



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33728 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01J 19/24; C07C 209/02; H01M 8/06**
- (43) Date de publication : **01.11.2012**
-
- (21) N° Dépôt : **34839**
- (22) Date de Dépôt : **07.05.2012**
- (30) Données de Priorité : **06.11.2009 PT 104812**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/IB2010/055045 05.11.2010**
- (71) Demandeur(s) : **CUF - QUIMICOS INDUSTRIAIS S.A., QUINTA DA INDUSTRIA BEDUIDO P-2860-680 ESTARREJA (PT)**
- (72) Inventeur(s) : **MAGALHÃES MENDES, Adélio Miguel**
- (74) Mandataire : **SMAS INTELLECTUAL PROPERTY**
-
- (54) Titre : **RÉACTEUR CATALYTIQUE À MEMBRANE AVEC POMPAGE ÉLECTROCHIMIQUE D'HYDROGÈNE OU D'OXYGÈNE ET SES APPLICATIONS**
- (57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UN NOUVEAU TYPE DE RÉACTEUR CHIMIQUE, DÉSIGNÉ SOUS LE NOM DE RÉACTEUR CATALYTIQUE À MEMBRANE AVEC POMPAGE ÉLECTROCHIMIQUE D'HYDROGÈNE OU D'OXYGÈNE. CE NOUVEAU TYPE DE RÉACTEUR EST PARTICULIÈREMENT APPROPRIÉ POUR AUGMENTER LA SÉLECTIVITÉ ET LA CONVERSION DANS DES RÉACTIONS DE DÉSHYDROGÉNATION, D'HYDROGÉNATION, DE DÉSOXYDATION ET D'OXYDATION, NOTAMMENT DANS LA RÉACTION D'AMINATION DIRECTE D'HYDROCARBURES. LEDIT RÉACTEUR PEUT ÊTRE UTILISÉ POUR LA PRODUCTION DE DIVERS COMPOSÉS CHIMIQUES, PAR EXEMPLE POUR L'AMINATION DIRECTE D'HYDROCARBURES, ET NOTAMMENT LA SYNTHÈSE D'ANILINE À PARTIR DE BENZÈNE. CETTE APPLICATION, DANS LAQUELLE L'HYDROGÈNE EST ENLEVÉ PAR POMPAGE ÉLECTROCHIMIQUE OU L'OXYGÈNE POMPÉ EN VUE D'UNE OXYDATION DE L'HYDROGÈNE FORMÉ, PERMET D'OBTENIR UNE CONVERSION DU BENZÈNE EN ANILINE SUPÉRIEURE À 40%.

مفاعل غشائي حفزي لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً وتطبيقاته

الملخص

يصف الاختراع الراهن نوع جديد لمفاعل كيميائي، يوصف بأنه مفاعل غشائي حفزي لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً. ويعتبر هذا النوع الجديد من المفاعلات ملائماً بصفة خاصة لزيادة الانتقائية ومعدل التحول لتفاعلات نزع الهيدروجين، الهدرجة، نزع الأكسيد والأكسدة وتحديداً في تفاعل الأمانة المباشر للهيدروكربونات. 5

ويمكن استخدام هذا المفاعل لإنتاج مركبات كيميائية متعددة، مثل الأمانة المباشرة للهيدروكربونات وتحديداً لتصنيع الأنيلين من البنزين. وفي هذا الاستخدام، حيث يتم إزالة الهيدروجين عن طريق الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين المتشكل أو عن طريق ضخ الأكسجين بحيث يتأكسد عندما يتشكل الهيدروجين. ويؤدي هذا المفاعل الجديد تحول للبنزين إلى الأنيلين بنسبة تزيد عن 40%. 10

مفاعل غشائي حفزي لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً وتطبيقاته

المجال التقني

يصف هذا الاختراع مفاعل غشائي حفزي لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً، يستخدم لزيادة تحول و/أو انتقائية تفاعلات الهدرجة، نزع الهيدروجين، نزع الأكسيد والأكسدة في الطور السائل والغازي.

5 ويصف هذا اختراع أيضاً استخدام مفاعل غشائي حفزي لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً لأمانة الهيدروكربونات بشكل مباشر، وخاصة لتحويل البنزين إلى الأنيلين، عن طريق مفاعله مع الأمونيا.

الكشف عن الاختراع

10 يقترح هذا الاختراع مفاعل غشائي حفزي كهروكيميائي جديد، يزيد من معدل إنتاج تفاعلات الأمانة المباشرة للهيدروكربونات عن طريق الضخ الكهروكيميائي للأكسجين و/أو الهيدروجين.

15 ويتمثل أحد أغراض الاختراع الراهن في الكشف عن مفاعل غشائي حفزي كهروكيميائي، مزود بوسيلة لضخ الهيدروجين/أو الأكسجين كهروكيميائياً. ويتمثل تجسيد مفضل لهذا الاختراع في وصف مفاعل غشائي حفزي كهروكيميائي، مزود بوسيلة لضخ الهيدروجين كهروكيميائياً، وغشاء مركب على الأقل، حيث يشتمل الغشاء المذكور على:

- إلكترودين، أنود (3) وكاثود (1)، يحصران إلكتروليت (2)؛
- يكون كل من الأنود (3) والكاثود (1) موصلين للكهرباء؛
- ولا يكون الإلكتروليت المذكور (2) موصلاً للكهرباء، ويشكل طبقة انتقائية نحو البروتونات؛
- 20 • حفاز كيميائي ملائم (4)، يغطي أو يشرب الأنود (3)، ويفضل في صورة جسيمات دقيقة.

كما يشتمل الغشاء المركب المذكور على:

- حفاز كهروكيميائي مناسب لأكسدة الهيدروجين، بحيث تكون البروتونات الناتجة قادرة على النفاذ إلى الإلكتروليت، وحفاز كهروكيميائي ثانٍ مناسب لاستقبال البروتونات واختزالها، أو لمفاعلاتها مع الأكسجين؛ ويفضل أن تتواجد الحفازات
- 25

الكهروكيميائية المذكورة في الأسطح البينية للأنود (3)/الإلكتروليت (2) والكاثود (1)/الإلكتروليت (2).

