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

[11] رقم البراءة: ٤٢٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٦/٠٨/٢٧هـ
الموافـــق: ٢٠٠٥/١٠/٠١م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** دوفرينس بيير
[73] **مالك البراءة:** أوروبين دو روتيرتمون دو كـاتليزور اوركات
عنوانه: كي جان جـوريس، لافـوت سـور رون، ٠٧٨٠٠، فرنسا
[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسه

[21] **رقم الطلب:** ٩٥١٦٠٣٥٢
[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤١٦/٠٦/٠٧هـ
الموافق : ١٩٩٥/١٠/٣١م

[51] **التصنيف الدولي**[7] :
Int. Cl.[7]: C01G 9/00

[56] **المراجع:**

براءة أمريكية	٥١٥٣١٦٣	١٩٩٢/١٠/٠٦م
براءة أمريكية	٥١٥٥٠٧٣	١٩٩٢/١٠/١٣م
براءة أمريكية	٥١٩٨١٠٠	١٩٩٣/٠٣/٣٠م

اسم الفاحص : محمد سعد اليحيى

[54] **اسم الاختراع:** معالجة مسبقة عن بعد لعامل حفـاز لمعالجة الهيدروكربون

[57] **الملخص:** عملية تتضمن على إدخال عامل سـلفرة (كبرتـــه sulphurated) فـــي حفـــاز معالجـــة هيدروكربون hydrocarbon إلى مدى أكبر أو أقل في مسام الحفاز، ويتم إختيار العامل، علـــى ســـبيل المثال، من الكبريت sulphur العنـــصري ومتعـــدد الكبريتيدات العـــضوية organic polysulphides، ويتم الإدخال في وجـــود مـــذيب يكـــون أوليفينـــي olefinic أو مكون تقطير أوليفيني olefinic علـــى سبيل المثال زيت نباتي، أو مكون مماثل، وتتـــضمن العملية على معالجة هيدروجينية hydrogen للحفاز عند درجة حرارة تتراوح بـــين ١٥٠°م و ٧٠٠°م، متبوعا بخطوة كبت للفاعلية.

معالجة مسبقة عن بعد لعامل حفاز لمعالجة الهيدروكربون

الوصف الكامل

خلفية الإختراع

يتعلق هذا الإختراع بمعالجة مسبقة أو عملية تنشيط حفاز تحويل هيدروكربون hydrocarbon في وجود الهيدروجين hydrogen تشتمل في البداية على عملية كبرته عن بعد للحفاز. وعلي أيه حالة، بدلاً من التنشيط مباشرة في الهيدروجين hydrogen في مفاعل تحويل الهيدروكربون hydrocarbon، يتم تنشيط الحفاز خارج الموقع (عن بعد) في وجود هيدروجين hydrogen، وبعد ذلك يظل خارج الموقع (عن بعد)، ويتم إعادة دخول الهواء قبل النقل ثم الشحن في مفاعل تحويل الهيدروكربون hydrocarbon.

الوصف العام للاختراع:-

وبذلك يتعلق الإختراع بمعالجة مسبقة لحفاز بإستخدام عملية تتم عن بعد تتضمن على:

- إدخال عامل كبرته في الكتلة الحفزية،
- معالجة هيدروجينية hydrogen للحفاز بين ١٥٠°م و ٧٠٠°م.
- إعادة دخول الهواء في الحفاز.

ويمكن للعوامل الحفازة موضوع الإختراع، على سبيل المثال، أن تتكون من ألومينا alumina أو دعامة ألومينا doped alumina معالجة بمادة كيميائية (معالجة بالفلور fluorine، الكلور chlorine، البورون boron أو السيليكون silicon) أو دعامة مختلفة تعتمد على فلز واحد على الأقل أو أكسيد شبه فلزي (ماغنيسيا magnesia، سيليكا silica، سيليكا- ألومينا silica-alumina، سيليكا- ماغنسيا silica-magnesia، طفل caly، فحم نباتي charvoal، أو مخاليط منها). وتكون تلك الدعامات على نحو مكتمل غير متبلرة جزئياً على الأقل أو بللورية (زيوليتية zeolite) ويحتوي الحفاز أيضا على ٠,٢% إلى ٤٠% من فلز فعال واحد على الأقل من المجموعات VI، VII أو أخرى مختارة، على سبيل المثال، من كوبلت cobalt، موليبدنيوم molybdenum، نيكل nickel وتنجستين

tungsten. وبوجه عام، يتم إستخدام زوج من الفلزات، على سبيل المثال كوبلت- موليبدنيوم cobalt-molybdenum، نيكل- موليبدنيوم nickel –molybdenum، أو نيكل- تنجستين nickel- tungsten. ويمكن أيضاً إستخدام فلز نفيس من المجموعة VIII من مجموعة البلاتين platinum، Pt، Pd.

