الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية و بموجب أحكام نظام براءات الإختراع و التصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة و الأصناف النباتية و النماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ و المعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 و تاريخ 1439/10/19هـ ، و لائحته التنفيذية.
يقرر منح :

شركه الزيت العربية السعودية
SAUDI ARABIAN OIL COMPANY

براءة اختراع رقم : SA 12292

بتاريخ : 1444/07/17 هـ
الموافق : 2023/02/08 م

عن الإختراع المسمى :

محفزات مدعومة بزيوليت بمقاس نانوي وطرق لإنتاجها

Nano-Sized Zeolite Supported Catalysts and Methods for Their Production

وفق ما هو موضح في وصف الاختراع المرفق، ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق النظامية في المملكة العربية السعودية خلال فترة سريان الحماية.

الرئيس التنفيذي

د. عبدالعزيز بن محمد السويلم

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

[19] **الهيئة السعودية للملكية الفكرية**
[11] **رقم البراءة:** SA 12292 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1444/07/17 هـ
الموافق: 2023/02/08 م

[21] رقم الطلب: 521422374
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1440/01/26 هـ
الموافق: 2018/10/06 م
[30] بيانات الأسبقية:
62/320,938 US 2016/04/11 م
[72] اسم المخترع: ليانهوي دينج ، عصام السيد ، منال العيد ، حنا حبوبي
[73] مالك البراءة: شركه الزيت العربية السعودية
عنوانه: ص ب 3437 الرياض 11471، المملكة العربية السعودية
جنسيته: سعودية
[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

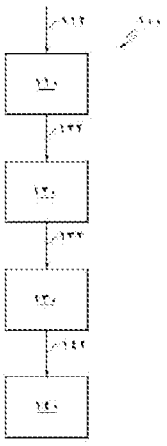
[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2017/026498
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2017/04/07 م
[87] رقم النشر الدولي: WO/2017/180458
تاريخ النشر الدولي: 2017/10/19 م
[51] التصنيف الدولي(IPC[8]):
B01J 029/006, B01J 029/072
B01J 029/076
[56] المراجع:
US 2006118462, US 2009272674

الفاحص: عبدالله بن حسين الغامدي

[54] اسم الاختراع: محفزات مدعومة بزيوليت بمقاس نانوي وطرق لإنتاجها

Nano-Sized Zeolite Supported Catalysts and Methods for Their Production

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج الموصوفة بتخليق محفز مدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst عن طريق عملية تتضمن دمج خليط غرواني colloidal mixture مع مادة دعامة من أكسيد معدني metal oxide support material لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material ، معالجة المادة المنتجة support precursor material للدعامة لتكوين مادة دعامة support material ، وتشريب مادة الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين محفز مدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst. قد يتضمن الخليط الغرواني colloidal mixture بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals ، وقد يكون لبلورات الزيوليت بمقاس نانوي متوسط مقاس أقل من 100 مم. الشكل (1)



عدد عناصر الحماية (4)، عدد الأشكال (1)

محفزات مدعومة بزيوليت بمقاس نانوي وطرق لإنتاجها

Nano-Sized Zeolite Supported Catalysts and Methods for Their Production

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

إن هذا الطلب هو طلب جزئي من الطلب الأصلي رقم 518400182 المودع بتاريخ 1440/1/26هـ الموافق 2018/10/6م.

يتعلق الكشف الحالي بمحفزات للتحويل الكيميائي catalysts for chemical conversion للوقود البتروكيميائي petrochemical fuels. بشكل أكثر تحديداً، يتعلق الكشف بطرق لتحضير محفزات قد تُستخدم في معالجات العمليات الهيدروجينية hydroprocessing treatments.

التكسير الهيدروجيني hydrocracking هو عملية تحفيزية catalytic process متعددة الجوانب تعمل على تحويل النفط الثقيل heavy oils إلى منتجات خفيفة lighter products عن طريق التشبع العطري aromatic saturation، التكسير cracking، تفاعلات أيزومرة isomerization reactions في وجود الهيدروجين hydrogen. تتطلب معالجات التكسير الهيدروجيني hydrocracking تلك محفزات تكسير هيدروجيني hydrocracking catalysts يمكنها جزئياً على الأقل تكسير الجزيئات الكبيرة الموجودة في النفط الثقيل heavy oils. على سبيل المثال، قد يتم جزئياً تحويل النافثينات naphthenes والمركبات العطرية المتعددة polyaromatics في عملية تكسير هيدروجيني hydrocracking process. تستخدم أغلب محفزات التكسير الهيدروجيني hydrocracking catalysts الزيوليت zeolite كمادة دعامة support material. مع ذلك، توجد قيود في تحويل وثبات النفط الثقيل heavy oils لهذه المحفزات catalysts. على سبيل المثال، قد تكون محفزات التكسير الهيدروجيني hydrocracking catalysts التقليدي لها تحويل تكسير عطري متعدد رديء poor polyaromatic cracking conversion. بالإضافة إلى ذلك، قد يكون تصنيع تلك المحفزات catalysts عالي التكلفة ويتطلب الكثير من الوقت.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2009272674 بالزيوليت نانوي nano zeolite يحتوي على محفز معالجة بالهيدروجين hydrotreating catalyst وطرق التحضير، وبخاصة محفز معالجة بالهيدروجين hydrotreating catalyst مركب زيوليت بيتا بمقاس نانوي nano-sized zeolite beta. يشتمل محفز المعالجة بالهيدروجين hydrotreating catalyst لإزالة الكبريت desulfurization من نواتج تقطير الديزل diesel distillates على ما بين حوالي 5 إلى حوالي 75% بالوزن من مركب زيوليت بيتا بمقاس نانوي nano-sized zeolite beta، وحوالي 10 إلى حوالي 30% بالوزن من فلز/سبيكة هدرجة وما بين حوالي 5 إلى حوالي 20% بالوزن مادة رابطة binder.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2006118462 بالبارافين ذي بلورات دقيقة microcrystalline paraffin به قوام في تضخم معجوني إلى صلب، يتم تحضيره بواسطة أزمرة هيدروجينية تحفيزية catalytic hydroisomerization لبارافينات ET paraffins لها توزيع بطول سلسلة كربون carbon chain في نطاق من 20 إلى 105 في درجات حرارة أعلى من 200 درجة مئوية، وتكون خالية من المركبات العطرية aromatic compounds، والمركبات الحلقية غير المتجانسة heterocyclic compounds، والنفثينات naphthenes.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2006207917 بتركيبة محفز غير مدعومة unsupported catalyst composition والتي تشتمل على واحد أو أكثر من فلزات المجموعة VIb، وواحد أو أكثر من فلزات المجموعة VIII، وواحد أو أكثر من الزيوليتات zeolites، ومادة أكسيد حرارية refractory oxide material اختيارية. يتم وصف عملية تحضير الترسيب (المشترك) وكذلك استخدام التركيبة في التكسير بالهيدروجين hydrocracking.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2006260981 بعملية لتحويل مادة تغذية هيدروكربونية hydrocarbon feedstock لإنتاج أوليفينات olefins، ومركبات عطرية aromatic compounds، وديزل فائق الانخفاض في مستوى الكبريت ultra low sulfur diesel حيث تتفاعل مادة التغذية الهيدروكربونية hydrocarbon feedstock في منطقة تكسير تحفيزي مائع fluid catalytic cracking (FCC) لإنتاج أوليفينات olefins وزيت دورة خفيفة light cycle oil. يفضل فصل الفائض من التكسير التحفيزي المائع fluid catalytic cracking لإنتاج تيار

يشتمل على إيثيلين ethylene وبروبيلين propylene، تيار يشتمل على أوليفينات عالية الغليان higher boiling olefins وزيت دورة خفيفة light cycle oil (LCO). يتم تكسير التيار المحتوي على أوليفينات عالية الغليان higher boiling olefins لتوفير إيثيلين ethylene وبروبيلين propylene إضافيين. يتم تكسير زيت الدورة الخفيفة light cycle oil انتقائيا لإنتاج مركبات عطرية aromatic compounds وديزل فائق الانخفاض في مستوى الكبريت ultra low sulfur diesel.