ويجب أن يترسب الحفاز الكهروكيميائي المذكور على جانب الأنود بشكل مفضل في صورة جسيمات دقيقة، بحيث تزين الحفاز الكيميائي، أي، يترسب على سطح الحفاز الكيميائي (4).

وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، يمكن أكسدة الهيدروجين النافذ من خلال الغشاء المركب إلى ماء على إلكترود الكاثود (1)، وذلك بإضافة حاقن غاز (أو أداة لتغذية الغاز) واحد على الأقل في الجانب النافذ (أي في جانب الكاثود (1))، ويجب أن يحتوي الغاز المغذى المذكور على الأكسجين. وتتيح هذه الأكسدة، والتي يتم تحفيزها بواسطة حفاز أو حفاز كهروكيميائي مترسب على الكاثود، وبفضل عند السطح البيني مع الإلكتروليت، على سبيل المثال، جسيمات دقيقة من البلاتين، توليد تيار كهربائي، يمكن أن يساعد بدوره أو حتى يكون كافياً لضخ الهيدروجين كهربائياً، الأمر الذي يؤدي إلى تلافي الحاجة كلياً أو حتى جزئياً إلى إحداث فرق في الجهد، الأمر الذي سيكون بخلاف ذلك ضرورياً لضخ الهيدروجين كهروكيميائياً.

وفي تجسيد مفضل آخر، يمكن أن يشمل المفاعل الغشائي الحفزي المزود بوسيلة لالهيدروجين كهروكيميائياً أيضاً مصدر للقدرة واحد على الأقل، لتوليد فرق جهد كهربائي بين الإلكترودين، وبفضل أن يبلغ فرق الجهد هذا 0.5 فولط.

وفي تجسيد مفضل آخر، يمكن أن يكون الإلكترود المتلامس مع وسط التفاعل، الأنود (3)، من البلاديوم أو من سبيكة من البلاديوم والفضة، يمكن أن يشكل غشاء مسامي أو كثيف، منفذاً للهيدروجين. وفي حالة الغشاء الكثيف، ينبغي وضع الحفاز الكيميائي على الأنود وينبغي وضع الحفاز الكهروكيميائي في السطح البيني للأنود (3)/الإلكتروليت (2).

وفي تجسيد مفضل آخر، قد يكون إلكترود الكاثود (1) من طبقة بلاديوم كثيفة، بلاديوم مسامي أو مادة أخرى تكون موصلة كهربائياً ومنفذة للهيدروجين.

وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، يُحمل الغشاء المركب المذكور، المعروف بـ MEA (تجميعية إلكترودية غشائية) على غشاء خزفي أو معدني.

وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، قد تصل درجات حرارة التشغيل للمفاعلات الحفزية المذكورة المزودة بغشاء، مع وسيلة لضخ الهيدروجين أو الأكسجين كهروكيميائياً، إلى 600°م،

ويفضل من 200°م إلى 500°م إذا تم تحضير الإلكتروليت (2) من فوسفات زركونيوم مشاب بالاتريوم.

وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، قد يكون الإلكتروليت (2) عبارة عن غشاء متعدد بنزايبيدازول (PBI) مشاب بحمض الفوسفوريك ويجب أن تتراوح درجة حرارة التشغيل من 120°م إلى 200°م.

5 ويتمثل هدف آخر للاختراع الراهن في وصف مفاعل غشائي حفزي، مزود بوسيلة لضخ الأكسجين كهروكيميائياً وغشاء مركب واحد على الأقل، ويتكون الغشاء المذكورة من:

- إلكترودين، أنود (3) وكاثود (1)، يحصران إلكتروليت (2)؛
- يكون كل من الأنود (3) والكاثود (1) موصلين للكهرباء؛
- لا يكون الإلكتروليت المذكور (2) موصلاً للكهرباء، ويكون منفذاً للأكسجين الأنثوني، أي، يشكل طبقة انتقائية نحو الأكسجين الأنثوني؛
- حفاز (4) ملائم للتفاعل الكيميائي ويتم تشريبه في الأنود (3)، ويفضل في صورة جسيمات دقيقة.

10 • حاقن غاز (أو أداة لتغذية الغاز) واحد على الأقل في الجانب الكاثودي (1)، ويحتوي الغاز المغذى المذكور على الأكسجين.

كما يشتمل الغشاء المركب المذكور على:

- حفاز كهروكيميائي مناسب لأكسدة أيونات الأكسجين المتولدة من الإلكتروليت، و حفاز كهروكيميائي ملائم لاختزال الأكسجين إلى أكسجين أنثوني قبل النفاذ إلى الإلكتروليت؛ وتتواجد الحفازات الكهروكيميائية المذكورة بشكل مفضل في الأسطح البينية للأنود (3)/الإلكتروليت (2) و/أو الكاثود (1)/الإلكتروليت (2) أو إشابة الأنود (3) والكاثود (1).

و على جانب الأنود، يجب أن يكون هذا الحفاز مماثلاً على نحو مفضل للحفاز المستخدم في التفاعل الكيميائي. وهكذا، حالما يتشكل الهيدروجين نتيجة لتفاعل الأمينة الكيميائي فإنه يتفاعل مع الأكسجين المزود من خلال الإنفاذ الكهربائي.

15 ولذلك، حالما يتفاعل الأكسجين النافذ مع الهيدروجين القادم من التفاعل الكيميائي، داخل المفاعل المذكور، ينشأ فرق جهد كهربائي، وقد يكون فرق الجهد المذكور كافياً لضخ الأكسجين كهروكيميائياً ولذا فإنه لن يكون من الضروري استخدام فرق جهد كهربائي خارجي.