في المجال السابق، قبل إستخدام الحفاز الجديد أو المعاد توليده يخضع إلى عملية كبرته (كبرته مسبقة) يتم إجراؤها في مفاعل معالجة في وجود الهيدروجين hydrogen. وتعني هذه الكبرته أنه، على سبيل المثال، يمكن أن يدخل حوالي ٥٠% إلى ١١٠% من الكميات المتكافئة الإتحاد العنصري للكبريت sulphur المحسوب من كميات الكبريتيدات polysulphides التي لها الصيغ (إعتماداً على الفلزات المتواجدة) Co_9S_8، MoS_2، WS_2 و Ni_3S_2 في الحفاز. وتكون الأطوار النشطة من تلك العوامل الحفازة عبارة عن كبريتيدات مخلطة mixed sulphides بينما تحتوي العوامل الحفازة الجديدة أو المعاد إنتاجها على أكاسيد oxides.

في المجال السابق، تجرى الكبرته (الكبرته المسبقة) عند درجة حرارة قريبة من أو أعلى من (أى، أعلى من ١٨٠°م، وبصفة خاصة أعلى من ٢٥٠°م) من درجة حرارة التفاعل المختارة لتفاعل نزع الكبريت في وجود الهيدروجين hydrogen، التكسير في وجود الهيدروجين hydrogen أو الهدرجة hydrogenation، لعدة ساعات بإستخدام خليط من مركب يحتوي على كبريت sulphur يتم تخفيفه بوجه عام بالهيدروجين hydrogen.

وغالباً بشكل متكرر، يتم إعادة تنشيط العوامل الحفازة بواسطة متخصص في إعادة إنتاج الحفاز، أحياناً بعيداً عن الوحدة الصناعية. ويبدو أنه من المناسب إرجاع المنتج إلى وحدة التكرير التي كانت جاهزة للإستخدام، كما يتم بكفاءة في البراءات الأوروبية الخاصة بنا البراءة الأوروبية- بي- ٠١٣٠٨٥٠ والبراءة الأوروبية -ب- ٠١٨١٢٥٤. حيث يتم إدخال مركب يحتوي على كبريت في الكتلة الحفزية، المركب المسبب للكبرته أو الكبرته المسبقة للحفاز عندما يتم بعد ذلك جعل الحفاز في حالة تلامس مع الهيدروجين hydrogen في منطقة التفاعل (منطقة لمعالجة الشحنة) أو مباشرة بالقرب من منطقة التفاعل. ويمكن للمركب المحتوي على كبريت هذا، بالطبع، أن يتم إدخاله

بالقرب من الوحدة الصناعية أو حتي عند موضع معالجة الحفاز، ويمكن أيضاً إجراء عملية الإدخال للمركب المحتوي على كبريت عن بعد على حفاز جديد أو معاد تجديده، قبل إستخدامه في الوحدة الصناعية.

وبعد ذلك تقوم وحدة التنقية أو أي وحدة إستخدام أخرى بتنشيط الحفاز في مفاعل تحويل الهيدروكربون hydrocarbon في وجود هيدروجين hydrogen عند درجة حرارة، على سبيل المثال، ٢٥٠°م إلى ٣٥٠°م (لحفاز إزالة الكبريت، على سبيل المثال، بغرض تفاعل الكبريت مع الفلزات المتواجدة ومن ثم تبدأ مباشرة تنقية الهيدروكربون hydrocarbon أو تفاعل التحويل بواسطة حقن الشحنة المراد علاجها).

وتقوم هذه العملية بتحسين تنشيط الحفاز وتتميز بمعالجة عن بعد للحفاز في وجود الهيدروجين hydrogen متبوعاً بإعادة دخول الهواء لإحداث كبت للفاعلية له تأثير مؤكسد. وبعد هذه المرحلة، يتم نقل الحفاز إلى وحدة التنقية. ويمكن إجراء معالجة الكبرته هذه على حفاز جديد أو معاد إنتاجه.

الوصف التفصيلي:-

ويتعلق الاختراع بذلك بعملية تتضمن على:

أ- إدخال عن بعد في كتلة الحفاز، على سبيل المثال، في المسام، عامل كبرته واحد على الأقل، ويكون هذا العامل عبارة عن مركب يحتوي على كبريت sulphur مختار من الكبريت العنصري. متعدد كبريتيدات عضوية organic polysulphides (المبينة في البراءة الأوروبية- بي- ٠١٣٠٨٥٠ والبراءة الأوروبية -ب- ٠١٨١٢٥٤)، كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulphide (H_2S)، الميركابتانات mercaptans، ثاني كبريتيد الكربون carbon disulphide CS_2، كبريتيدات sulphides، ثاني كبريتيدات disulphides، مركبات الثيو فنيل thiophenyl أو أي جزئ آخر يحتوي على كبريت يمكن أن يتحلل في الهيدروجين hydrogen لإنتاج كبريتيد هيدروجين hydrogen sulphide أساساً (يفضل أن يستخدم كبريت sulphur)، متعدد كبريتيدات عضوية organic polysulphides، ثاني مثيل كبريتيد dimethylsulphide (DMS) وثاني مثيل ثاني كبريتيد dimethyldisulphide (DMDS). ويمكن إستخدام مذيب واحد على الأقل، على سبيل المثال أحد نواتج التقطير