الوصف العام للاختراع

قد يُستخدم الزيوليت zeolite كمكون تكسير بمحفزات التكسير الهيدروجيني hydrocracking catalysts . وفقاً لنماذج موصوفة حالياً، يمكن بشكل فعال أن يعمل خفض مقاسات الجسيمات للمواد الزيوليت zeolite على تخفيض أو حتى إزالة قيود الانتشار لجزيئات النفط الثقيل heavy oils لداخل الزيوليت zeolite، وبالتالي زيادة فعالية وانتقائية المحفز. مع ذلك، فمن الصعب غسيل وفصل الجسيمات بمقاس نانوي nano-sized particles، والتي تتسبب في تكاليف فصل عالية ونقص في إنتاج الزيوليت zeolite. بالإضافة إلى ذلك، تصبح الجسيمات بمقاس نانوي nano-sized particles متجمعة أثناء عمليات معالجة الكلسنة calcination والمعالجة المائية الحرارية hydrothermal treatment processes. لا تتطلب المحفزات catalysts وطرق تحضيرها حالياً فصل الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites من خليط غرواني مخلق synthesized colloidal mixture. لذلك، يتم تجنب التكاليف والوقت المطلوب لعملية الفصل.

وفقاً لأحد نماذج الكشف الحالي، قد يتم تخليق المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst عن طريق عملية تشتمل على دمج خليط غرواني colloidal mixture مع مادة دعامة من أكسيد معدني metal oxide support material لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material، معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material، وتشريب مادة الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst . قد يشتمل الخليط الغرواني colloidal mixture على محفزات زيوليت بمقاس نانوي nano-

sized zeolite crystals، وقد تكون محفزات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites لها متوسط مقاس أقل من 100 نانومتر.

وفقاً لنموذج آخر للكشف الحالي، قد يتم تخليق المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst عن طريق عملية تشتمل على توفير خليط غرواني colloidal mixture يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals، دمج الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على البلورات بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals مع أكسيد ألومينا alumina oxide لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material، معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material، وتشريب مادة الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين المحفز المدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst. قد تكون بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites لها متوسط مقاس أقل من 100 نانومتر.

وفقاً لنموذج آخر للكشف الحالي، قد يشتمل المحفز المدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst من 20 في المئة بالوزن (% بالوزن) إلى 75% بالوزن من ألومينا مسامية porous alumina، من 20% بالوزن إلى 30% بالوزن من مادة محفزة معدنية metal catalyst material، ومن 5% بالوزن إلى 50% بالوزن من زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite. قد يكون الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites له متوسط مقاس أقل من 100 نانومتر. قد يحتوي المحفز المدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst على مساحة سطح لا تقل عن 180 متر مربع لكل جرام (متر مربع/جم).

وفقاً لنموذج آخر بعد للكشف الحالي، قد يتم تخليق المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst عن طريق عملية تشتمل على توفير خليط غرواني colloidal mixture يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals، دمج الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals مع مادة دعامة من أكسيد معدني metal oxide support material لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material، معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material، وتشريب مادة

الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst . قد تشتمل خطوة معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material على تجفيف المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة قابلة للبثق extrudable material، تشكيل المادة المنتجة للدعامة support precursor material، ومعالجة مائية حرارية hydrothermally treating للمادة المنتجة للدعامة support precursor material. قد تكون البلورات بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals لها متوسط مقاس أقل من 100 نانومتر.

سيتم استعراض السمات والمميزات الإضافية للتقنية الموصوفة في هذا الكشف في الوصف التفصيلي التالي، وستكون واضحاً بسهولة في جزء لهؤلاء الخبراء في المجال ذي الصلة من الوصف أو سيتم تحقيقها عن طريق مزاولة التقنية كما هي موصوفة في هذا الكشف، بما في ذلك الوصف التفصيلي التالي، عناصر الحماية، وكذلك الرسومات الملحقة.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

يمكن تحقيق فهم أفضل للوصف التفصيلي التالي والنماذج المحددة للكشف الحالي عند الاطلاع عليه مع الرسومات التالية، والتي يتم فيها الإشارة إلى البنى المتماثلة بأرقام مرجعية متماثلة والتي فيها:

شكل 1 يمثل مخطط تسلسل عمليات لطريقة لتخليق محفزات مدعومة بزيوليت zeolite supported catalysts، وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج الموصوفة في هذا الكشف.

<u>الوصف التفصيلي:</u>

يصف الكشف الحالي عملية يتم فيها تخليق محفز مدعوم بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalyst. في واحد أو أكثر من النماذج، يتضمن المحفز المدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst بمقاس نانوي بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals. قد تلغي طرق التخليق الموصوفة حالياً خطوات العملية المطلوبة في إنتاج المحفزات المدعومة بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported

catalysts والتي تتضمن مواد زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، مثل فصل مواد زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites من خليط غرواني colloidal mixture. كما هو مستخدم في هذا الكشف، يُشير المحفز الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites التقليدي إلى المحفز الذي يتضمن مواد زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites ويتم تحضيره من مواد زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites جسيمية يتم إدخالها في المحفز. لا تتطلب الطرق الموصوفة في الكشف الحالي فصل مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites إلى شكل جسيمي صلب جاف. بالإضافة إلى ذلك، قد تكون النماذج الموصوفة حالياً للمحفزات المدعومة بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalysts لها خواص فيزيائية محسنة، مثل مساحة سطح زائدة، سعة المسام، ومقاس المسام. قد تتسبب واحدة أو أكثر من تلك الخواص الفيزيائية المحسنة في الفعالية التحفيزية المعززة عن طريق العامل الحفاز المدعوم بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalyst.