وفي تجسيد مفضل آخر، يشتمل المفاعل الحفزي المزود بغشاء، مع وسيلة لضخ الأكسجين كهروكيميائياً، على مصدر للقدرة أيضاً، يطبق فرق جهد كهربائي بين الإلكترودين، ويفضل أن يتراوح فرق الجهد من 0.25 إلى 1.5 فولط، والأفضل 0.5 فولط، وذلك للتحكم بتغذية الأكسجين إلى المفاعل.

5 وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، قد يتكون الإلكتروليت (2) من أكسيد زركونيوم مشاب بالاتريوم (YSZ).

وفي تجسيد مفضل بدرجة أكبر، يتكون الغشاء المركب المذكور من ثلاثة طبقات، حيث:

- قد يكون الأنود المسامي (3) عبارة عن فلز مخزف من النيكل وأكسيد الزركونيوم، مثبت بأكسيد الإتريوم؛ 10
- قد يكون الإلكتروليت عبارة عن YSZ؛
- وقد يكون الأنود (1) عبارة عن اللنتانوم والسترونشيوم والمنغنيت.

وفي تجسيد أكثر تفضيلاً آخر، يمكن أن يكون الغشاء المركب المذكور عبارة عن غشاء خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) النموذجي.

15 وفي تجسيد أكثر تفضيلاً آخر، تتراوح درجات حرارة التشغيل للمفاعلات الغشائية الحفزية المذكورة أعلاه، التي يتم فيها ضخ الأكسجين ضحاً كهروكيميائياً، من 500°م إلى 1000°م ويفضل من 600°م إلى 1000°م.

20 وفي تجسيد مفضل آخر، يكون الغاز المذكور المغذى إلى المفاعل الغشائي الحفزي الذي يتم فيه ضخ الأكسجين ضحاً كهروكيميائياً عبارة عن الهواء. ويمكن استخدام المفاعلات المذكورة أعلاه لتفاعل الأمانة المباشر للمواد الهيدروكربونية، مثل، على سبيل المثال، تفاعل أمانة البنزين لإنتاج الأنيلين.

25 وفي تجسيد أكثر تفضيلاً، قد يشتمل المفاعل الغشائي الحفزي للضخ الكهروكيميائي المذكور أعلاه الذي يتم فيه ضخ الهيدروجين أو الأكسجين ضحاً كهروكيميائياً، على تجميعة من الأغشية المركبة الأنبوية. وقد تحتوي هذه الأغشية على حفاز تفاعل الأمانة كجسيمات دقيقة على سطحها الداخلي أو مشرباً في الأنود.

وكما ذكر أعلاه، ينبغي أن يكون للغشاء بنية مناسبة تجعل من الممكن ضخ الهيدروجين الناتج ضحاً كهروكيميائياً من وسط التفاعل ونفاذه إلى جانب الجزء النافذ أو إلى الحفاز

الكهربائي على الكاثود حيث يتفاعل الهيدروجين النافذ مع الأكسجين لإنتاج الماء وفرق جهد كهربائي لضخ الهيدروجين نحو الكاثود.

ويتمثل هدف آخر للاختراع في طريقة للأمانة المباشرة للمواد الهيدروكربونية، ويفضل البنزين لإنتاج الأنيلين، عن طريق مفاعلها مع الأمونيا، في أحد المفاعلات الحفزية الموصوفه سابقاً المزودة بغشاء، وتتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:

• استخدام المفاعل الحفزي المزود بغشاء، بحيث يعمل عند درجة حرارة وضغط التشغيل؛

• إدخال تدفق المادة الهيدروكربونية والأمونيا في وجود حفاز؛

• إزالة الهيدروجين المتشكل في التفاعل المذكور، بضخ الهيدروجين أو

الأكسجين، بحيث يجعل الغشاء المذكور من الممكن ضخ الهيدروجين المتشكل

ضخاً كهروكيميائياً أو ضخ الأكسجين إلى سطح الحفاز ضخاً كهروكيميائياً.

وفي تجسيد مفضل، يتم إدخال كل من تدفق المادة الهيدروكربونية والأمونيا بمقادير منضبطة.

وفي تجسيد مفضل آخر، يتضمن تدفق الأمونيا مقادير أعلى من المقدار المنضبط.

خلفية الاختراع

يوصف استخدام الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين في النشرات العلمية المكشوف عنها المتعلقة بالأنظمة المتعلقة بإنتاج الطاقة مثل خلايا الوقود. وفي حالة الهيدروجين، يكون الضخ الكهروكيميائي موجوداً فيما يسمى بخلايا الوقود الالكتروليتيّة ذات الأغشية البوليمرية أو PEMFC، حيث يسبب تفاعل الأكسدة على الكاثود نفاذ الهيدروجين، على شكل بروتون، من الأنود إلى الكاثود. ومن ناحية أخرى، تسبب ما تسمى بخلية وقود الأكسيد الصلب أو SOFC تفاعلاً كهروكيميائياً يؤدي إلى انتقال الأكسجين الأيوني من الكاثود إلى الأنود.

وتصف النشرات المذكورة أيضاً التفاعلات الكيميائية التي قد تحدث مع تحقيق فوائد في

المفاعلات التي يتم فيها الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين، باستخدام ما يسمى

بالمفاعلات الغشائية الكهروكيميائية [Catalytic Membranes and Membrane Reactors], Wiley-VCH, Chapter 2, 2002. ومع ذلك، فلم يؤخذ بعين

الاعتبار أبداً قبل ذلك استخدام المفاعلات المذكورة في تفاعلات الأمانة المباشرة للمواد

الهيدروكربونية وتحديدًا تفاعل الأمانة المباشر للبنزين إلى الأنيلين.

