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 9015

بتاريخ : 1443/05/03 هـ
الموافق : 2021/12/07 م

عن الإختراع المسمى :

محفز مولد للحرارة لتكسير الهيدروكربونات

Heat Generating Catalyst for Hydrocarbons Cracking

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 9015 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1443/05/03 هـ
الموافق: 2021/12/07 م

[21] رقم الطلب: 518400412
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1440/03/03 هـ
الموافق: 2018/11/11 م
[30] بيانات الأسبقية:
US 62/335.213 2016/05/12 م
[72] اسم المخترع: علا اس علي، حسين اليامي، مارك بي كامينسكي، سهيل كيه شيخ، وي زو
[73] مالك البراءة: شركه الزيت العربية السعودية
عنوانه: 1 ايسترين افنيو الظهران 31311، المملكة العربية السعودية
جنسيته: سعودية
[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

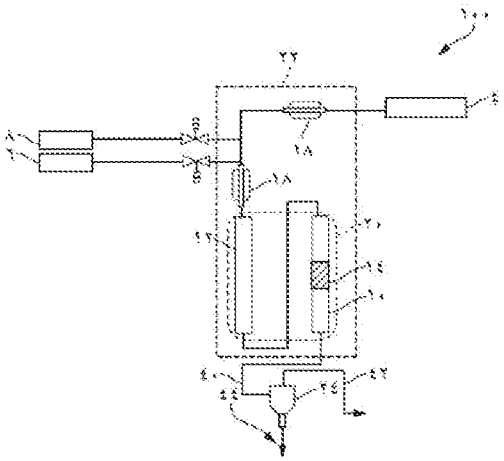
[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2017/031265
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2017/05/05 م
[87] رقم النشر الدولي: WO 2017/196660 A1
تاريخ النشر الدولي: 2017/11/16 م
[51] التصنيف الدولي(IPC®):
B01J 029/003, C10G 011/005
[56] المراجع:
US 2003181325, US 2004152585
US 2004152586

الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

[54] اسم الاختراع: محفز مولد للحرارة لتكسير الهيدروكربونات
Heat Generating Catalyst for Hydrocarbons Cracking

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لعمل محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير الهيدروكربونات hydrocarbon cracking. تتضمن الطريقة توفير زيوليت zeolite واحد على الأقل بإطار عمل موردينايت معكوس (MFI) mordenite framework-inverted بنسبة مولارية لـ السيليكون Silicon (Si) / الألومنيوم Aluminum (AL) تساوي 15 أو أكثر وتوفر مادة منتجة لأكسيد فلزي metal oxide precursor واحد على الأقل. أيضًا يتم تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في بنية دقيقة من محفز الزيوليت MFI. تشتمل الطريقة بالإضافة إلى ذلك على كلسنة calcining المادة المولدة للحرارة بالمادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل المشتتة في البنية الدقيقة microstructure لمحفز الزيوليت MFI لتكوين أكسيد فلزي metal oxide واحد على الأقل في الموقع. يشتمل المحفز المولد للحرارة على زيوليت MFI واحد على الأقل وأكسيد فلزي واحد على الأقل بنسبة تتراوح بين 50: 50 و95: 5. بالإضافة إلى ذلك، يتم تقديم طريقة مصاحبة خاصة باستخدام المحفز المولد للحرارة في عملية تكسير هيدروكربونات. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (9)، عدد الأشكال (6)