البيضاء spirit أو البنزين petrol الذي يمكن إزالة خواصة الأروماتية dearomatized أولاً (كما هو مبين في البراءة الأوروبية ٠١٣٠٨٥٠ - ب)، والبراءة الأوروبية ٠١٨١٢٥٤ (ب)) و/ أو مذيب مناسب آخر واحد على الأقل، وبصفة خاصة مكون واحد على الأقل يحتوي على روابط كربون أوليفينية olefinic carbon، على سبيل المثال مكون كما هو مبين في البراءة الأوروبية ٠٥٦٤٣١٧- أ: على سبيل المثال، خليط يتضمن على ٠,١% إلى ٩٩,٩%، بالوزن من نواتج التقطير البيضاء spirit (من بدائل التربنتين في الدهانات) أو مذيب مكافئ و ٩٩,٩% إلى ٠,١% من مركب أو مكون أوليفين olefinic، يفضل ٢% إلى ٩٨% من نواتج التقطير البيضاء spirit أو مذيب مكافئ و ٢% إلى ٩٨% من مركب أوليفيني olefin على الأقل. وبوجه عام، يمكن أن يكون المكون الذي يستخدم وحدة أو كخليط عبارة عن أي هيدروكربون hydrocarbon أو ناتج تقطير هيدروكربون hydrocarbon يحتوي على روابط مزدوجة. وقد تكون تلك المركبات عبارة عن أوليفينات olefins (أحادي أوليفينات monoolefins، ثاني أوليفينات diolefins أو متعدد أوليفينات polyolefins) أو نواتج تقطير البترول التي تحتوي على أوليفينات olefins، مثل نواتج التقطير من عمليات تقطير زيت خام معينة، وبصفة خاصة خفض اللزوجة visbreaking، الكبرته carbonization أو التكسير بالبخار steam cracking. ويفضل أن يكون هذا المكون عبارة عن ثلاثي جليسيريد triglyceride من أحماض دهنية غير مشبعة مثل الزيوت النباتية.

وعندما يكون المركب أو المكون عبارة عن مكون من زيوت نباتية، فإنه يفضل أن يكون ثلاثي جليسريد triglyceride حمض دهني. ومن الأمثلة على تلك الزيوت نجد تلك المشتقة من الأحماض الدهنية الغير مشبعة مثل أحماض الإثيلينك ethylenic، على سبيل المثال حمض الميريستولييك myristoleic acid، حمض البالميتولييك palmitoleic acid، حمض الأولييك oleic acid، حمض الإيليديك elaidic acid (أيزومر هندسي من حمض الأولييك oleic acid)، حمض الجادولييك gadoleic acid، حمض الإيروسيك erucic acid، أحماض متعدد إثيلينيك polyethyl-enic acids (أحماض متعدد إثيلينيك polyethylenic acids المشتقة من الزيوت، علي سبيل المثال حمض لينولييك linoleic

acid وحمض لينولينيك lionlenic acid)، ويمكن أن تحتوي الزيوت أيضاً على أحماض دهنية مشبعة مثل حمض بيوتيريك butyric acid، حمض كابرويك caproic acid، حمض كابريليك caprylic acid، حمض كابريك capric acid، حمض لاوريك lauric acid، حمض ميرستيك myristic acid، حمض باليميتيك palmitic acid، حمض ستياريك stearic acid أو حمض أراشيديك arachidic acid. ومن ثم فإن المركب المستخدم في تكوين الخليط (الخليط- المذيب) يمكن أن يعتمد على إستر ester حمض دهني، ويحتوي الحمض على ٦ إلى ٢٤ ذرة كربون carbon وواحد، إثنان أو ثلاثة روابط أوليفينية olefinic أو يعتمد على بذر اللفت rapeseed، الفول السوداني peanut، الصويا soya، الذرة corn، بذرة عباد الشمس sunflower seed، العصفر saffower، زيت النخيل أو بذرة الكتان palm or lin-seed oil، أو دهون حيوانية من شحم حيواني أو دهن الخنزير. وكما هو موضح أعلاه، فإن الزيوت المفضلة هي زيت بذر اللفت rapeseed، الفول السوداني peanut، الصويا soya، الذرة corn، عباد الشمس sunflower seed، العصفر saffower، النخيل وزيت بذر الكتان palm or lin-seed oil.

ويتم إدخال عامل الكبرته sulphuration في مدى من درجات الحرارة يتراوح بين صفر°م و ٢٠٠°م (يفضل ٣٠°م- ٢٠٠°م)، على سبيل المثال.

ومن ثم يتم إدخال عامل الكبرته sulphuration في كتلة الحفاز، إعتماداً على درجات الحرارة المختارة كما هو موضح أعلاه، أما بواسطة الإنصهار و/ أو التسامي، أو بواسطة الإذابة، أو في صورة معلق، أو بواسطة مرور عامل الكبرته sulphuration الغازي، أو جزئياً بإستخدام إحدى تلك التقنيات وجزئياً بإستخدام تقنية أخرى من التقنيات الموضحة أعلاه. ويمكن إدخاله في عدم وجود مذيب أو أية إضافة أخرى.