- ولقد اقترح تفاعل الأمانة المباشر للبنزين لأول مرة في عام 1917 من قبل وبيات،
 كما ذكر ديالر وآخرون، [2008 Dialer, H.; Frauenkron, M.; Evers, H.; Schwab, E.; Melder, Johann-Peter; Rosowski, F.; Van Laar, F.; Anders, Joachim-Thierry; Crone, S.; Mackenroth, W.; Direct amination of hydrocarbons. US Patent 2008/0146846 A1, 2008]. ومنذ ذلك الحين، بذلت الكثير من الجهود لتحسين معدل تحويل هذا التفاعل، الذي يحدده
 5 الاتزان الحراري الدينامي.
- وتقدم الوثيقة رقم 2009/0023956 وصفاً شاملاً لعدة أوجه من أوجه التقدم المحرز.
 وتم تحقيق أكثر الطرق نجاحاً من قبل دوبونت ويمكن الاطلاع على وصفها في براءات
 الاختراع الأمريكية أرقام 3919155، 3929889، 4001260 و 4031106، التي تكشف عن
 10 استخدام حفاز نيكل/أكسيد النيكل، حيث يستخدم الأكسجين البنائي لأكسدة الهيدروجين المتشكل.
 غير أنه يسبب كل من الحفاز والعملية المذكورة، صعوبات فيما يتعلق بتجديد الحفاز، فضلاً عن
 أن أقصى تحويل يمكن تحقيقه يكون أقل من 13% عند العمل عند 300°م و 300 بار.
- ومؤخراً، كشفت الوثائق الأمريكية أرقام 2009/0023956 و 2009/0203941 عن
 إضافة غازات مؤكسدة للمفاعل واستخدام حفاز مناسب لأكسدة الهيدروجين داخلياً لإنتاج الماء.
 15 وتصف براءات الاختراع هذه استخدام مفاعل غشائي حفزي مع غشاء من البلاديوم أو غشاء
 من سبيكة البلاديوم لإجراء تفاعل الأمانة المباشر للبنزين. وتوصف عملية، حيث تتم إزالة
 الهيدروجين من وسط التفاعل نظراً لفرق الضغط الجزئي بين جانب الجزء المحتجَز (وسط
 التفاعل) وجانب الجزء النافذ، حيث يتم تسليط تيار غاز كسح. وهذا النظام يتيح تحسين تحويل
 البنزين إلى الأنيلين بنسبة تحويل تصل إلى 20%.
- 20 يتيح الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين إزالة أو نقل هذه المواد المتفاعلة
 عن سطح الحفاز الكيميائي. وتتيح إزالة الهيدروجين عن سطح الحفاز الكيميائي فور تشكله
 نتيجة لتفاعل الأمانة المباشر إزاحة الاتزان نحو المنتجات. وفي حالة تفاعل الأمانة المباشر
 للبنزين، يتيح هذا الضخ تحويل البنزين بنسبة تزيد عن 40%.
- وتعتبر تفاعلات نزع الهيدروجين فئة هامة جداً للتفاعلات الكيميائية التي يمكن أن
 25 تستفيد من هذه التقنية الجديدة. ولا تؤدي التغذية المباشرة للأكسجين إلى سطح الحفاز فقط إلى
 تحسين معدل تحويل التفاعل، حيث أنه يتفاعل مع الهيدروجين المتشكل، بل تؤدي أيضاً إلى
 تحسين انتقائية التفاعل المذكور.

وعند استخدام المفاعل حفزي مع الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين، الموصوف في هذه الوثيقة، يتحقق معدل تحويل مرتفع للبنزين إلى الأنيلين، باستخدام ما يلي:

• الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين - وبالتالي إزالة الهيدروجين عن سطح الحفاز الكيميائي؛

• الضخ الكهروكيميائي للأكسجين - وبالتالي تزويد الأكسجين إلى سطح الحفاز، مما يدفع الأكسجين إلى التفاعل مباشرة مع الهيدروجين المتشكل وتحسين معدل تحويل البنزين، مما يؤدي إلى تجنب حدوث الأكسدة وتكون المنتجات الثانوية في وسط التفاعل وهذه هي الحالة عندما يتم إضافة الأكسجين مباشرة إلى وسط التفاعل.

5

وفي الوقت الحاضر، يتم عادة تصنيع الأنيلين من البنزين في تفاعل من خطوتين هما: تفاعل البنزين مع حمض النيتريك لإنتاج النيتروبنزين، وتفاعل النيتروبنزين مع الهيدروجين لإنتاج الأنيلين. ويمكن أيضا تصنيع الأنيلين من الفينول أو من كلوروبنزين.

10

وصف مختصر للرسوم

لتسهيل فهم هذا الاختراع، تم إرفاق شكلين يمثل كلاهما تجسيديات مفضلة للاختراع الحالي ولكنها لا تحدد من نطاقه.

15

الشكل 1: عبارة عن تمثيل تخطيطي لغشاء مركب لمفاعل حفزي مع الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين حيث:

(1)- عبارة عن الكاثود؛

(2)- عبارة عن الإلكتروليت؛

(3)- عبارة عن الالكترود المتلامس مع وسط التفاعل-الأنود؛

20

(4)- عبارة عن الحفاز.

الشكل 2: عبارة عن تمثيل تخطيطي لغشاء مركب لمفاعل حفزي مع الضخ الكهروكيميائي للأكسجين وإعادة أكسدة حفاز النيكل حيث:

(1)- عبارة عن الكاثود؛

(2)- عبارة عن الإلكتروليت؛

(3)- عبارة عن الالكترود المتلامس مع وسط التفاعل-الأنود؛

25

(4)- عبارة عن الحفاز.

الوصف التفصيلي

يصف هذا الاختراع استخدام الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين في مفاعل غشائي حفزي بهدف زيادة معدل تحويل تفاعل كيميائي يحدث في المفاعل المذكور و/أو انتقائية تفاعل الأمانة المباشر للمواد الهيدروكربونية.