محفز مولد للحرارة لتكسير الهيدروكربونات

Heat Generating Catalyst for Hydrocarbons Cracking

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لعمل محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير الهيدروكربونات hydrocarbon cracking. تتضمن التقنيات التجارية الحالية لإنتاج الأوليفينات الخفيفة light olefins ، مثل الإيثيلين ethylene والبروبيلين propylene ، تكسير حراري cracking أو تكسير بخاري steam cracking وكذلك تكسير تحفيزي catalytic cracking. التكسير البخاري هو عملية غير تحفيزية تعمل عند درجات حرارة تفاعل مرتفعة تبلغ 850 درجة مئوية تقريباً وتتطلب تخفيف البخار للتحكم في الانتقائية والحفاظ على عمر دوري مقبول. وهي إلى حد بعيد العملية الأكثر استهلاكاً للطاقة في الصناعة الكيميائية. وقد وُجد أن قسم الانحلال الحراري pyrolysis section في وحدة تكسير بخار النافثا naphtha steam cracker وحدها يستهلك حوالي 65٪ من إجمالي طاقة العملية ويمثل حوالي 75٪ من إجمالي فقد الطاقة. علاوة على ذلك، فإن العملية حساسة للغاية لتلبية المتغيرات وتثير العديد من المشاكل البيئية. وهي ليست مناسبة لتلبية الطلب المتزايد المرتقب من البروبيلين حيث أنها تنتج الإيثيلين كمنتج أساسي، كما أنها لا تسمح إلا بقدر ضئيل جداً من التحكم في نسبة البروبيلين propylene إلى الإيثيلين ethylene (E/P). وعلى العكس من ذلك، فإن التكسير التحفيزي catalytic cracking، وخاصة أن التكسير التحفيزي المميع fluidized catalytic cracking (FCC) مع المحفزات الحمضية الصلبة solid acid catalysts ينتج منتجات ذات نسب E/P أعلى نسبياً ويعمل عند درجات حرارة أقل 500-650 درجة مئوية . في عملية الـ FCC، يتم تعليق المحفز في تدفق تغذية هيدروكربونات feed hydrocarbons صاعد في طبقة مميعة. يتم رش تغذية الهيدروكربون المسخنة مسبقاً في قاعدة المخروط الناقص/الصاعدة عن طريق فوهات تغذية حيث تُلامس المحفزات المميعة الساخنة عند 500-650 درجة مئوية. تُبخر المحفزات الساخنة التغذية وتُحفز تفاعلات التكسير لتحليل الجزيئات عالية الوزن الجزيئي إلى مكونات أخف بما في ذلك الغاز النفطي المسال liquid petroleum gas (LPG)، الجازولين gasoline ، والديزل diesel. ثم يتدفق المحفز "المستهلك" لداخل

مولد بطبقة مميعة حيث يُستخدم الهواء وفي بعض الحالات مضافاً إليه أكسجين oxygen لحرق الكوك لاستعادة فعالية المحفز ولتوفير الحرارة اللازمة أيضاً لدورة التفاعل التالية. ثم يتدفق المحفز "المجدد" إلى قاعدة الأنبوب الصاعد، مما يكرر الدورة.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2004152585 بتركيبة محفز جديدة واستخدامها في عملية تكسير هيدروكربونات جديدة. يعد المحفز مفيدا على نحو خاص في تقليل تركيز الهيدروجين hydrogen في منتجات التكسير.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2004152586 بتركيبة محفز جديدة واستخدامها في عملية تكسير هيدروكربونات hydrocarbon cracking جديدة. يعد المحفز مفيدا على نحو خاص في تقليل تركيز الهيدروجين في منتجات التكسير وفي تقليل انبعاث أكاسيد النيتروجين nitrogen oxides خلال تجديد المحفز.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2003181325 بتركيبة محفز جديدة واستخدامها في تكسير الهيدروكربونات. يكون المحفز مفيدا على نحو خاص في إنتاج الأولفينات الخفيفة light olefins، وبشكل مفضل انتاجها من البارافينات paraffins. حيث يستخدم في تحويل البارافينات إلى أولفينات خفيفة، يكون المحفز قادرا على تحويل البارافين بنسبة عالية، وإنتاج الأولفين بنسبة عالية، وإنتاج منخفض من المركبات العطرية aromatic yield.

استثمرت صناعة تكسير الهيدروكربون hydrocarbon cracking جهوداً كبيرة لتحقيق أقصى قدر من كفاءة استخدام الطاقة لعمليات تحويل الهيدروكربون الماصة للحرارة، وخاصة التكسير، دون المساس بالنواتج والتحويل. على سبيل المثال، الـ التكسير التحفيزي المميع (FCC) fluidized catalytic cracking هو محايد حرارياً thermo-neutral بشكل مثالي حيث يدعم احتراق الكوك coke combustion في المجدِّد تفاعل التكسير الماص للحرارة. في الواقع، ومع ذلك، فإن هذه الحرارة الناتجة عن احتراق الكوك غالباً ما تكون غير كافية، وخاصةً للتغذيات الأخف بنسب هيدروجين hydrogen /كربون carbon (C/H) عالية. وقد استخدمت عدة تقنيات في السابق للتغلب على أوجه القصور في الطاقة مثل حقن الهواء الزائد injecting excess air لتعزيز الاحتراق الكامل promote complete combustion. ومع ذلك، فإن حقن الهواء الزائد يزيد

بشكل كبير من التفاعلات الجانبية وكذلك تكاليف التشغيل ورأس المال. بدلا من ذلك، تمت محاولات لحقن مقدار محسوب من الوقود الثقيل العطري، والمعروف باسم زيت المِشْعل، إلى قسم المجدِّد لتوفير طاقة حرارية إضافية. هذه الطريقة، مع فعاليتها، عادةً ما تؤدي إلى تكوين منتجات متكسرة غير مؤكسدة non-oxidized. قد تتسبب منتجات التكسير غير المؤكسدة في تكوين بقع ساخنة في طبقة المحفز ، والتي يمكن أن تسبب، في وجود البخار ، في تعطيل وإلحاق أضرار دائمة موضعية بطبقة المحفز catalyst bed.