ب- بواسطة المعالجة الحرارية الإختيارية خارج الموقع (عن بعد) للحفاز في عدم وجود هيدروجين hydrogen عند درجة حرارة أكبر من ١٠٠°م، وبوجه عام وهو الأفضل أكبر من ١٢٠°م. وهذه المعالجة ينصح بها في حالات معينة، بصفة خاصة عندما يتم جعل الحفاز في حالة تلامس مع عامل الكبرته sulphuration وسائل يحتوى إختياريا على مذيب من نواتج التقطير البيضاء أو مذيب يرتبط به ومذيب أوليفيني، وبعد

ذلك يتم معالجة الخليط الذي تم الحصول عليه حرارياً لإزالة المذيب، وبدء تفاعل الإتحاد بين الكبريت والروابط المزدوجة في المركب الأوليفيني. وتجري المعالجة الحرارية عند درجة حرارة أكبر من ١٠٠°م، ويفضل أكبر من ١٢٠°م. وإذا كان عامل الكبرته sulphuration هو الكبريت العنصري، فإن هذا يمتد بعد ذلك جزئيا أو كلياً كمتعدد كبريتيد polysulphide. ويكون هذا التفاعل مناظر لذلك المعروف في مجال تقني مختلف تماماً، يتعلق بصناعة الإطارات حيث تعرف العملية بفلكنة المطاط. وتستخدم تلك العملية لتحسين الخواص الميكانيكية للمطاط الطبيعي، وتتم بإضافة كبريت عنصري إلى المطاط الطبيعي متبوعاً بمعالجة حرارية، ويتفاعل الكبريت مع الروابط المزدوجة في المطاط، الذي يكون عبارة عن متعدد أيزوبيرين polyisoprene، لتكوين روابط قنطرية من أحادي mono- أو متعدد كبريتيد polysulphide بين سلاسل الكربون carbon.

ج- يتم إجراء معالجة عن بعد (خارج الموقع) للحفاز في هيدروجين hydrogen نقي أو مخفف (تخفيف بين ١% و ٥٠%، ويفضل بين ٢% و ٢٠% من الهيدروجين hydrogen). بين ١٥٠°م و ٧٠٠°م، ويفضل بين ٢٥٠°م و ٦٠٠°م. ويتم إستخدام الضغط الجوي بوجه عام، لعدة ساعات (على سبيل المثال ١ إلى ١٠ ساعات). وهذا يكون له مرونة كبيرة في ظروف التشغيل الخاصة بهذه الخطوة: إختيار درجة الحرارة، الغاز، التخفيف، طبيعة طبقة المهد المائعة) يعني أنه يمكن الحصول على أقصى تجانس في توزيع عامل الكبرتة sulphuration في طبقة المهد الحفزية عند درجة حرارة تكون ثابتة على نحو صارم لكل الحبيبات في طبقة المهد. ويمكن إجراء الخطوة (ج) من الخطوتين (أ) و (ب). ويمكن أيضا إجرائها في نفس الوقت مع الخطوة (أ)، أي يكون إدخال عامل الكبرته sulphuration ومعالجة الهيدروجين hydrogen لحظياً. وفي تلك الحالة لا يكون خطوة (ب).

د- يتم تبريد الحفاز، إختياريا عن بعد (بوجه عام إلى درجة الحرارة العادية)، على سبيل المثال في تيار من غاز خامل أو بواسطة ترك الحفاز في جو من غاز خامل (على سبيل المثال النيتروجين nitrogen).

هـ- كبت الفاعلية (الإخماد) بعيداً عن الموقع (عن بعد) على سبيل المثال، تكون عملية كبت الفاعلية هذه عملية كبت للفاعلية مؤكسدة، تتكون من إمرار تيار من الأكسجين oxygen، يفضل مخفف (التركيز بالحجم أقل من ٣٠%، ويفضل أقل من ١٠%، والأكثر تفضيلاً أقل من ٥%)، و/ أو بواسطة إمرار تيار من الهواء (إعادة دخول إلى الجو) فوق الحفاز، وأثناء ذلك تحدث خطوة (خطوات) إعادة الأكسدة الجزئية للكبريتيدات sulphides الفلزية التي يتم إدخالها في الكتلة الحفزية (كبت فاعلية مؤكسد). وأثناء تلك الخطوة، يتم إمتزاز الأكسجين oxygen بواسطة الحفاز. وتلك الخطوة تنتج حفاز له فاعلية أعلى من تلك الملاحظة لدى العوامل الحفازة الأخرى التي منها يتم إدخال عامل الكبرته sulphuration بإستخدام طرق المجال السابق. ويمكن أن يتم تلامس الحفاز مع الأكسجين oxygen المخفف (أو أي غاز يحتوي على أكسجين oxygen، على سبيل المثال أكسجين oxygen جزيئي) في مرحلتين أو العديد من المراحل مع زيادة تدريجية في تركيز الأكسجين oxygen، على سبيل المثال حوالي ١% ثم ٥%.

يكون هذا الإختراع مناسباً بصفة خاصة لإدخال عامل كبرته sulphuration في العوامل الحفازة الخاصة بالمعالجة في وجود الهيدروجين hydrogen عندما يتم شحن تلك العوامل الحفازة في مفاعل في منطقة المعالجة الهيدروجينية hydrogen ثم تعريضها إلى الهيدروجين hydrogen في منطقة للمعالجة في وجود الهيدروجين hydrogen.