ويقوم هذا الاختراع على أساس الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين إلى سطح الحفاز، حيث يحدث تفاعل كيميائي بهدف تحسين معدل تحويل وانتقائية تفاعل أمانة. ويتحقق تحسين الانتقائية بالإضافة إلى معدل التحويل نظراً للإزالة المباشرة للهيدروجين عن سطح الحفاز، حيث يحدث التفاعل. ويمكن إزالة الهيدروجين عن طريق الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين من سطح الحفاز أو الضخ الكهروكيميائي للأكسجين إلى سطح الحفاز، حيث يتفاعل مع الهيدروجين منتجاً الماء. وبالنسبة لهذا التفاعل قد يحتاج الحفاز الكيميائي تعديل، على سبيل المثال، بتزيينه بحفاز كهروكيميائي مناسب. وعندما يتم استخدام الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين، يمكن أن يتألف الحفاز الكهربائي من البلاتين، وعندما يتم استخدام الضخ الكهروكيميائي للأكسجين، يمكن أن يتألف الحفاز الكهربائي من النيكل، الذي يعمل في نفس الوقت كحفاز كيميائي.

ويستخدم المفاعل الغشائي الحفزي، بإجراء ضخ كهروكيميائي للهيدروجين أو الأكسجين، غشاء مركب، به ثلاث طبقات بصفة أساسية، بحيث تتمثل الأولى في إلكتروليت (2) مناسب وتمثل الطبقتان الخارجيتان الإلكتروودات. وتترسب الحفازات الكيميائية و/أو الإلكتروكيميائية على الإلكتروودات أو في السطح البيني بين الإلكتروود و الإلكتروليت. ويعتمد تحديد موقع الحفاز الكهربائي بدقة على فيما إذا تسمح الإلكتروودات بوجود انتقال أيوني بين سطح الحفازات الكهربائية والإلكتروليت، أم لا.

وفي حالة الهيدروجين، ينبغي أن تكون الطبقتان الخارجيتان أو الإلكتروودات موصلة كهربائياً، لتجميع الإلكترونات المشكلة أو لنقلها عند الحفاز الكهربائي، ويمكن أن تتكون من بلاديوم أو سبيكة من بلاديوم وفضة. وقد يتكون الكاثود، أي، الطبقة الخارجية، من طبقة فلزية مسامية. وينبغي أن يكون الإلكتروليت موصلاً للبروتونات وينبغي أن يختار بصفة أساسية وفقاً لدرجة حرارة المفاعل، ويمكن أن يكون عبارة عن بوليمر، على سبيل المثال، بوليمر معالج ببيرفلورو مثل نافيون (بالنسبة لدرجات حرارة تصل إلى 90°م)، أو متعدد بنزيميدازول مأسوب بحمض فسفوريك (بالنسبة لدرجات حرارة تتراوح من 120 إلى 200°م)، أو يمكن أن يكون عبارة عن مواد خزفية من فسفات الزركونيوم المأسوب بإتريوم (بالنسبة لدرجات حرارة تتراوح من 200 إلى 600°م). ويمكن كذلك حمل غشاء المفاعل فوق على سبيل المثال غشاء من فولاذ

✓

لا يصدأ ملبد. ويتسبب تسليط فرق جهد كهربائي بين الطبقات الموصلة في نفاذ الهيدروجين من داخل المفاعل إلى الخارج. وفي حال وجد أكسجين أو خليط غازي يحتوي على الأكسجين على جانب الكاثود، فإنه يمكن استخدام هذا لتحفيز تفاعل الأخدسة، مما يتسبب بدوره في حدوث فرق جهد كهربائي لازم لحدوث نفاذ للهيدروجين. فعلى سبيل المثال، في حالة حدوث تفاعل الأُمَيَّة المباشرة للبنزين، يمكن إجراء نفاذ الهيدروجين بواسطة الضخ الكهروكيميائي عن طريق أكسدة الهيدروجين على جانب الكاثود. ويتسبب تفاعل الأخدسة هذا، الذي يمكن تحفيزه بواسطة الجسيمات الصغرية البلاطينية المترسبة في السطح البيني بين الإلكتروليت (2) و الكاثود (1)، في حدوث فرق جهد كهربائي يصل إلى 1 فولت. ويتسبب فرق الجهد هذا في حدوث نفاذ للهيدروجين وفقاً لعملية مماثلة لتلك التي تحدث داخل خلية وقود غشاء تبادل البروتون (PEMFC).

ويمكن كذلك تحقيق نفاذ للأكسجين في المفاعل الكيميائي، الناتج عن الضخ الكهروكيميائي، بواسطة تفاعل الأخدسة مع الهيدروجين المتشكل داخل المفاعل. وفي تلك الحالات، يتم التقليل من تسليط انحياز لجهد كهربائي خارجي إلى أدنى حد وقد لا يستلزم بتاتاً. وينبغي ترسيب الحفازات الكهروكيميائية على سطوح الإلكتروليت، مما يمكن الأيونات الناتجة، البروتونات وأيونات الأكسجين، من الارتحال إلى داخل الإلكتروليت أو منه. ويمكن كذلك تشريبها في الإلكترودات، في حال وجود رابطة جسرية أيونية مع البروتونات أو أنيونات الأكسجين، الخارجة من أو الداخلة إلى الإلكتروليت. ومن ناحية أخرى، ينبغي ترسيب الحفازات الكهربائية بالقرب من الحفاز الكيميائي، بحيث يمكن إزالة الهيدروجين الناتج أو يمكن إضافة الأكسجين الذي تم نفاذه. وفي ترتيب مفضلة، ينبغي ترسيب الحفاز الكهروكيميائي في صورة جسيمات صغرية مما يحسن الحفاز الكيميائي. ويتم تزويد توصيل التيار الكهربائي بواسطة الإلكترودات. ويمكن هذا من وصول المواد المفاعلة بشكل حر إلى الحفاز الكيميائي، على الأنود والكاثود.