كما هو مستخدم في هذا الكشف، تُشير "مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites" إلى جسيمات زيوليت لها مقاس، كما هو مقاس للبعد الأطول لها، أقل من 100 نانومتر. في بعض نماذج، توجد جسيمات الزيوليت zeolite (أي، الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites) في شكل بنية بلورية واحدة. قد يكون للزيوليت بمقاس نانوي الموصوف في هذا الكشف مقاس من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر، مثل من 30 نانومتر إلى 100 نانومتر. يُشير "متوسط المقاس" للزيوليت إلى القيمة المتوسطة لمقاس جميع جسيمات الزيوليت zeolite في محفز مدعوم بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalyst محدد. ينبغي تقدير أنه قد تم التفكر في مجموعة متنوعة من تخليقات الزيوليت zeolite للاستخدام في المحفزات catalysts الموصوفة. على سبيل المثال، قد تكون مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الداخلة في المحفزات catalysts الموصوفة زيوليت A، مواد زيوليت بيتا، موردينيت، Y، أو نوع ZSM-5.

بالإشارة الآن إلى شكل 1، المرسوم فيه مخطط تسلسل عمليات لطريقة تخليق محفز مدعوم بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalyst. وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج، قد يتم تخليق المحفزات المدعومة بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite

supported catalysts الموصوفة من خلال الطريقة 100 التي تشتمل على الأقل على خطوة 112 لتوفير خليط غرواني colloidal mixture يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals 110، خطوة 122 لدمج الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals مع مادة دعامة من أكسيد معدني metal oxide support material لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material 120، خطوة 132 لمعالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material 130، وخطوة 142 لتشريب مادة الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين المحفز المدعوم بزيوليت zeolite supported catalyst بمقاس نانوي 140.

في أحد النماذج، قد تبدأ عملية التخليق بخطوة توفير خليط غرواني colloidal mixture يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals. قد تتضمن خطوة توفير الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites عمليات مثل، ليس على سبيل الحصر، تصنيع بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites في خليط غرواني colloidal mixture أو الحصول مباشرةً على ذلك الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites. ينبغي فهم أنه قد تم التفكر في هذا الكشف بأن العديد من الطرق التي قد تكون متاحة لتصنيع خليط غرواني colloidal mixture يحتوي على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، وأن هذه الطرق غير موصوفة بوضوح لتصنيع خليط غرواني colloidal mixture يحتوي على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites. كما هو مستخدم في هذا الكشف، يُشير "خليط غرواني colloidal mixture" إلى خليط من مادتين على الأقل حيث يكون للخليط حالة تقسيم فرعي بحيث يكون للجزيئات أو للجسيمات عديدة الجزيئات المشتتة في وسط بُعد واحد على الأقل بين 1 نانومتر و1 ميكرون تقريباً.

وفقاً لأحد النماذج لتوفير الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite crystals، فقد يتم إنتاج الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites عن طريق

توفير خليط يحتوي على الأقل على ملح أمونيوم رباعي quaternary ammonium salt، سيليكا silica، ألومينا alumina، وماء water، وتعقيم الخليط الذي يحتوي على الأقل على ملح أمونيوم رباعي quaternary ammonium salt، سيليكا silica، ألومينا alumina، وماء water لتكوين بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites في خليط غرواني colloidal mixture. في أحد النماذج، قد يكون ملح الأمونيوم الرباعي quaternary ammonium salt هيدروكسيد رابع ميثيل أمونيوم tetramethylammonium hydroxide (TEAOH). وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج، قد يكون للخليط الذي يحتوي على الأقل على ملح أمونيوم رباعي quaternary ammonium salt، سيليكا silica، ألومينا alumina، وماء water نسبة مولارية من هذه المحتويات 1 مول ألومينا alumina، من 6 مول إلى 120 مول ملح أمونيوم رباعي quaternary ammonium salt (مثل من 20 مول إلى 50 مول، أو من 22 مول إلى 36 مول)، من 15 إلى 200 مول سيليكا silica (مثل من 30 مول إلى 80 مول، أو من 40 مول إلى 60 مول)، ومن 250 مول إلى 1000 مول ماء (مثل من 400 مول إلى 850 مول، أو من 500 مول إلى 750 مول). قد تكون النسبة المولارية لملح الأمونيوم الرباعي quaternary ammonium salt إلى السيليكا silica من 0.4 إلى 0.6. وفقاً لأحد النماذج، قد يتم تعقيم الخليط الذي يحتوي على الأقل على ملح الأمونيوم الرباعي quaternary ammonium salt السيليكا silica، الألومينا alumina، والماء، كما هو موصوف آنفاً في هذا الكشف، لمدة 2 إلى 4 أيام عند 40 لفة في دقيقة (لفة/دقيقة) إلى 80 لفة/دقيقة (مثل 60 لفة/دقيقة) عند 100 درجة مئوية إلى 180 درجة مئوية (مثل 130 درجة مئوية إلى 150 درجة مئوية، أو 140 درجة مئوية). لتكوين بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites. قبل التعقيم، قد يتم مزج الخليط الذي يحتوي على الأقل على ملح الأمونيوم الرباعي quaternary ammonium salt، السيليكا silica، الألومينا alumina، والماء، لمدة 4 ساعات في درجة حرارة الغرفة. ينبغي فهم أن خطوتي التعقيم والمزج قد يتم تعديلهما بدرجة ما تعتمد على المكونات المضبوطة للخليط الذي يتم تعقيمه وبلورة الزيوليت المرغوبة والمراد تكوينها.

بعد خطوة توفير الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites 110، قد يتم دمج الخليط الغرواني الذي يشتمل على بلورات

الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites مع مادة دعامة من أكسيد معدني metal oxide support material، مثل ألومينا alumina، لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material. في واحد أو أكثر من النماذج، تشتمل مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide التي يتم دمجها مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، على اثنين من مقاسات المسام المختلفة. على سبيل المثال، قد يكون لبعض مواد الدعامة من أكسيد معادني مقاس مسام من 0.4 ملليلتر لكل جرام (مل/جم) إلى 0.6 مل/جم (مثل من 0.45 مل/جم إلى 0.55 مل/جم) وقد يكون لبعض مواد الدعامة من أكسيد المعادن مقاس مسام من 0.8 مل/جم إلى 1.2 مل/جم (مثل من 0.85 مل/جم إلى 1.1 مل/جم). قد يُشار إلى مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide التي لها مقاس مسام صغير (أي، من 0.4 مل/جم إلى 0.6 مل/جم) في هذا الكشف "بأكسيد معدني بمقاس مسام صغير" وقد يُشار إلى مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide التي لها مقاس مسام كبير (أي، من 0.8 مل/جم إلى 1.2 مل/جم) في هذا الكشف "بأكسيد معدني بمقاس مسام كبير".

قد تتضمن مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide التي يتم دمجها مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، صنف كيميائي من أكسيد معدني metal oxide وحيد، أو قد تكون توليفة من اثنين أو أكثر من أصناف كيميائية من أكسيد معدني metal oxide. في واحد أو أكثر من النماذج، يكون جزء على الأقل من الأكسيد المعدني ألومينا alumina، أو تتكون مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide من ألومينا alumina.

بالإضافة إلى مادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide، قد يتم دمج حمض نيتريك nitric acid (أي، حمض النتريك NITRIC ACID (HNO_3)) مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites بحيث تشتمل المادة المنتجة للدعامة support precursor material أيضاً على حمض النتريك NITRIC ACID (HNO_3).

