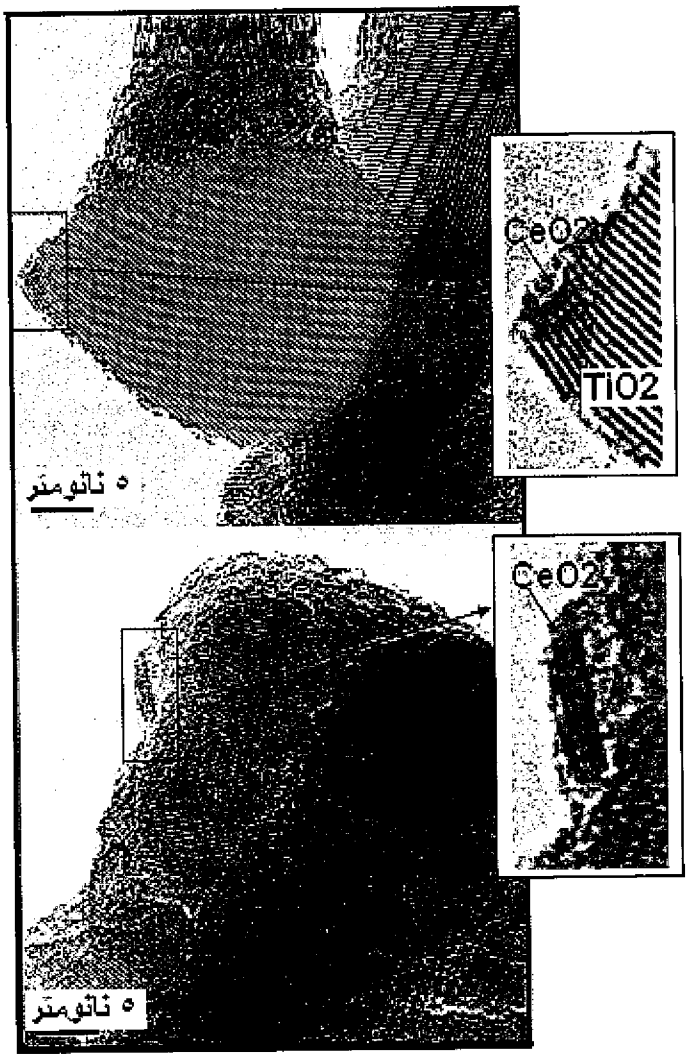
شكل ٤أ



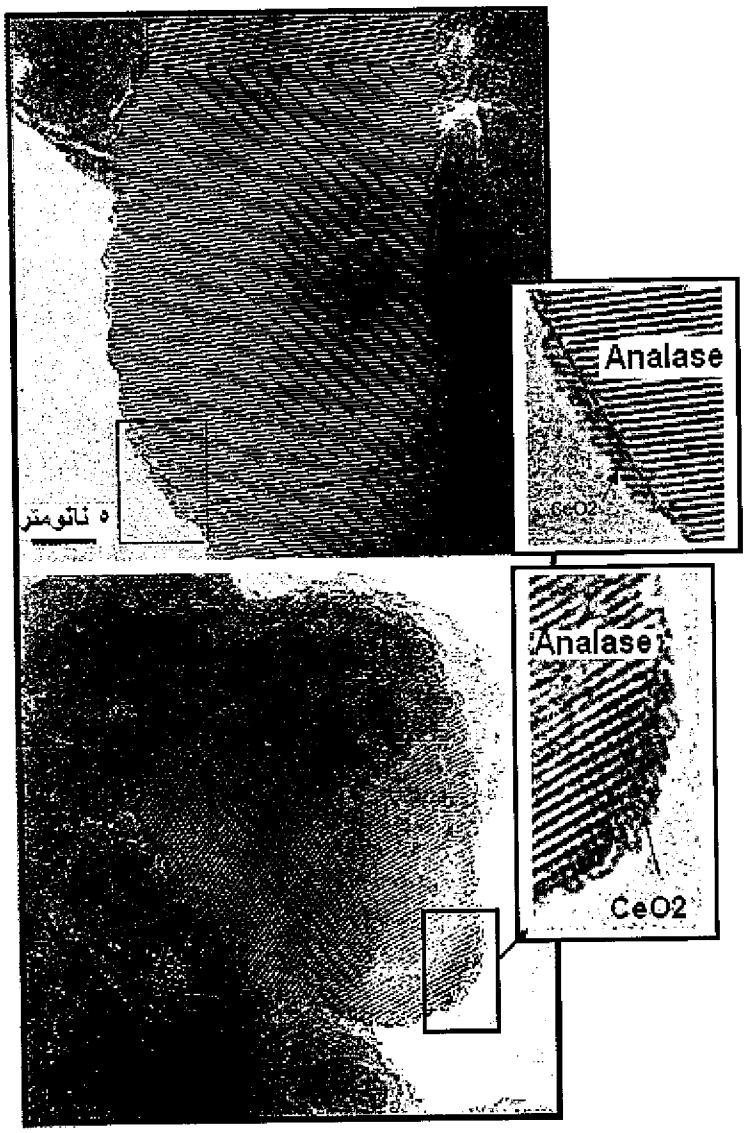
شكل ٤ ب



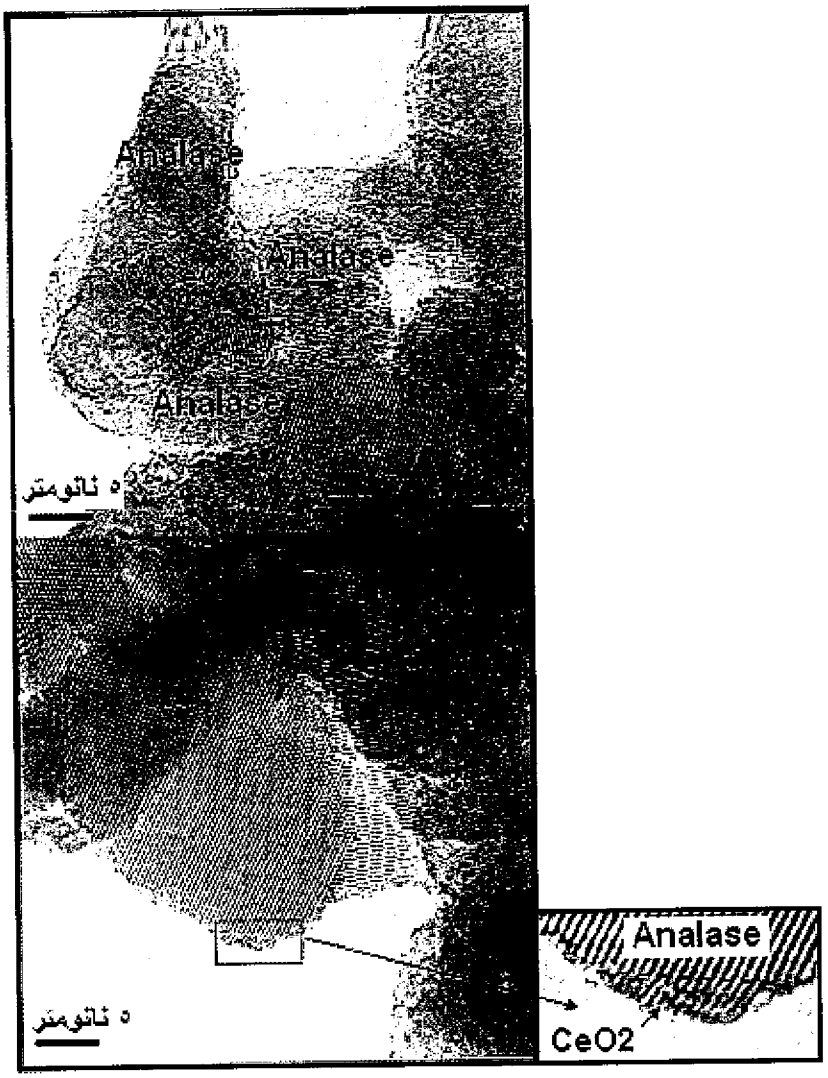
شكل ٤ ج