وتكون المزايا الأخرى للعملية هي كما يلي: بعد المعالجة، يكون الحفاز جاهزاً للإستخدام ويمكن الإستخدام في التنقية (التكرير) أو صناعة البتروكيماويات بعد عملية بدء بسيطة تتكون من الحقن المباشر للشحنة المراد معالجتها عند درجة حرارة منخفضة، حتى عند درجة حرارة الغرفة بدون إحتمال فصل الكبريت sulphur بالغسل، ويكون هناك إختلاف أساسي في الحفاز الذي يكون من الممكن إدراكه كيميائياً عند التحليل: وبعد المعالجة الهيدروجينية hydrogen، يتواجد طور كبريتيد sulphide، إذا، على سبيل المثال كانت العناصر المنشطة هي الموليبدنيوم molybdenum، التنجستين tungsten، الكوبلت cobalt، أو النيكل nickel، ثم يتواجد نوع (أنواع) الكبريتيدات sulphides التالية: MoS_2 (هنا Mo^{4+} تناظر ذرة كبريت atom sulphur واحدة)، Co_9S_8، WS_2، Ni_3S_2.

تكون أطوار "الكبريتيد sulphide" في الحفاز المعالج موضوع الإختراع عند هذه المرحلة من التحضير، أي، بعد المعالجة بـ H_2، محددة بوضوح ويمكن تعيينها بواسطة المطيافية الإلكترونية (SPX) التي يمكن، على سبيل المثال، أو توضح أن الموليبدنيوم molybdenum أو التنجستين tungsten أساساً (بوجه عام أكبر من ٧٠%) في حالة التأكسد+ ٤ (MoS_2، WS_2) بينما يكون إجمالياً في حالة التأكسد ٦ (MoO_3، WO_3) في حفاز جديد أو معاد تجديده، وغالباً أيضا (< ٥٠%) في حالة التأكسد ٦ في الحفاز الذي سبق كبرتته presulphurated بإستخدام عمليات المجال السابق، ويحتوي هذا الحفاز الأخير على أطوار أوكسي كبريتيد oxysulphide.

وهناك فرق هام جداً في المفهوم بين الإختراع وعمليات المجال السابق وهو كما يلي: سابقا، يقوم المستخدم بشحن حفاز معالجة هيدروجينية hydrogen يحتوي على فلزات في المفاعل، ويكون الحفاز كيميائياً في حالة الأكسيد أو أوكسي كبريتيد oxysulphide. وقد لا يكون فعال حفزياً وقد تنتج الكبريتيدات sulphides فقط في المفاعل. ويمكن أن تتم هذه الخطوة البسيطة، الخاصة بإنتاج الطور الفعال، بدرجة ضعيفة وتكون من الممكن ضبطها وغير قابلة لتعيين خصائصها. ويكمن هدف الإختراع في إمداد المستخدم بحفاز يكون نشطاً بالفعل، بفاعلية حفزية يمكن تعيين خصائصها قبل الشحن إلى المفاعل. ويعمل هذا الإختراع على إزالة أي مخاطرة من الحصول على فاعلية حفزية غير مثلى في المفاعل.

تناظر كمية الكبريت sulphur التي يتم إدخالها في الكتلة الحفزية أثناء الخطوة (أ) بوجه عام ٥٠% إلى ١٥٠% من كمية الإتحاد العنصري اللازمة للكبرته presulphurated المسبقة للعناصر الفعالة في الحفاز، يفضل من ٨٠% و ١١٠%، وبالأخص بين ٩٠% و ١٠٥% لكمية الإتحاد العنصري هذا.

وأيضاً، يعمل كبت الفاعلية، على سبيل المثال كبت الفاعلية المؤكسد، على إزالة الميل لتلقائية الإشتعال (في ظروف خاصة) (أطوار الكبريتيد sulphide ومن ثم يسهل إنتقال المادة الصلبة إلى الإسطوانة الفلزية أو الأوعية الأخرى. ويعمل كبت الفاعلية المؤكسد أيضا على التأثير بشكل موجب على الفاعلية الحفزية.

وتوضح الأمثلة التالية الإختراع. توضح الأمثلة المقارنة طرق المجال السابق المختلفة الخاصة بالكبرته presulphurated المسبقة متبوعاً بالتنشيط في الهيدروجين hydrogen في الحفاز في الموقع في مفاعل تحويل الهيدروكربون hydrocarbon. تعمل الأمثلة الموضحة للإختراع علي بيان نفس طرق الكبرته presulphurated المسبقة الخاصة بالمجال السابق ولكن مع تنشيط خارج الموقع (عن بعد) للحفاز في الهيدروجين hydrogen، ثم مرور خارج الموقع (عن بعد) أكسجين مخفف oxygen ثم هواء فوق الحفاز قبل الإنتقال إلى مفاعل تحويل هيدروكربون hydrocarbon.