بدون الارتباط بنظرية، من المعتقد أن إضافة حمض حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3) قد يعمل على التحويل إلى سائل غرواني لمادة الدعامة support material من أكسيد معدني metal oxide، مثل الألومينا alumina، والذي يعمل كمادة رابطة binder في المادة المنتجة للدعامة support precursor material، مما يضيف الكمال المادي الزائد للمحفزات المدعومة بالزيوليت zeolite والموصوفة حالياً. قد يتفكك حمض حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3) أثناء الكلسنة. قد يتم إدخال أحماض إضافية، مثل حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid (HCl) إلى المحفز بعد الكلسنة. مع ذلك، قد يوجد الكلور (Cl) من حمض HCl في المحفز إذا يتم إدخال حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid (HCl)، والذي قد يتسبب في إزالة سريعة لفعالية المحفز. لذلك، قد تستخدم بعض نماذج حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3) كحمض تمثيلي بسبب وظيفة ترابطه مع عدم تخفيض الدوام التحفيزي إلى حد بعيد.

وفقاً لأحد النماذج، قد يتم دمج الأكسيد المعدني metal oxide بمقاس مسام صغير مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites قبل دمج الأكسيد المعدني metal oxide بمقاس مسام كبير مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites. على سبيل المثال، في أحد النماذج، قد يتم خلط الأكسيد المعدني metal oxide بمقاس مسام صغير، الأكسيد المعدني metal oxide بمقاس مسام كبير، أو كلاهما، مع حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3) ومن ثم دمجهم مع الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites لتكوين المادة المنتجة للدعامة support precursor material.

ينبغي فهم أنه، خلافاً لتصنيع بعض المحفزات catalysts الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites التقليدية، في النماذج المكشوف عنها حالياً، يتم دمج مادة الدعم (على سبيل المثال، أكسيد معدني metal oxide مثل ألومينا مسامية porous alumina) مع الزيوليت zeolite في حين أن الزيوليت zeolite يكون في نظام غرواني. بالمقارنة، قد يتم إنتاج محفزات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites التقليدية عن طريق العملية التي يتم فيها فصل الزيوليت بمقاس نانوي من الخليط الغرواني colloidal mixture، مثلاً عن طريق الطرد المركزي، وجعله

في شكل جسيمي. بعد ذلك ينبغي تجفيف جسيمات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites المفصولة من خلال تطبيق الحرارة. بدون الاحتياج لخطوة فصل، تتحلى طرق التخليق الموصوفة حالياً بعديد من المزايا. على سبيل المثال، قد يتم زيادة ناتج الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites وقد يتم توفير الوقت من خلال عدم استخدام خطوة فصل. على نحو إضافي، قد يتم تجنب المخاوف البيئية والصحية، والتي قد توجد عندما يتم فصل مساحيق بمقاس نانوي من الخليط الغرواني colloidal mixture. على نحو إضافي، في بعض نماذج، يمكن تجنب خطوات مضافة مثل خطوات التبادل الأيوني والغسيل المتعدد لجسيمات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites.

بعد خطوة دمج الخليط الغرواني colloidal mixture الذي يشتمل على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites مع مادة الدعامة support material من أكاسيد معدنية لتكوين مادة منتجة لدعامة support precursor material، فقد يتم معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material. قد تتضمن معالجة المادة المنتجة للدعامة واحدة أو أكثر من عمليات تجفيف المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة قبالة للبثق، تشكيل المادة المنتجة للدعامة، ومعالجة مائية حرارية hydrothermally treating للمادة المنتجة للدعامة. في بعض نماذج، قد يتم تباعاً تجفيف المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة قابلة للبثق extrudable material، تشكيلها، ومن ثم معالجتها بشكل مائي حراري. قد يتضمن تجفيف المادة المنتجة للدعامة تسخين المادة المنتجة للدعامة، وقد تكون المادة المنتجة للدعامة support precursor material الناتجة، الجافة، القابلة للبثق، لها تماسك مثل العجين وقد يكون لها خواص مائع لانيوتوني. قد يعتمد زمن ودرجة حرارة التسخين على مقدار الرطوبة في المادة المنتجة للدعامة support precursor material، لكن ينبغي أن يكون بما يكفي لإزالة مقدار كافي من الرطوبة حتى تصبح المادة المنتجة للدعامة support precursor material قابلة للبثق. بعد ذلك قد يتم بثق المادة المنتجة للدعامة في أشكال ثلاثية الأبعاد مثل، ليس على سبيل الحصر، كرات، حبيبات، اسطوانات، وقطع مشكلة ثلاثية الفصوص، ورباعية الفصوص، وغيرها من الأشكال الهندسية المناسبة التي يتم التفكر فيها. بعد التشكيل، قد يتم معالجة المادة

المنتجة للدعامة support precursor material بطريقة مائية حرارية عند درجة حرارة مرتفعة لمدة زمنية ممتدة. في أحد النماذج، قد تتضمن المعالجة المائية الحرارية hydrothermal treatment processes تعريض المادة المنتجة للدعامة لدرجة حرارة من 450 درجة مئوية إلى 600 درجة مئوية لمدة 0.5 ساعة إلى 3 ساعات عند ضغط من 0.2 ميجاباسكال إلى 0.4 ميجاباسكال. قد تنتج المعالجة المائية الحرارية hydrothermal treatment processes بخار متولد ذاتياً من ماء موجود في المادة المنتجة للدعامة support precursor material. في نموذج بديل، قد يتم إضافة رطوبة إضافية أثناء المعالجة المائية الحرارية hydrothermal treatment processes.

بعد خطوة معالجة المادة المنتجة للدعامة support precursor material لتكوين مادة دعامة support material، قد يتم تشريب مادة الدعامة support material بواحد أو أكثر من المعادن لتكوين المحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst بمقاس نانوي nano-sized zeolites. وفقاً للنماذج الموصوفة، قد يشتمل التشريب لمادة الدعامة support material على تلامس مادة الدعامة بمحلول يشتمل على واحد أو أكثر من مواد منتجة لمحفز معدني. على سبيل المثال، قد يتم غمر مادة الدعامة support material في المحلول الذي يشتمل على واحد أو أكثر من المواد المنتجة لمحفز معدني، يُشار أحياناً إلى طريقة التشريب بالتشريب المشبع. في نماذج التشريب المشبع، قد يتم غمر الدعامة في مقدار من محلول يشتمل على المواد المنتجة للمحفز المعدني 2 إلى 4 مرات من تلك التي يتم امتصاصها بواسطة الدعامة، ويتم بعد ذلك إزالة المحلول المتبقي. وفقاً لنموذج آخر، قد يكون التشريب عن طريق تشريب بتبليل أولي، يُشار إليه أحياناً بتشريب شعري أو تشريب جاف. في نماذج التشريب بتبليل أولي، يتم تلامس المحلول الذي يحتوي على المواد المنتجة لمحفز معدنية مع الدعامة، حيث يساوى مقدار المحلول تقريباً سعة المسام للدعامة وقد يقوم التأثير الشعري بسحب المحلول لداخل المسام. بعد ملامسة مادة الدعامة support material مع المحلول، فقد يتم كلسنة مادة الدعامة عند درجة حرارة لا تقل عن 500 درجة مئوية (مثلاً من 500 درجة مئوية إلى 600 درجة مئوية) لمدة زمنية لا تقل عن 3 ساعات (مثلاً 3 إلى 6 ساعات). على سبيل المثال، قد تكون الكلسنة عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. عموماً، ستسمح عملية التشريب بإلحاق المحفز المعدني