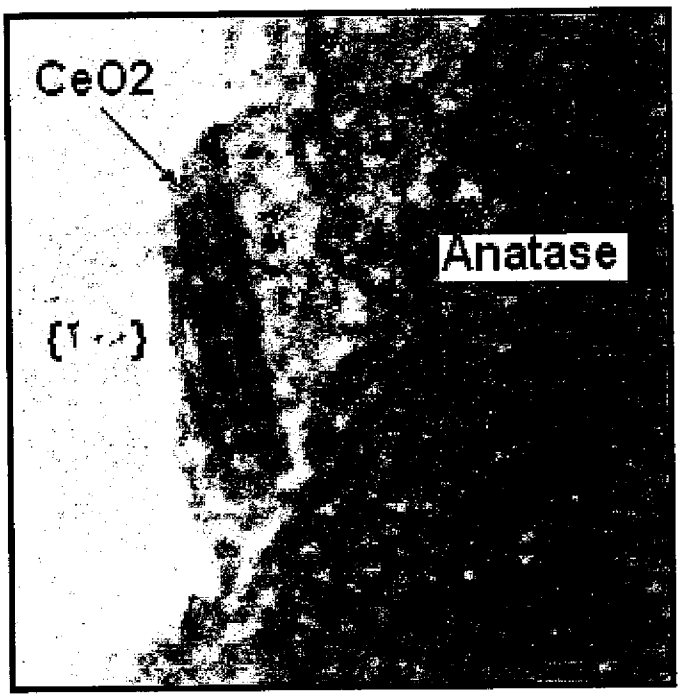
شكل ٥



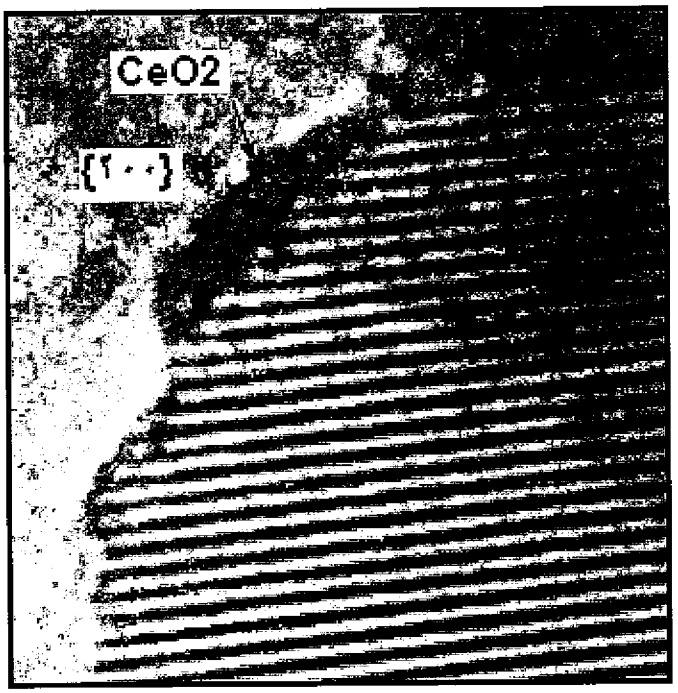
شكل ٦



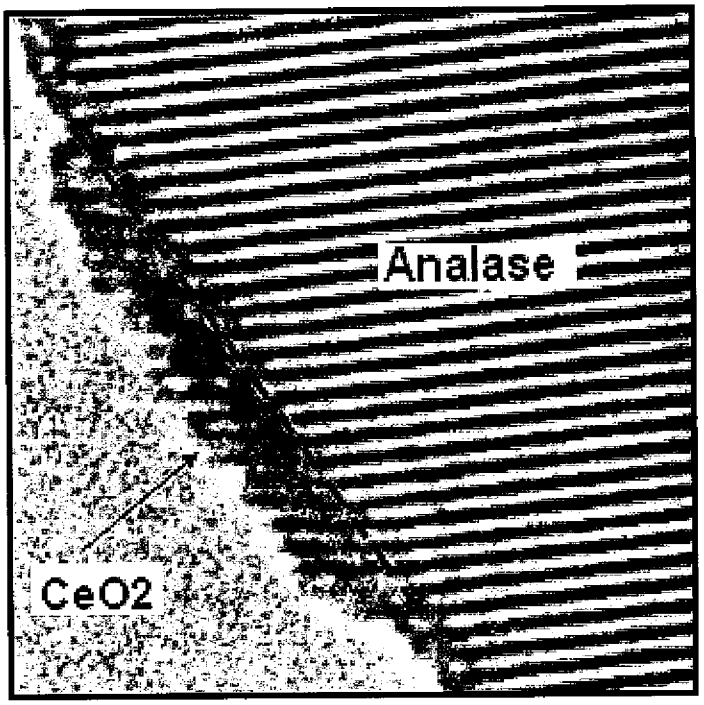
شكل ٧



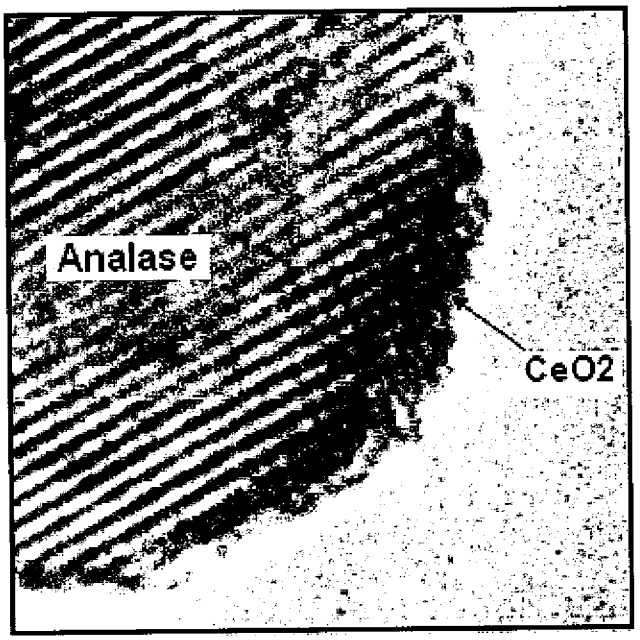