الوصف العام للاختراع

على ضوء الخلفية المقدمة، يوجد احتياج متواصل لتطوير طرق فعالة واقتصادية لتكسير النفط الخام لإنتاج أساسيات البناء البتروكيميائي petrochemical building blocks عالية الطلب بما في ذلك الإيثيلين ethylene ، البروبين propylene ، مركبات البيوتين butenes ، البنزين benzene ، التولوين toluene والزايلين xylene وغيرها من الهيدروكربونات مثل الجازولين gasoline ، وقود نفطي جوي (ago) atmospheric gas oil، وقود نفطي بالخلخلة (vgo) vacuum gas oil.

تتعلق نماذج الكشف الحالي إلى طرق صنع واستخدام محفز مولد للحرارة heat generating catalyst في عملية تكسير هيدروكربون hydrocarbon cracking لدعم متطلبات الطاقة لتكسير الهيدروكربون الماص للحرارة. تتحلى طرق الكشف الحالي بقابلية التطبيق الصناعي، وخصوصاً في صناعات النفط والغاز بسبب تكاليف الطاقة العالية المطلوبة تقليدياً لتكسير الهيدروكربون. بدون التقيد بنظرية، يتمت إضافة محفزات مولدة للحرارة للكشف الحالي للمساعدة في أن تصبح عملية تكسير الهيدروكربون محايدة الطاقة أو تقترب من حيادية الطاقة، بذلك تقل تكاليف الطاقة الشاملة المرتبطة بتكسير الهيدروكربون.

وفقاً لأحد النماذج، يتم توفير طريقة صنع محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير الهيدروكربونات. تتضمن الطريقة محفز زيوليت zeolite catalyst بإطار عمل موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI) واحد على الأقل بنسبة مولارية لـ السيليكون Silicon (Si) / الألومنيوم Aluminium (AL) تساوي 15 أو أكثر وتوفير مادة منتجة لأكسيد فلزي metal

oxide واحد على الأقل. أيضاً تتضمن الطريقة تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في بنية دقيقة من محفز الزيوليت MFI. بالإضافة إلى ذلك تتضمن الطريقة تحميص المحفز الزيوليت MFI المشرب بالمادة المنتجة للأكسيد الفلزي لتكوين محفز مولد للحرارة. تقع نسبة محفز الزيوليت MFI إلى الأكسيد الفلزي المحفز في المدى من 50: 50 إلى 95: 5. يمكن أيضاً تعديل المحفز بمواد رابطة binders ، مواد طينية clays ، مواد مُشتِتة dispersants وغيرها من المواد المضافة.

وفقاً لنموذج آخر، يتم توفير محفز مولد للحرارة في عملية تكسير هيدروكربونات hydrocarbon cracking. تتضمن الطريقة توفير مفاعل بطبقة محفز يتضمن طبقة محفز للمحفز المولد للحرارة موضوعة في المفاعل بطبقة المحفز. يتم تكوين المادة المولدة للحرارة من عامل حفاز زيوليت واحد على الأقل بإطار عمل موردينايت معكوس (MFI) بنسبة مولارية AL/Si تساوي 15 أو أكثر وأكسيد فلزي واحد على الأقل مشتت في بنية دقيقة لمحفز الزيوليت MFI. تتضمن الطريقة أيضاً إدخال تغذية هيدروكربون إلى المفاعل بطبقة المحفز وتكسير تغذية الهيدروكربون لإنتاج منتج تكسير. وفقاً لنموذج واحد على الأقل يتضمن منتج التكسير هيدروكربونات C1- hydrocarbon cracking C4.

سيتم استعراض سمات ومميزات إضافية للنماذج الموصوفة في الوصف التفصيلي التالي، وسيكون واضحاً بكل يسر في جزء لهؤلاء الخبراء في المجال ذي الصلة من الوصف أو سيتم تحقيقه بمزاولة النماذج الموصوفة، بما في ذلك الوصف التفصيلي التالي، عناصر الحماية، وكذلك الرسومات الملحقة.

ينبغي فهم أن الوصف العام السابق والوصف التفصيلي التالي يهدف إلى فهم طبيعة وميزة موضوع البحث المطالب بحمايته. يتم تضمين الرسومات المصاحبة لتوفير فهم أبعد للنماذج المتعددة، والداخلة في وتُشكل جزء من هذا الوصف الشامل. توضح الرسومات النماذج الموصوفة المتعددة، وتعمل بالإشتراك مع الوصف على شرح المبادئ والعمليات لموضوع البحث المطالب بحمايته.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

شكل 1 يمثل توضيح تخطيطي لنظام مفاعل معملي lab-scale reactor system للتشغيل وفقاً لواحد أو أكثر من نماذج الكشف الحالي.