على مواد الدعامة (أي، دعامة الزيوليت zeolite والأكسيد المعدني metal oxide). قد تتضمن المواد المنتجة للمحفز المعدني واحد أو أكثر من نيكل Nickel, (Ni)تنجستن (W) TUNGSTEN, الموليبدنوم Molybdenum, (Mo)كوبالت Cobalt (Co) وتوجد بعد التشريب على دعامة المحفز في شكل مركبات تشتمل على نيكل Nickel, (Ni)تنجستن (W) TUNGSTEN, الموليبدنوم Molybdenum, (Mo)كوبالت Cobalt (Co)، أو توليفات منها. قد يتم استخدام اثنتين أو أكثر من المواد المنتجة للمحفز المعدني عند الرغبة في اثنين من المحفزات catalysts المعدنية. مع ذلك، قد تتضمن بعض النماذج واحد فقط من نيكل (Ni) Nickel, تنجستن (W) TUNGSTEN, الموليبدنوم Molybdenum, (Mo)كوبالت (Co) Cobalt. على سبيل المثال، قد يتم تشريب مادة الدعامة support material للمحفز عن طريق خليط من سادس هيدرات نيترات نيكل nickel nitrate hexahydrate (أي، Ni(NO3)2•6H2O) وميتاتنجستات ammonium metatungstate (أي، (NH4)6H2W12O40)) إذا كان مرغوباً محفز W–Ni. بينما ينبغي فهم أن نطاق الكشف الحالي لا ينبغي حصره على المادة المنتجة للمحفز المعدنية المختارة، فقد تتضمن مواد منتجة لمحفز معدني مناسبة أخرى سادس هيدرات نيترات كوبالت cobalt nitrate hexahydrate (Co(NO3)2•6H2O)، سابع موليبدات أمونيا ammonia heptamolybdate ((NH4)6Mo7O24•4H2O))، أو موليبدات أمونيوم ammonium molybdate ((NH4)2MoO4)). بعد التشريب، فقد توجد المحفزات catalysts المعدنية المشربة في شكل أكسيد معدني metal oxide، مثل ثالث أكسيد التنغستن TUNGSTEN (WO3) TRIOXIDE، ثلاثي أكسيد المولبيديوم Molybdenum trioxide (MoO3) ، أكسيد النيكل Nickel Oxide (NiO) و أكسيد الكوبالت الثنائي Cobalt(II) oxide (CoO)، ويُشار إليها في هذا الكشف "بمواد محفز معدنية". مع أن مواد المحفز المعدنية هذه قد تتضمن أكاسيد معدنية، إلا أنه ينبغي تفضيل أن مواد المحفز المعدنية مميزة عن مواد الدعم من أكسيد معدني metal oxide للمحفز والتي قد تكون، في بعض نماذج، ألومينا مسامية porous alumina.

قد تكون للمحفزات المدعومة بالزيوليت بمقاس نانوي nano–sized zeolites الموصوفة في هذا الكشف تركيبة مادة تشتمل من 20% بالوزن إلى 90% بالوزن من واحدة أو أكثر من مواد

الدعامة من أكسيد معدني metal oxide (أي، على سبيل المثال، مادة دعامة support material مسامية مثل ألومينا مسامية porous alumina)، من 20% بالوزن إلى 30% بالوزن من مادة محفز معدنية، ومن 5% بالوزن إلى 50% بالوزن من زيوليت. كما هو موصوف آنفاً في هذا الكشف، قد تتكون الواحدة أو الأكثر من مواد الدعامة من أكسيد معدني metal oxide من ألومينا مسامية porous alumina. وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج، قد يشتمل المحفز الموصوف حالياً على مقدار تخليقي من ألومينا alumina بمقاس مسام كبير من 10% بالوزن إلى 65% بالوزن ومقدار تخليقي من ألومينا alumina بمقاس مسام صغير من 15% بالوزن إلى 25% بالوزن. أيضاً، كما هو موصوف آنفاً في هذا الكشف، قد تشتمل مادة المحفز المعدنية على واحد أو أكثر من ثالث أكسيد التنغستن TUNGSTEN TRIOXIDE (WO3)، ثلاثي أكسيد المولبيديوم Molybdenum trioxide (MoO3)، أكسيد النيكل Nickel Oxide (NiO) وأكسيد الكوبالت الثنائي Cobalt(II) oxide (CoO). وفقاً لواحد أو أكثر من النماذج، قد يشتمل المحفز الموصوف حالياً على واحد أو أكثر من مقدار تخليقي من ثلاثي أكسيد المولبيديوم (MoO3) Molybdenum trioxide من 13% بالوزن إلى 18% بالوزن، مقدار تخليقي من ثالث أكسيد التنغستن TUNGSTEN TRIOXIDE (WO3) من 20% بالوزن إلى 25% بالوزن، أو مقدار تخليقي مجمع من أكسيد النيكل Nickel Oxide (NiO) وأكسيد الكوبالت الثنائي (CoO) Cobalt(II) oxide من 3% بالوزن إلى 8% بالوزن. عموماً، يتم تكوين مادة دعامة support material المحفز من مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الموضوعة على وفي الدعامة من الأكسيد المعدني metal oxide المسامية، ويتم وضع مادة المحفز المعدنية على الدعامة.

قد تكون للمحفزات المدعومة بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الموصوفة، مثل تلك المخلقة من خلال الطرق الموصوفة آنفاً في هذا الكشف، واحد أو اكثر من مساحة سطح أكبر، سعة مسام أكبر، أو مقاس مسام أكبر كما هو مقارن بمحفز مدعوم بزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite supported catalyst محضر تقليدياً. وفقاً لنموذج، قد يكون للمحفز المدعوم بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الحالي مساحة سطح لا تقل عن 180 متر مربع/جم (مثلاً، لا تقل عن 190 متر مربع/جم، لا تقل عن 200 متر مربع/جم، لا تقل عن

210 متر مربع/جم، أو حتى لا تقل عن 220 متر مربع/جم). وفقاً لنموذج آخر، قد يكون للمحفز المدعوم بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الموصوف حالياً سعة مسام لا تقل عن 0.45 مل/جم (مثلاً، لا تقل عن 0.5 مل/جم، أو حتى لا تقل عن 0.55 مل/جم). وفقاً لنموذج آخر، قد يكون للمحفز المدعوم بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الموصوف حالياً مقاس مسام لا يقل عن 9.5 نانومتر (مثلاً، لا يقل عن 9.7 نانومتر، لا يقل عن 9.9 نانومتر، أو حتى لا يقل عن 10.1 نانومتر). كما هو مستخدم في هذا الكشف، يُشير "مقاس المسام" إلى متوسط مقاس المسام، وتُشير "سعة المسام" إلى سعة المسام الكلية المقاسة.