وفي الحالة عندما يترسب الحفاز الكهربائي في السطح البيني بين الأنود والإلكتروليت ويترسب الحفاز الكيميائي على الأنود، لجعل انتقال الهيدروجين أكثر فعالية، يمكن تحسين حفاز التفاعل الكيميائي باستخدام البلاديوم. ويجعل هذا الفلز انتقال الهيدروجين من سطح الحفاز إلى سطح الغشاء أكثر سهولة.

ويحدث الضخ الكهروكيميائي للأكسجين عند درجات حرارة تتراوح من 500 إلى 1000 م° وحتى في حالة الضخ الكهروكيميائي للأكسجين، ينبغي أن يتكون المفاعل الغشائي من

ثلاث طبقات: الأنود المسامي (3)، الذي يتكون، على سبيل المثال، من طبقة موصلة كهربائياً من فلز مخزف من نيكل مثبت بإتريوم وزركونيوم (YSZ)، الإلكتروليت (2)، الذي يشكل طبقة كثيفة غير موصلة كهربائياً، مكون عادة من طبقة YSZ، التي تكون انتقائية نحو الأكسجين؛ والكاثود، الذي يتكون على سبيل المثال من طبقة موصلة كهربائياً من اللنثانوم والسترونشيوم والمنغنيت (LSM). وبتسليط فرق جهد كهربائي على الإلكترودات، يكون من الممكن التحكم بمقدار الأكسجين المضاف إلى وسط التفاعل. ويمر الأكسجين بالشكل الأيوني (O^{2-}) خلال الإلكتروليت (2). وعندما يضاف الأكسجين إلى وسط التفاعل، حيث يتم تشكيل الهيدروجين، على سبيل المثال، في حالة تفاعل الأمانة المباشر للبنزين، فإنه يتفاعل مع الهيدروجين، مما يؤدي إلى إيجاد فرق جهد كهربائي، على نحو مماثل لما يحدث في خلية الوقود. وفي هذه الحالة، يتم تقليل الحاجة إلى انحياز الجهد الكهربائي الخارجي إلى أدنى حد إلى أدنى حد وقد لا يستلزم بتاتاً.

ويمكن التحكم بالتغذية بالأكسجين بواسطة تسليط جهد كهربائي مناسب على المفاعل الغشائي الحفزي للضخ الكهروكيميائي. ويتم نقل الأكسجين مباشرة إلى الحفاز الكيميائي. ويكون هذا الغشاء مائلاً لتلك المستخدمة في خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC). ويتكون من ثلاث طبقات: الأنود المسامي (3)، الذي يتكون، على سبيل المثال، من طبقة موصلة كهربائياً من فلز مخزف من نيكل وزركونيوم مثبت بإتريوم (YSZ)؛ الإلكتروليت (2)، الذي يشكل طبقة كثيفة غير موصلة كهربائياً، مكون عادة من طبقة YSZ، التي تكون انتقائية نحو الأكسجين؛ والكاثود، الذي يتكون، على سبيل المثال، من طبقة موصلة كهربائياً من اللنثانوم والسترونشيوم والمنغنيت (LSM).

وتوصف الحفازات المستخدمة لإجراء أمانة مباشرة للبنزين بشكل واسع في النشرة. غير أنه، يبدو أنه تعتبر الحفازات التي أساسها نيكل تلك الأكثر فعالية. ويكون لاستخدام النيكل ميزيتين: يستخدم في الأنود (3) كحفاز لتفاعل الأمانة وكعنصر يستلزم لهذه الطبقة. ويمكن كذلك استخدام حفاز من نيكل، محسن بالبلاديوم و/أو البلاتين، من أجل تمكين امتصاص الهيدروجين المتشكل أثناء الأمانة والأكسدة الحفزية الإضافية باستخدام الأكسجين الذي يتم نفاذه. ووفقاً لذلك، يعتبر الضخ الكهروكيميائي للأكسجين أساسياً لإزالة الهيدروجين المتشكل وعليه لتحسين التحويل وانتقائية تفاعل الأمانة المذكور. ومن ناحية أخرى، يمكن كذلك التجديد المتواصل للأكسجين البنيوي باستخدام حفاز النيكل المذكور، بواسطة التزويد المباشر للأكسجين

إلى الحفاز. وتقلل العملية من إنتاج النواتج الثانوية إلى أدنى حد، التي تشكل عند إضافة الأكسجين مباشرة إلى دفق التغذية للمفاعل.

ويعمل هذا المفاعل عند درجة حرارة تتراوح من 500 إلى 1000°م، مما يمثل مدى درجات الحرارة التي يكون فيها الإلكتروليت (2) موصلاً لأيونات الأكسجين.

ولفهم هذا الاختراع بصورة أفضل، يوصف أدناه مثالان للتجسيديات المفضلة للاختراع، بحيث لا يقصد بالمثالين المذكورين الحد من نطاق الاختراع الراهن على أية حال.

5

المثال 1

يزود مفاعل غشائي حفزي بوسيلة للضخ الكهروكيميائي للأكسجين، بحيث تتكون الوسيلة المذكورة من غشاء حفزي مركب، حيث يكون الحفاز المستخدم لتفاعل الأمانة المباشر للبنزين عبارة عن حفاز ثنائي الفلز يحتوي على نيكل/أكسيد نيكل وجسيمات صغيرة بلاتينية؛ ويكون الحفاز الكهربائي في جانب المادة النافذة عبارة عن حفاز يحتوي على جسيمات صغيرة بلاتينية؛ ويتكون الأنود المسامي (3) على سبيل المثال من فلز مخزف من نيكل وأكسيد الزركونيوم، مثبت بأكسيد إتريوم (YSZ)؛ ويتكون الكاثود (1) على سبيل المثال من اللنثانوم والسترونشيوم والمنغنيت (LSM)؛ ويكون الإلكتروليت (2) عبارة عن فسفات الزركونيوم المأشوب بإتريوم.