الأمثلة

مثال ١ (مقارن)

تم إستخدام حفاز لنزع الكبريت sulphur في وجود الهيدروجين hydrogen من CoMo في صور حبيبات ذات قطر ١,٢ مم تحتوي على ١٩,٠% بالوزن من MoO_3 و ٤,٣% بالوزن CoO. وهذا كان حفاز أ من الأمثلة التالية، وتم مسبقاً كبرتته presulphurated أو كبرتته sulphurated بنسب من الكبريت sulphur مناظرة لقيمة الإتحاد العنصري النظرية للكبريتيدات MoS_2 sulphides و Co_9S_8. وتناظر نسبة الإتحاد العنصري التي قدرها ١٠٠%، ١٠,٢٥% بالوزن من الكبريت sulphur، معبراً عنه في حالته الجافة، مع التصحيح بالنسبة للفقد عند الإحتراق. وتم خلط حفاز أ (١٠٠٠ جم) مع ثالث أيونيل متعدد كبريتيد tertion- onylpolysulphide يحتوي على ٣٧% بالوزن من الكبريت sulphur ومع مذيب من ناتج تقطير أبيض، لملء الحجم المسامي (٥٥٠ مل). وتم ترك الحفاز المتشرب لمدة ساعة واحدة في دورق دوار في وسط بارد ثم لمدة ساعتين عند ١٥٠°م للعمل على تبخير الهيدروكربونات hydrocarbons والكبريت sulphur الموجود في متعدد الكبريتيد العضوي polysulphide. وتم الحصول على الحفاز ب الذي كان له الخصائص الموضحة في الجدول.

مثال ٢ (مقارن)

تم تشرب حفاز أ (١٠٠٠ جم) بمعلق من ١٠٥ جم من كبريت عنصري sulphur S، ٢٢ جم من زيت بذر اللفت rapeseed و ٣٣٠ مل من ناتج تقطير أبيض، ثم ترك لمدة

ساعة واحدة في جو بارد وبعد ذلك تم التسخين لمدة ساعتين عند ١٨٠°م. وتم بعد ذلك الحصول على الحفاز ج.

مثال ٣ (مقارن)

تم تشرب حفاز أ (١٠٠٠ جم) بمعلق من ١٠٥ جم من كبريت عنصري sulphur S، و ٥٥ مل من ناتج تقطير أبيض، ثم ترك لمدة ساعة واحدة في الجو البارد وبعد ذلك تم التسخين لمدة ساعتين عند ١٨٠°م. وتم بعد ذلك الحصول على الحفاز (د).

مثال ٤

تم تنشيط العوامل الحفازة ب، ج و د المحضرة كما في الأمثلة السابقة في هيدروجين hydrogen في فرن أنبوبي دوار تحت الظروف التالية: درجة الحرارة: ٤٠٠°م، الزمن: ٦ ساعات؛ الغاز: خليط هيدروجين hydrogen/ نيتروجين nitrogen ٥/ ٩٥، الضغط العادي بعد فترة التنشيط، تم تبريد النظام، غسله لمدة ٤ ساعات بالنيتروجين nitrogen ثم تم إمرار خليط من ١% أكسجين oxygen في نيتروجين nitrogen لمدة ساعتين ثم تم إمرار ٥% من الأكسجين oxygen لمدة ساعتين، ثم الهواء لمدة ساعتين. وبذلك تم الحصول على العوامل الحفازة هـ، و، ز محضرة من العوامل الحفازة ب، ج، د.

مثال ٥

تم معالجة الحفاز ب كما في مثال ٤، فيما عدا أن نهاية التنشيط كانت متبوعة فقط بتنقية بالنيتروجين nitrogen وليس فقط بواسطة كبت الفاعلية المؤكسد. وتم صب الحفاز مباشرة، في عدم وجود هواء، في دورق محلول بناتج تقطير أبيض. وتم بذلك الحصول على المادة الصلبة H.

مثال ٦

كانت العوامل الحفازة المعالجة بالكبريت sulphur أ إلى ح متميزة بإستخدام طرق مختلفة: نسبة الكربون carbon والكبريت sulphur، الفقد عند الإحتراق عند ٥٠٠°م، التحليل الحراري التفاضلي

	أ	ب	ج	د	هـ	و	ز	ح
الكبريت (وزن%)	/	٨,٤٩	٨,٤١	٩,٣١	٧,٧	٨,٠	٧,٩	٧,٠
الفقد عند الإحتراق (%)	/	١٨,٠	٢٠,٣	٩,٢	١٧,٨	١٩,١	١٢,٦	٢٧,١
الإتحاد العنصري (%)	/	١٠١	١٠٣	١٠٠	٩٢	٩٦	٨٨	٩٤
الكربون (وزن%)	/	٨,٢	١٢,٠	٠,١	٥,٨	٧,٩	٠,١	/
اللون	أزرق	رمادي	رمادي	أزرق	أسود	أسود	أسود	أسود
	/	داكن	داكن					
DSC*	/	+	+	+	–	–	–	/
SPX**	٦+ Mo	٦+ Mo > ٥٠%			٤ +Mo	٤ +Mo		٤ +Mo
HDS (%)***	/	١٠٠	١٠٥	٧١	١١٥	١١٢	١٠٧	١٠٤

DSC*: + يعني قمة طرد حراري تم ملاحظتها عند درجات حرارة تتروح بين ٢٠٠°م و ٣٠٠°م؛ – تعني لم يتم الكشف عن قمة طرد حراري في تلك المنطقة، ولا في المدى بأكمله ٥٠- ٣٥٠°م،

SPX **: Mo^{6+} يعني أن الموليبدنيوم molybdenum كان غالباً في حالة التأكسد+٦، Mo $^{6+}$ > ٥٠% يعني أن ٥٠% على الأكثر من الموليبدنيوم كان في حالة التأكسد+٦؛ Mo^{4+} يعني أن الموليبدنيوم molybdenum كان غالبا في حالة الأكسدة+٤.