وفقاً لنموذج آخر للكشف الحالي، قد تُستخدم المحفزات catalysts المدعومة بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites كمحفزات لتفاعلات التكسير الهيدروجيني hydrocracking، وكذلك لتفاعلات المعالجات الهيدروجينية. قد تُستخدم تفاعلات التكسير الهيدروجيني hydrocracking لتكسير تغذية هيدروكربونية أو جزء منها، وقد يتم إدخاله في المعالجات الهيدروجينية. يتضمن مثال من خامات التغذية التي قد يتم معالجتها بالمحفزات catalysts الموصوفة حالياً، وقود نفطي بالخلخلة، وقود نفطي منزوع الأسفلت، ونفط خفيف مدار. عادةً، قد تستخدم وحدات المعالجة الهيدروجينية تفاعلات معالجة هيدروجينية وتفاعل تكسير هيدروجيني طبقة سفلية. في تفاعلات المعالجة الهيدروجينية، قد تكون أغلب التفاعلات إزالة الكبريت desulfurization، النيتروجين والمعادن (يُشار إليها أحياناً بنزع الكبريت الهيدروجيني (HDS) hydrodesulfurization ، نزع النيتروجين الهيدروجيني (HDN) hydrodenitrogenation ، ونزع المعادن الهيدروجيني (HDM) hydrodemetallization ، على الترتيب). قد يكون للمحفزات الموصوفة واحد أو أكثر من الوظائف HDS، HDN، أو HDM، بالإضافة إلى وظيفة التكسير الهيدروجيني hydrocracking. في تفاعل التكسير الهيدروجيني hydrocracking، يتمثل أغلب التفاعل في تحويل الهيدروكربونات الكبيرة إلى هيدروكربونات صغيرة (أي، تكسير).قد تستخدم المعالجة الهيدروجينية لرفع رتبة الأجزاء البترولية، حيث يكون التكسير cracking والتحويل للهيدروكربونات للجزء البترولي أقل عموماً من 10% بالوزن. ينبغي فهم أن المحفزات catalysts المدعومة بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites الموصوفة حالياً قابلة للاستخدام كمحفزات لوظائف أخرى غير التكسير الهيدروجيني hydrocracking، ولا ينبغي

حصرها على استخدام محدد، مثل محفز التكسير الهيدروجيني hydrocracking في وحدة المعالجة الهيدروجينية كما هو موصوف.

أمثلة

سيتم أيضاً توضيح النماذج العديدة لطرق إنتاج المحفزات catalysts المدعومة بالزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites عن طريق الأمثلة التالية. الأمثلة هي أمثلة توضيحية في الطبيعة، ولا ينبغي فهمها على أنها مقصورة على موضوع البحث للكشف الحالي.

مثال 1 – تخليق المحفز المكشوف عنه حالياً

للقيام بتكوين مواد الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، تم استخدام سيليكا silica مدخنة (AEROSIL® 200، متاحة من Evonic Industries)، مسحوق ألومنيوم، وهيدروكسيد رابع إيثيل أمونيوم tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) (35% بالوزن محلول مائي، متاح من Aldrich) كمصدر للسيليكا silica، مصدر للألومنيوم، ومصدر عامل معايرة، على الترتيب.

كان للمواد الهلامية للمادة المنتجة نسبة تخليقية مولارية لأكسيد TEAOH 30: 50 ثنائي أكسيد السيليكون Silicon dioxide (SiO2): أكسيد الألومنيوم Aluminium oxide (Al2O3): 750 الماء WATER (H2O). تم إذابة الألومنيوم المعدني في جزء من TEAHO الذي يحتوي على محلول مائي لتكوين محلول رائق، وبعد ذلك إضافته إلى الملاط المصنوع من السيليكا silica المدخنة والجزء الآخر من هيدروكسيد رابع ميثيل أمونيوم tetramethylammonium hydroxide (TEAOH) الذي يحتوي على المحلول المائي. تم مزج الهلام المائع ألومينوسيليكات في دورق في درجة الحرارة المحيطة لمدة 4 ساعات، وبعد ذلك نقله إلى أوتوكلافة فولاذ لا يصدأ مبطنة بـ 125 ملليلتر (مل) بولي تيترافلورو إيثيلين polytetrafluoro ethylene (PTFE). تم تنفيذ البلورة في درجة حرارة 413 كلفن، إما في حالة ثابتة في فرن أو في الحالة الدورانية بمعدل 60 لفة/دقيقة في حمام زيت. تم إخماد الأوتوكلاف لإيقاف عملية البلورة بعد فترات زمنية مختلفة للبلورة.

تم خلط ألومينا alumina بمقاس مسام صغير (مقاس مسام 0.4-0.6 مل/جم) مع حمض حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3) مخفف وبعد ذلك تم إضافة ألومينا alumina بمقاس مسام كبير (مقاس مسام 0.8-1.2 مل/جم) إلى خليط الألومينا alumina بمقاس مسام صغير وحمض حمض النتريك NITRIC ACID (HNO3). بعد ذلك، تم إضافة ملاط الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites من الأوتوكلاف والتي احتوت على بلورات الزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolites، إلى خليط الألومينا alumina بمقاس مسام صغير وكبير. تم إزالة بعض الماء من الخليط عن طريق التسخين حتى تم تكوين التماسك للعجين. بعد ذلك تم بثق المادة شبه العجين ومعالجتها مائياً حرارياً تحت بخار متولد ذاتياً بضغط 0.1 ميجاباسكال عند 550 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. بعد ذلك تم تشريب مادة الدعامة المبثوقة والمعالجة مائياً حرارياً بمحلول مائي بمقدار مناسب من هكساهيدرات نيترات نيكل [Ni(NO3)2•6H2O] وميتاتنجستات أمونيوم [(NH4)6H2W12O40] لتكوين محفز يحتوي على 22-26% بالوزن من ثالث أكسيد التنغستن TUNGSTEN TRIOXIDE (WO3) و3-6% بالوزن من أكسيد النيكل Nickel Oxide (NiO). بعد ذلك تم تجفيف مادة الدعامة support material المشربة في درجة حرارة 383 كلفن طوال الليل، وبعد ذلك كلسنتها في 773 كلفن لمدة 4 ساعات.