شكل ٨ أ



شكل ٨ ب

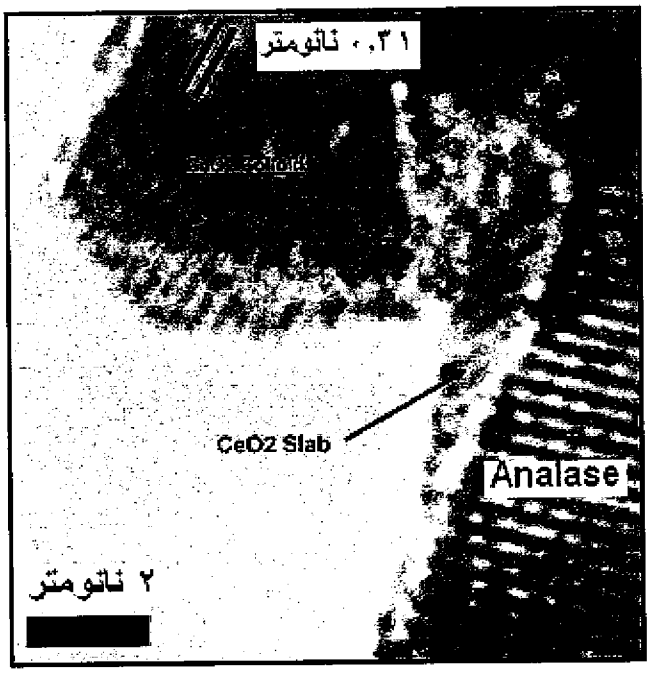


شكل ٨ ج

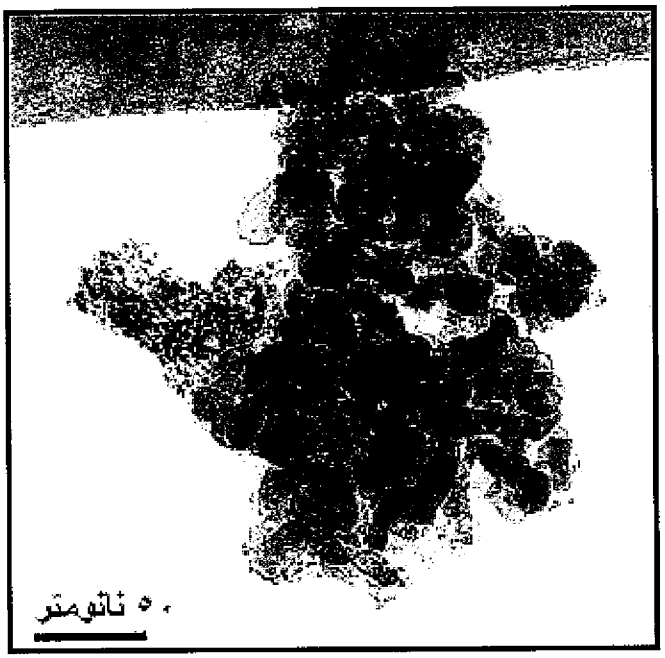


شکل ۸ د

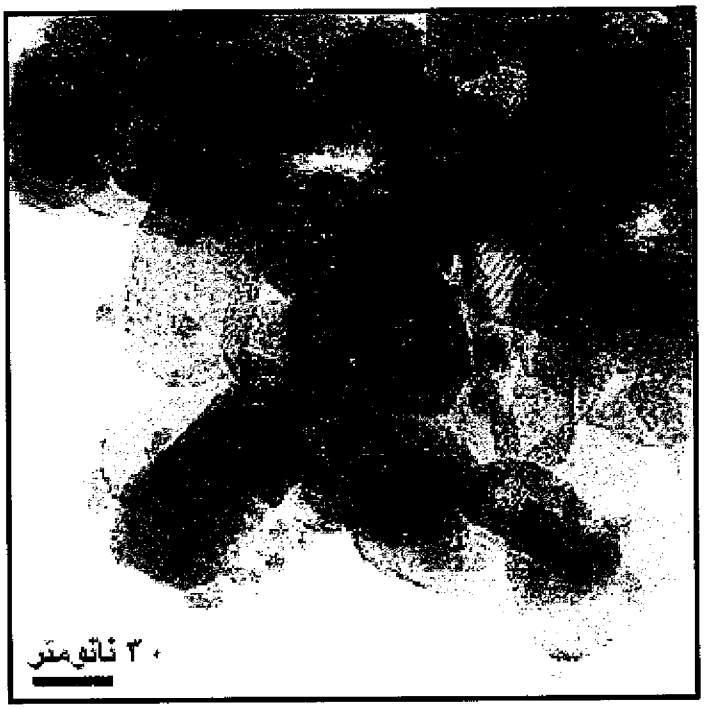
شكل ٩