HDS***: تم حساب فاعلية نزع الكبريت في وجود الهيدروجين hydrogen للعوامل الحفازة من ج إلى ح مع الرجوع إلى فاعلية الحفاز ب (a= ٣,٦٦، HDS= ٩٥,٤%).

أو تعيين الحجم بالمسح التفاضلي- DSC) في واحد بار من الأكسجين oxygen ومعدل لزيادة في درجة الحرارة مقدره ٥°م/ دقيقة، تحليل طيفي الكتروني (SPX)، وإختبار نزع الكبريت sulphur حفزيا في وجود الهيدروجين hydrogen (HDS) بإستخدام زيت غاز.

وكانت الظروف لهذا الإختيار هي كما يلي: الشحنة: زيت غاز جوي مع درجة غليان إبتدائية مناظرة ودرجات غليان ٢٢٠°م و ٣٧٠°م، نسبة كبريت sulphur: ٠,٨% بالوزن ونسبة N: ١٢ جزء في المليون، الضغط: ٤٠ بار، كمية الحفاز: ٧٠ مل، معدل تدفق الشحنة: ١٤٠ مل/ ساعة، درجة الحرارة: ٣٤٠°م. وتضمنت خطوة البداية على رفع درجة الحرارة إلى ٣٢٠°م بمعدل ١٠٠°م/ ساعة، حقن شحنة الإختياري السائلة عند ١٠٠°م، مرحلة من ساعتين عند ٣٢°م والتسخين إلى ٣٤٠°م.

وتبين نتائج تعين الخصائص في الجدول الملخص وتتم مناقشتها فيما يلي.

العاملان الحفازان ب و ج، ليسا طبقا للإختراع، إستخدما طرق نزع للكبريت sulphur المسبق بطريقة مناظرة لتلك المذكورة في البراءات الخاصة بالولايات المتحدة الأمريكية رقم ٤٥٣٠٩١٧، البراءة الأمريكية رقم ٤٧١٩١٩٥ وطلب البراءة الفرنسية ٠٤٠٥١/ ٩٢. وتم "مسبقا كبرته "sulphurated العوامل الحفازة لتكوين طور فلزي أوكسي كبريتيد oxysulphide. وتحول لون الحفاز من الأزرق إلى الرمادي الداكن. وأوضحت أطياف SPX أن حالة التأكسد للموليبدنيوم molybdenum لا تزال +٦ غالباً، على الرغم من أنه لوحظ تعديل كبير مقارنة بطيف الحفاز الجديد. وكانت الفاعليات الحفزية للعاملين الحفازين ب و ج قريبة من بعضها البعض.

الحفاز د الذي تمت كبرتته sulphurated بشكل بسيط بالكبريت sulphur، ظل لونه أزرق: أنتج ثبات حراري DSC كبير في الهيدروجين hydrogen وكان له فاعلية حفزية منخفضة.

كانت العوامل الحفازة هـ، و و ز، طبقاً للإختراع لها لون أسود، ولم تنتج إشارة طرد حراري على DSC في الهيدروجين hydrogen (وهذا يعتبر منطقياً حيث أنها قد تم بالفعل تنشيطها في الهيدروجين hydrogen بإستخدام العملية موضوع الإختراع). وكانت أطياف SPX لها مميزة لـ MoS_2 ذي حالة تأكسد+٤. وكانت الفاعليات الحفزية أكبر كثيرا من تلك التي تم قياسها للعوامل الحفازة المحضرة طبقا لعمليات المجال السابق.

الحفاز ح، وهو مشابه للحفاز هـ ولكن بدون كبت للفاعلية مؤكسد، كان لونه أسود مع طبيعة خاصة Mo^{4+}. وعلى الرغم من ذلك كانت فاعليته الحفزية أقل قليلاً من تلك الخاصة بمشابهه ح، مما يوضح أهمية عمليات كبت الفاعلية المتوسطة.

عناصر الحماية

١ ١- عملية لتحضير حفاز، تتضمن على

٢ - إدخال عامل كبرته (معالجة بالكبريت sulphur) إلى كتلة حفزية لإدخال كمية من

٣ الكبريت sulphur قدرها ٨٠ إلى ١٥٠% على أساس كمية الإتحاد العنصري للفلزات

٤ الفعالة في الحفاز،

٥ - معالجة الكتلة بالهيدروجين hydrogen لإنتاج حفاز، وفيه يكون أكثر من ٥٠% من

٦ الفلزات الفعالة المذكورة متواجدة في صورة كبريتيدات polysulphides،

٧ - كبت فاعلية الحفاز المعالج بالكبريتيد polysulphide بواسطة التلامس مع غاز يحتوي

٨ على أكسجين oxygen.