10

15

المثال 2

يشتمل المفاعل الغشائي الحفزي للضخ الكهروكيميائي، حيث يمكن إزالة الهيدروجين من سطح الحفاز الكيميائي بواسطة الضخ الكهروكيميائي للهيدروجين، على حفاز كيميائي من نيكل/أكسيد نيكل لتزويد الأمانة المباشر للبنزين بحيث يتحول لأنيلين، محسن باستخدام جسيمات صغيرة بلاتينية، التي بدورها تزود الأكسدة الكهربائية للهيدروجين. وينبغي ترسيب الحفاز المركب في السطح البيني بين الأنود (3) والإلكتروليت (2)؛ ويتكون الأنود (3) من غشاء مسامي من بلاديوم له سماكة تبلغ حوالي 1 ميكرومتر؛ ويتكون الإلكتروليت (2) من فسفات الزركونيوم المأشوب بإتريوم؛ ويتكون الكاثود (1) من غشاء مسامي من بلاديوم له سماكة تبلغ حوالي 0.5 ميكرومتر. وفي السطح البيني للإلكتروليت (2)/الكاثود، ينبغي ترسيب حفاز كهربائي بلاتيني في صورة جسيمات صغيرة. ويعد هذا بغرض تزويد اختزال للهيدروجين، أو مفاعله مع الأكسجين.

20

25

المثال 3

يشتمل المفاعل الغشائي الحفزي للضخ الكهروكيميائي، حيث يتم ضخ الأكسجين كهروكيميائياً إلى سطح الحفاز الكيميائي، على حفاز كيميائي من نيكل/أكسيد نيكل لتزويد الأمانة المباشر للبنزين، والأكسدة الكهربية للأكسجين. ويتكون الغشاء المركب هذا من أنود YSZ مسامي (3) مشرب بحفاز النيكل/أكسيد النيكل؛ طبقة غير منفذة من الإلكتروليت (2)؛ طبقة من كاثود اللثانوم والسترونشيوم والمنغنيت (LSM) (1).

5 وتزود عناصر الحماية التالية التجسيديت المفضلة الإضافية لهذا الاختراع.

عناصر الحماية

- 1- مفاعل غشائي حفزي, يشتمل على وسيلة إجراء ضخ كهروكيميائي للهيدروجين, ويشتمل الغشاء المذكور على:
- إلكترودين, أنود (3) وكاثود (1), يحصران إلكتروليت (2); ويكون كلاً من الأنود (3) والكاثود (1) موصلين للكهرباء; ولا يكون الإلكتروليت (2) المذكور موصلاً للكهرباء ويشكل طبقة تكون انتقائية نحو البروتونات (على سبيل المثال, لا تنقل المواد المتفاعلة ولا المنتجات);
- حفاز كيميائي ملائم (4), مترسب على الأنود (3), أو في السطح البيني بين الأنود (3) والإلكتروليت (2);
- يحتوي الأنود المذكور (3) على حفاز كهربائي لأكسدة الهيدروجين, لتشريب الأنود (3) أو مترسب على السطح البيني بين الأنود (3) والإلكتروليت (2);
- يحتوي الكاثود (1) المذكور على حفاز كهربائي لاخترال الهيدروجين, لتشريب الأنود (3) أو مترسب على السطح البيني بين الإلكتروليت (2) والكاثود (1).
- 2- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لعنصر الحماية 1, حيث يمكن أن يشتمل المفاعل المذكور أيضاً على تزويد قدرة حيث يطبق فرق جهد كهربائي بين كلا الإلكترودين.
- 3- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لعنصر الحماية 1, حيث يمكن أن يشتمل المفاعل المذكور أيضاً على نظام لتغذية تيار تدفق غازي يحتوي على الأكسجين إلى الكاثود.
- 4- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يوجد الحفاز الكيميائي (4) المذكور في صورة جسيمات دقيقة.
- 5- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 4, حيث يكون الحفاز الكيميائي (4) محسن بحفاز كهربائي من البلاتينيوم أو البلاديوم, كلاهما في صورة جسيمات دقيقة.
- 6- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 5, حيث يكون الحفاز الكيميائي

- (4) في صورة جسيمات دقيقة ويكون مترسب على الأنود. 2
- 7- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 6, حيث يكون الحفاز المذكور 1
مترسب بين الأنود (3) والإلكتروليت (2), ويكون الأنود المذكور مسامياً. 2
- 8- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 7, حيث يتكون الأنود المذكور 1
(3) من البلاديوم أو سبيكة من البلاديوم والفضة. 2
- 9- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 8, حيث يتكون الكاثود (1) 1
المذكور من البلاديوم أو طبقة بلاديوم مسامية. 2
- 10- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 9, حيث يكون الغشاء المركب 1
محمول على مواد خزفية أو غشاء مسامي فلزي. 2
- 11- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 10, حيث يتكون الإلكترونيت 1
(2) من غشاء متعدد بنزايמידازول مشاب بحمض الفوسفوريك, وتتراوح درجة حرارة 2
التشغيل من 120°م إلى 200°م. 3
- 12- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 10, حيث تصل درجة حرارة 1
التشغيل إلى 600°م. 2
- 13- مفاعل غشائي حفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 12, حيث يتمثل الإلكترونيت 1
(2) في فوسفات زركونيوم مشاب بالإتريوم (YSZ) وتتراوح درجة حرارة التشغيل من 2
120°م إلى 600°م. 3
- 14- مفاعل غشائي حفزي مع غشاء, يشتمل على وسيلة إجراء ضخ كهروكيميائي للأكسجين 1
مزودة بغشاء, ويشتمل الغشاء المذكور على: 2
• إلكترودين, أنود (3) وكاثود (1), يحصران إلكتروليت (2); ويكون كلاً من 3

- 4 الأنود (3) والكاثود (1) موصلين للكهرباء؛ ولا يكون الإلكتروليت (2) المذكور
5 موصلاً للكهرباء ويشكل طبقة تكون انتقائية نحو الأكسجين الأنيوني؛
- 6 • حفاز كيميائي ملائم (4)، حيث يكون موجود في صورة جسيمات دقيقة ومشرب
7 في الأنود (3)؛
- 8 • جهاز تغذية غاز واحد على الأقل في جانب الكاثود (1)، ويحتوي خليط غاز
9 التغذية المذكور على الأكسجين؛
- 10 • يكون الأنود (3) مشرباً، أو يحتوي على حفاز كهربائي لأكسدة الأكسجين،
11 و مترسب في السطح البيني بين الأنود (3)/الإلكتروليت (2)؛
- 12 • يكون الكاثود (1) مشرباً، أو يحتوي على حفاز كهربائي مترسب في السطح
13 البيني بين الإلكتروليت (2) والكاثود (1).