مثال 2- تخليق محفز تقليدي

تم تحضير محفز زيوليت بمقاس نانوي تقليدي عن طريق العملية التالية. تم استخدام سيليكا silica مدخنة (AEROSIL® 200، متاح من Evonic Industries)، مسحوق الومنيوم، و هيدروكسيد رابع ميثيل أمونيوم tetramethylammonium hydroxide (TEAOH) (35 % بالوزن محلول مائي، متاح من Aldrich) كمصدر سيليكا silica، مصدر الومنيوم، وعامل معايرة، على التوالي. تحتوي المواد الهلامية للمادة المنتجة على تخليقات الأكسيد المولارية 30TEAOH:50SiO2:Al2O3:750H2O. تم إذابة الألومنيوم المعدني في الجزء من المحلول المائي المحتوي على TEAOH لتكوين محلول رائق، ثم يضاف إلى الملاط المحضر بواسطة سيليكا silica مدخنة والجزء الآخر من المحلول المائي المحتوي على هيدروكسيد رابع ميثيل أمونيوم tetramethylammonium hydroxide (TEAOH). تم تقليب المادة الهلامية من

مائع الومينوسيليكات في دورق في درجة الحرارة المحيطة لمدة 4 ساعات، ثم النقل إلى أوتوكلاف فولاذ مقاوم للصدأ مبطن بـ 125 مل PTFE. تم اجراء البلورة في 413 كلفن، إما في الحالة الثابتة في فرن أو في الحالة الدورانية (60 لفة في الدقيقة) في حمام زيت. تم إخماد الأوتوكلاف لوقف عملية البلورة بعد فترات زمنية مختلفة من البلورة. تم فصل المنتج النهائي من السائل باستخدام جهاز طرد مركزي 16,000 لفة في الدقيقة، غسله بواسطة ماء منزوع الأيونات عدة مرات حتى رقم هيدروجيني < 9.0، وتجفيفه عند 383 كلفن في فرن.

تم معالجة عينات مسحوق الزيوليت zeolite المجففة تحت ضغط "بخار ذاتي" 0.1 ميجا باسكال (MPa) في أوتوكلاف عند 823 كلفن لمدة ساعة. تم خلط زيوليت بيتا المعالجة هيدروحرارياً السابق مع ألومينا alumina كبير المسام (Sasol PURALOX® TH100/150، حجم مسام 0.96 مل/جم، مساحة سطح محددة 201.6 م2/جم)، ومادة رابطة binder (ألومينا alumina متحولة إلى سائل غرواني حمضياً جزئياً، Sasol، CATAPAL® B)، المعالجة بالبثق لتكوين ناتج بثق مشكل اسطوانياً، التجفيف عند 383 كلفن طوال الليل، ثم الكلسنة عند 823 كلفن لمدة 4 ساعات لتكوين دعامات. تم تحضير المحفزات WNi catalysts بواسطة التشريب المشترك للدعامات السابقة باستخدام طريقة تبليل أولي بمحلول مائي بكميات مناسبة من هكساهيدرات نيترات نيكل nickel nitrate hexahydrate (أي، Ni(NO3)26H2O) وميتاتنجستات الومنيوم ammonium metatungstate (أي، (NH4)6H2W12O40))، التجفيف عند 383 كلفن طوال الليل، والكلسنة عند 773 كلفن لمدة 4 ساعات.

مثال 3 – تحليل محفزات مثال 1 ومثال 2

تم قياس الخواص المختلفة لمحفز مثال 1 ومثال 2، بما فيها مساحة السطح، حجم المسام، ومقاس المسام، وعرضها في جدول 1.

جدول 1

المحفز	محفز نموذجي 1	محفز نموذجي 2 (تقليدي)
مساحة السطح، م2/جم	220	179

حجم المسام، مل/جم	0.56	0.42
مقاس المسام، نانومتر	10.2	9.4

بالإضافة إلى ذلك، تم اختبار المحفز الموصوف حالياً وفقاً لمثال 1 والمحفز التقليدي وفقاً لمثال 2 للنشاط التحفيزي. تم اجراء تقييم نشاط المحفز في في مفاعل أوتوكلاف مزود بخفاق سعة 1 لتر (L) (Autoclave Engineers Division من Snap-tite, Inc. مفاعل مزود بخفاق EZE-SEAL®). تم استخدام زيت خفيف الدورة Light cycle oil (LCO) كمتفاعل، وإدراج خواص LCO في جدول 2. ثم، تم تحميل 20 جرام (جم) من العامل الحفاز في سلة المحفز في المفاعل. تم تفريغ المفاعل بشكل متكرر وإعادة تعبئته بهيدروجين لاستبدال الهواء في الأوتوكلاف. بعد هذا، تم إضافة 5 مل من عامل معالجة بكبريتيد، داي ميثيل داي كبريتيد (DMDS) dimethly disulfide ، إلى المفاعل. أظهر الحساب النظري والنتائج التجريبية على انحلال DMDS أن 5 مل من DMDS كافية لمعالجة 20 جم من المحفز بكبريتيد. قبل تسخين المفاعل، تم ضغط المفاعل إلى 3.4 ميجاباسكال. تم معالجة المحفز بالكبريتيد في الموقع عند 593 كلفن لمدة ساعتين وعند 633 كلفن لمدة ساعتين أخريتين. بعد المعالجة بكبريتيد، تم شحن LCO إلى مفاعل الأوتوكلاف ذو الدفعات من خلال خزان شحن تغذية مركب أعلى المفاعل. تم ضغط المفاعل إلى 4.8 ميجاباسكال، وتم زيادة درجة الحرارة إلى 648 كلفن بمعدل 3 كلفن كل دقيقة (كلفن/دقيقة) في ظل تقليب 1000 دورة في الدقيقة. عندما وصلت درجة الحرارة إلى درجة الحرارة المحددة (648 كلفن)، تم ضبط ضغط الهيدروجين hydrogen إلى 6.8 ميجاباسكال وحفظها لمدة ساعتين مع التقليب. بعد التفاعل، تم جمع المنتج السائل وتحليله. تم تحليل النيتروجين، الكبريت، والمركبات العطرية aromatic compounds من حيث ASTM D4629، ASTM D4294، و ASTM D6591، على التوالي. تم قياس نطاقات غليان LCO والمنتجات السائلة بالتقطير المحاكي عن طريق الكروماتوجرافيا الغازية. تم تحديد النشاطات HDS، HDN، و HDA للمحفزات بواسطة المعادلة:

$$\text{النشاط} = (xF - xP)/xF \times 100\%$$

حيث xF و xP ترمز لمحتويات الكبريت، النيتروجين، والتشبع (من تحليل تركيبة الهيدروكربون) في التغذية والمنتج، على التوالي. نتائج اختبار النشاط التحفيزي لمحفزات مثال 1 ومثال 2 مبينة في جدول 3.

جدول 2

الكثافة (جم/مل عند 25 درجة مئوية)	0.9600
النيتروجين (أجزاء لكل مليون من حيث الوزن)	510
الكبريت (% بالوزن)	1.6
التركيبة الهيدروكربونية (% بالوزن)	
مواد تشبع	11.4
مركبات عطرية أحادية	20.0
مركبات عطرية ثنائية	48.3
مركبات أروماتية عديدة	20.3
التقطير (درجة مئوية)	
درجة الغليان الأولية (IBP)	141
10% بالوزن	220
20% بالوزن	242
30% بالوزن	261
40% بالوزن	282
50% بالوزن	290

60% بالوزن	308
70% بالوزن	325
80% بالوزن	345
90% بالوزن	369
درجة الغليان النهائية (FBP)	388

جدول 3

	المحفز التقليدي لمثال 2	محفز مثال 1
الكثافة (جم/مل عند 15.6 درجة مئوية)	0.9129	0.9087
النيتروجين الكلي (أجزاء لكل مليون بالوزن)	40.2	1.51
الكبريت الكلي (أجزاء لكل مليون بالوزن)	893.4	665.9
التوزيع الهيدروكربوني (% بالوزن)		
مواد التشبع	21.7	27.6
مركبات عطرية أحادية	46.5	46.3
مركبات عطرية ثنائية	25.6	20.2
مركبات عطرية عديدة	6.2	5.9
HDN (%)	92.1	99.7
HDS (%)	94.4	95.8

(%) HDA	11.6	18.3

وبالمقارنة بالمحفز التقليدي لمثال 2، احتوى محفز مثال 1 على نشاط HDN، HDS، وHDA زائد. تم خفض كل من محتوى المركبات العطرية aromatic compounds الثنائية والمركبات العطرية المتعددة polyaromatics بالمقارنة بالمحفز التقليدي.