١ ٢- عملية طبقا لعنصر الحماية ١، فيها يتم إختيار عامل الكبرته sulphurated من

٢ المجموعة التي تتكون من كبريت sulphur عنصري، متعدد كبريتيدات عضوية organic

٣ polysulphides، كبريتيد هيدروجين hydrogen sulphide، ميركابتانات mercaptans،

٤ كبريتيد كربون carbon sulphide، كبريتيدات sulphides، ثاني كبريتيدات disulphides،

٥ ومركبات ثيو فنيل thiophenyl.

١ ٣- عملية طبقا لعنصر الحماية ٢، فيه يتم إختيار عامل الكبرته sulphurated من

٢ المجموعة التي تتكون من كبريت sulphur عنصري، متعدد كبريتيدات عضوية organic

٣ polysulphides، ثاني مثيل كبريتيد dimethylsulphide وثاني مثيل ثاني كبريتيد

٤ dimethyldisulphide.

١ ٤- عملية لتحضير حفاز، يتضمن على إدخال عامل كبرته sulphurated إلى كتلة حفزية

٢ تحتوي على فلزات نشطة تكون عبارة عن كوبلت cobalt، موليبدنيوم molybdenum،

٣ تنجستين tungsten، أو مخلوط من كوبلت cobalt وموليبدنيوم molybdenum، وإختيارياً

٤ بلاتين platinum أو بالاديوم palladium،

- معالجة الكتلة بالهيدروجين hydrogen لإنتاج حفاز معالج بالكبريتيد sulphide، حيث يكون أكثر من ٥٠% من الفلزات الفعالة المذكورة في صورة MoS_2، Co_9S_8 أو WS_2.
- كبت فاعلية الحفاز المعالج بالكبريتيد sulphide بواسطة التلامس مع غاز يحتوي على أكسجين oxygen.

٥- عملية طبقا لعنصر الحماية ٤، فيها:

أ- يتم إدخال عامل كبرته sulphurated واحد على الأقل في الكتلة الحفزية عند درجة حرارة تتراوح بين ٣٠٠م و ٢٠٠م في وجود مذيب واحد على الأقل و/ أو مكون واحد على الأقل يحتوي على روابط كربونية أوليفينية olefinic carbon،

ب- يتم إجراء معالجة حرارية للحفاز في عدم وجود الهيدروجين hydrogen،

ج- يتم إجراء الحفاز من درجة حرارة تتراوح بين ١٥٠م و ٧٠٠ م في وجود هيدروجين hydrogen نقي أو مخفف،

د- يتم تبريد الحفاز إلى درجة حرارة الغرفة ويترك في تيار من غاز خامل،

هـ- يتم عن بعد، إمرار أكسجين oxygen مخفف إلى تركيز أقل من حوالي ١٠% معبراً عنه بحجم الأكسجين oxygen، والهواء فوق الحفاز.

٦- عملية طبقا لعنصر الحماية ٣، فيها يكون المذيب عبارة عن أحد نواتج التقطير البيضاء.

٧- عملية طبقا لعنصر الحماية ٥، فيها يكون المكون عبارة عن هيدروكربون أوليفيني olefinic hydrocarbon، أو زيت مشتق من الأحماض الدهنية.

٨- عملية طبقا لعنصر الحماية ٤، فيها تكون المعالجة بعامل كبرته sulphurated وبالهيدروجين hydrogen لحظية (في نفس الوقت).

٩- عملية طبقا لعنصر الحماية ٤، فيها تتم معالجة الحفاز الذي تم إليه إدخال عامل كبرته sulphurated بهيدروجين hydrogen نقي أو مخفف، عند درجة حرارة تتراوح بين ٢٥٠°م و ٦٠٠°م.

١٠- عملية طبقا لعنصر الحماية ٤، فيها يتم إدخال عامل الكبرته sulphurated عند درجة حرارة من صفر إلى ٢٠٠°م.

١١- عملية طبقا لعنصر الحماية ٤، فيها يستخدم عامل كبرته sulphurated بكمية ما بحيث يتم إدخال ٨٠ إلى ١٥٠% كبريت sulphur على أساس كمية الإتحاد العنصري من الفلزات الفعالة في الحفاز.

١٢- عملية للمعالجة الحفزية في وجود الهيدروجين hydrogen، تتضمن على تحضير حفاز بواسطة إدخال عامل كبرته sulphurated في كتلة حفزية لإنتاج كمية من الكبريت sulphur تتراوح من ٥٠ إلى ١٥٠% على أساس كمية الإتحاد العنصري للفلزات الفعالة في الحفاز،

- معالجة الكتلة بالهيدروجين hydrogen، لإنتاج حفاز معالج بالكبريتيد sulphide، حيث يكون أكبر من ٥٠% من الفلزات الفعالة المذكورة في صورة MoS_2، Co_9S_8 أو WS_2،

- كبت فاعلية (إخماد) الحفاز المعالج بالكبريتيد sulphide بواسطة التلامس مع غاز يحتوي على أكسجين oxygen، نقل الحفاز الفعال إلى مفاعل، والتلامس مع شحنة خام تحت ظروف المعالجة الهيدروجينية hydrogen.