1 15- المفاعل الغشائي الحفزي وفقاً لعنصر الحماية السابق، حيث يتضمن أيضاً تزويد قدرة
2 بحيث يطبق فرق جهد كهربائي بين كلا الإلكترودين.

1 16- المفاعل الغشائي الحفزي وفقاً لعنصري الحماية 14-15، حيث يكون الغشاء المركب
2 المذكور عادةً عبارة عن غشاء خلية وقود أكسيد صلب (SOFC).

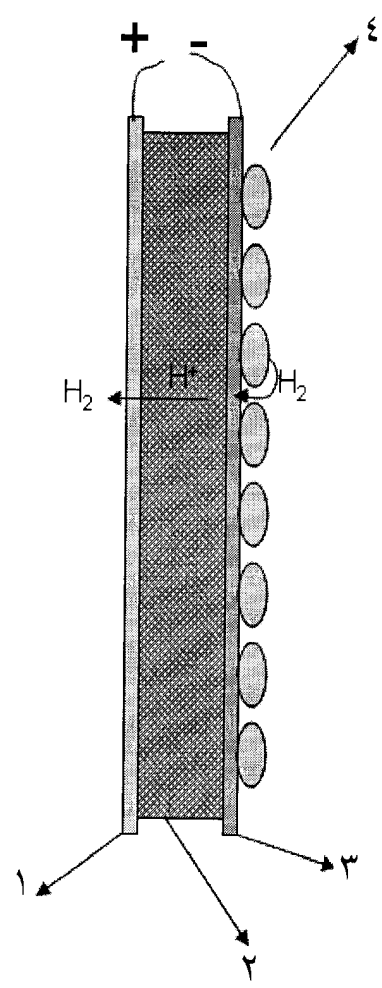
1 17- المفاعل الغشائي الحفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 14 إلى 16، حيث تتراوح درجة
2 حرارة التشغيل من 500° م إلى 1000° م.

1 18- المفاعل الغشائي الحفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية 14 إلى 16، حيث يكون غاز
2 التغذية عبارة عن هواء.

1 19- المفاعل الغشائي الحفزي وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يشتمل على حزمة
2 من أغشية مركبة أنبوية.

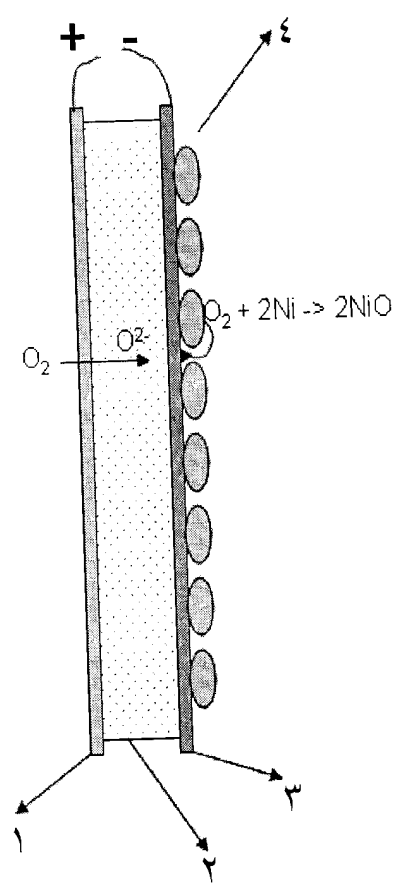
1 20- طريقة لتفاعل أمينة مباشرة للهيدروكربونات، تتميز بأنها تتكون من الخطوات التالية:
2 • استخدام مفاعل غشائي حفزي، كما هو موضح في أي من عناصر الحماية

- 3 السابقة, عند درجة حرارة وضغط التشغيل؛
- 4 • تغذية تيار تدفق الهيدروكربون والأمونيا بوجود حفاز ملائم؛
- 5 • إزالة الهيدروجين المتشكل في التفاعل المذكور, عن طريق ضخ الهيدروجين أو
- 6 الأكسجين, بحيث ينبغي على الغشاء المذكور أن يكون قادر على ضخ
- 7 الهيدروجين المتشكل في وسط التفاعل كهروكيميائياً أو ضخ الأكسجين
- 8 كهروكيميائياً إلى سطح الحفاز الكيميائي لأكسدة الهيدروجين المتشكل.
- 1 21- طريقة أمينة مباشرة وفقاً لعنصر الحماية السابق, حيث يتم تغذية تيارات التدفق لتغذية
- 2 الهيدروكربون والأمونيا المذكورة بنسب منضبطة.
- 1 22- طريقة الأمينة المباشرة وفقاً لعناصر الحماية 20 إلى 21, حيث يتم تغذية الأمونيا فوق
- 2 النسب المنضبطة مقارنة بتيار تغذية الهيدروكربون.
- 1 23- طريقة الأمينة المباشرة وفقاً لعناصر الحماية 20 إلى 22, حيث يتمثل الهيدروكربون
- 2 المذكور في البنزين ومنتج التفاعل في الأنيلين.



الشكل ١

✓



الشكل ٢