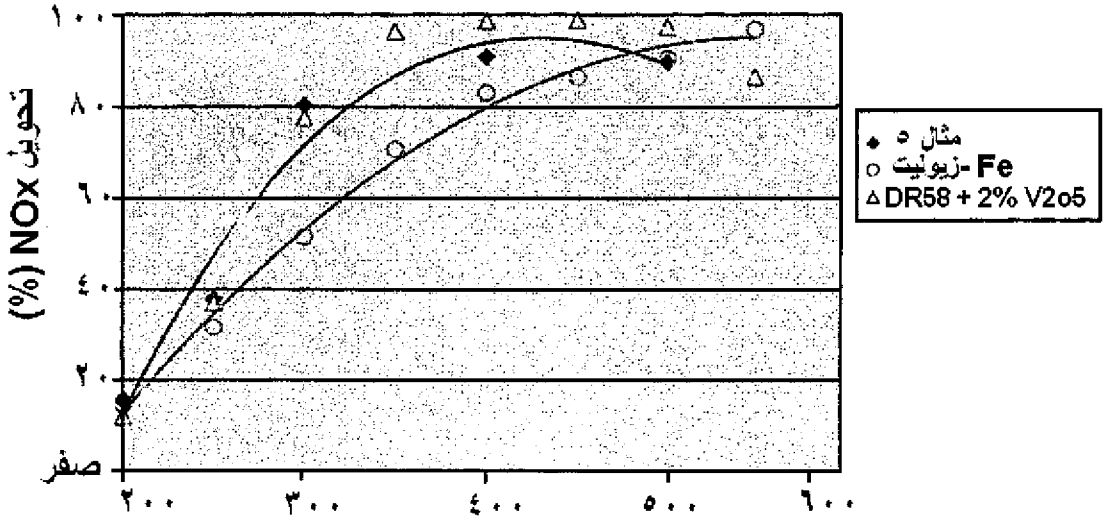
شكل ١٠



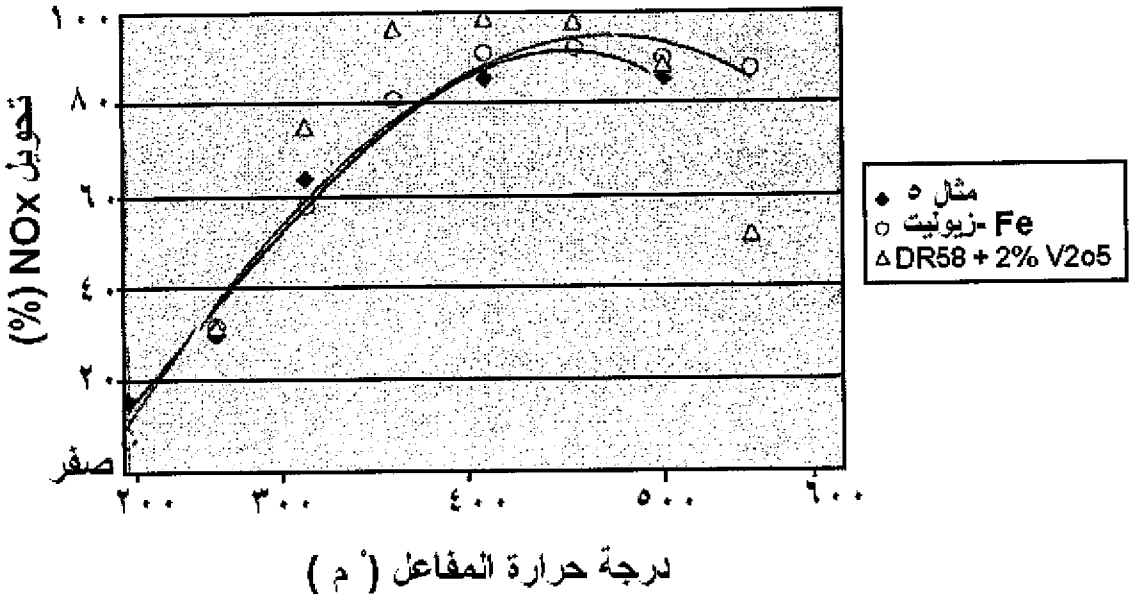
شكل ١١



شكل ١٢


١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
صفر
تحويل NOx (%)
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
٥٠٠
٦٠٠
درجة حرارة المفاعل (ْ م)
مثال ٥
زيوليت- Fe
DR58 + 2% V2o5

شكل ١٣


١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
صفر
تحويل NOx (%)
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
٥٠٠
٦٠٠
درجة حرارة المفاعل (ْ م)
مثل ه
زيولايت- Fe
DR58 + 2% V2o5

شكل ١٤