ويلاحظ أن واحد أو أكثر من عناصر الحماية التالية يستخدم المصطلح "حيث" كعبارة انتقالية. ولأغراض تحديد التكنولوجيا الحالية، من الملاحظ أن هذا المصطلح يتم إدخاله في عناصر الحماية كعبارة انتقالية مفتوحة والتي يتم استخدامها لإدخال سرد لمجموعات خصائص البنية ويجب تفسيره بطريقة مماثلة لمصطلح الديباجة المفتوح المستخدم على نحو أكثر شيوعاً "المشتمل على".

ينبغي فهم أن أي اثنين من القيم الكمية المحددة لخاصية معينة قد تشكل مدى من تلك الخاصية، ويمكن توقع في هذا الكشف جميع التوليفات من النطاقات المتكونة من جميع القيم الكمية المنصوص عليها لخاصية محددة. على نحو إضافي، ينبغي فهم أن درجات حرارة التسخين المحددة والأزمنة المحددة المشمولة في إنتاج المحفزات catalysts المكشوف عنها قد تتغير على أساس المكونات المحددة للمحفزات، ولا ينبغي قصرها على الطرق المكشوف عنها لإنتاج المحفزات catalysts الموصوفة حالياً.

لقد تم وصف موضوع البحث للكشف الحالي بالتفصيل وبالإشارة إلى نماذج محددة، ومن الملاحظ أن التفاصيل المختلفة الموصوفة في هذا الكشف لا ينبغي أخذها على أنها تقتضي أن هذه التفاصيل تتعلق بالعناصر التي تمثل مكونات أساسية للنماذج المختلفة الموصوفة في هذا الكشف، حتى في الحالات التي يتم فيها توضيح عنصر محدد في كلٍ من الرسومات التي تصاحب الوصف الحالي. بالأحرى، لا ينبغي أخذ عناصر الحماية المرفقة به كتمثيل وحيد لاتساع الكشف الحالي والنطاق المقابل للنماذج المختلفة الموصوفة في هذا الكشف. أيضاً، سيكون جلياً أنه من الممكن إجراء تعديلات وتغييرات بدون الخروج عن نطاق عناصر الحماية المرفقة.

عناصر الحماية

1- محفز تكسير هيدروجيني مدعوم بالزيوليت zeolite supported hydrocracking catalyst، يشتمل على:

من 20% بالوزن إلى 75% بالوزن من ألومينا مسامية porous alumina؛

من 20% بالوزن إلى 30% بالوزن من مادة محفز فلزي metal catalyst material تشتمل على ثالث أكسيد التنغستن Tungsten trioxide (WO_3)؛ و

من 5% بالوزن إلى 50% بالوزن من زيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite؛

حيث:

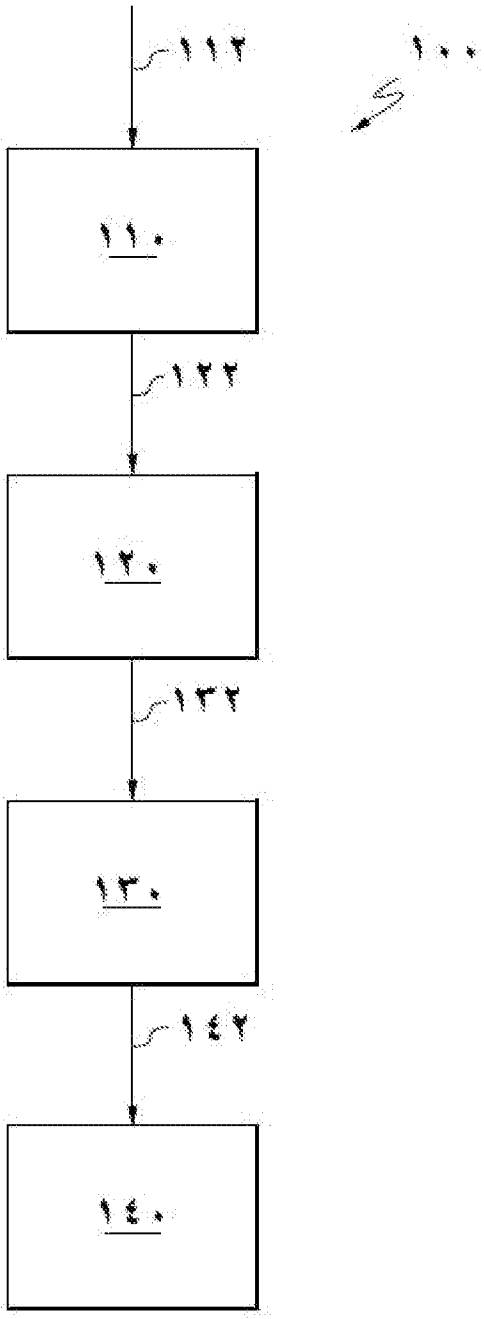
يكون للزيوليت بمقاس نانوي nano-sized zeolite متوسط مقاس من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر؛

يكون للمحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst مساحة سطح تتجاوز 180 متر مربع/جرام.

2- محفز التكسير الهيدروجيني المدعوم بالزيوليت zeolite supported hydrocracking catalyst وفقا لعنصر الحماية 1، حيث يكون للمحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst حجم مسامي pore volume يتجاوز 0,45 ملي لتر/جرام.

3- محفز التكسير الهيدروجيني المدعوم بالزيوليت zeolite supported hydrocracking catalyst وفقا لعنصر الحماية 1، حيث للمحفز المدعوم بالزيوليت zeolite supported catalyst حجم مسام pore size يتجاوز 9,5 نانومتر.

4- محفز التكسير الهيدروجيني المدعوم بالزيوليت zeolite supported hydrocracking catalyst وفقا لعنصر الحماية 1، حيث تشتمل مادة المحفز الفلزي metal catalyst material كذلك على واحد أو أكثر من ثلاثي أكسيد المولبيديوم Molybdenum trioxide (MoO_3)، أكسيد النيكل Nickel Oxide (NiO) ، و أكسيد الكوبالت الثنائي Cobalt(II) oxide (CoO).



شكل ١

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشـرط تسـديد المقابل المالي السـنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سـقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية.

صادرة عن

الهيئة السعودية للملكية الفكرية

ص ب ٦٥٣١ ، الرياض ١٣٣٢١ ، المملكة العربية السعودية

SAIP@SAIP.GOV.SA