شكل 2 يمثل صورة ميكروسكوبية إلكترونية electron microscopy image بمسح إلكتروني مبعثر خلفي back-scattered electron scanning لمحفز CuO/H-ZSM-5 وفقاً لواحد أو أكثر من نماذج الكشف الحالي.

شكل 3 يمثل اختبار اختزال مبرمج لدرجة الحرارة لـ أكسيد النحاس الثنائي (CuO) Copper(II) oxide 20% مدعم على ألومنيا Alumina.

شكل 4 يمثل نمط درجة حرارة طبقة محفز لـ CuO/H-ZSM-5 والـ H-ZSM-5 المعدل عند سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 3.5ساعة -1 ودرجة حرارة أولية 550 درجة مئوية.

شكل 5 يمثل نمط درجة حرارة طبقة محفز لـ CuO/H-ZSM-5 والـ H-ZSM-5 المعدل عند سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 8.4ساعة -1 ودرجة حرارة أولية 550 درجة مئوية.

شكل 6 يمثل نمط درجة حرارة طبقة محفز لـ CuO/H-ZSM-5 عند سرعة فراغية بالوزن في الساعة weight hourly space velocity قدرها 8.4ساعة -1 ودرجة حرارة أولية 550 درجة مئوية ولـ CuO/H-ZSM-5 عند سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 8.4ساعة -1 ودرجة حرارة أولية 588 درجة مئوية.

الوصف التفصيلي:

سيتم الآن بالتفصيل الإشارة إلى نماذج طريقة صنع محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير هيدروكربون hydrocarbon cracking وتكسير محسن لتغذية هيدروكربون hydrocarbon feed باستخدام المحفزات المولدة للحرارة للكشف الحالي. كما هو مذكور آنفاً، فإن عملية تكسير الهيدروكربون هي عملية ماصة للحرارة. عند طريق جمع محفز تكسير مع أكسيد فلزي مولد للحرارة، يمكن أن تصبح عملية تكسير الهيدروكربون الماصة للحرارة تقليدياً محايدة حرارياً أو

تقترب من التحايد. بصفة خاصة، تولد الأكاسيد الفلزية المشتتة في جميع أنحاء محفز التكسير حرارة في شكل حرارة مطلقة من خلال تفاعل اختزالي في مفاعل عند تضمينه في عمليات تكسير الهيدروكربون للكشف الحالي. قد توفر هذه الحرارة المطلقة حرارة إضافية مطلوبة لعملية تكسير الهيدروكربون الماصة للحرارة. على نحو إضافي، يولد تفاعل الأكسدة في مجدِّد عندما يتم تعريض المحفز المختزَل إلى ظروف مؤكسدة، حرارة إضافية. تزيد الحرارة المتولدة في المجدِّد من تفاعل الأكسد، درجة حرارة المحفز المولد للحرارة والذي يزيد بدوره من تحويل تغذية الهيدروكربون عند إعادة تدوير المحفز المولد للحرارة رجوعاً إلى المفاعل.

يتم توفير طريقة لصنع محفز مولد للحرارة لتكسير هيدروكربون hydrocarbon cracking. يتم جمع محفز التكسير ومادة منتجة لأكسيد فلزي واحد على الأقل معاً. على الأخص، يتم تشتيت المادة المنتجة لأكسيد فلزي واحد على الأقل في بنية دقيقة لمحفز التكسير. بالمادة المنتجة لأكسيد فلزي واحد على الأقل مع البنية الدقيقة لمحفز التكسير، يتم تحميص المحفز المولد للحرارة لتحويل المادة المنتجة لأكسيد فلزي واحد على الأقل إلى أكسيد فلزي واحد على الأقل.

في نموذج واحد على الأقل، تتراوح نسبة العامل الحفاز الزيوليت zeolite catalyst موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI) إلى الأكسيد الفلزي metal oxide في المحفز المولد للحرارة بين 50: 50 و5: 95 على أساس وزني. توجد مبادلة بين النسب المئوية للمحفز والأكسيد الفلزي. على وجه الخصوص، توفر الزيادة في نسبة الوزن المئوية للأكسيد الفلزي أكسيد فلزي مولد لحرارة إضافية أثناء التفاعل الاختزالي الذي يتيح توليد حرارة مقوي أسخن أو أطول. ومع ذلك، فقد تتسبب الزيادة في النسبة المئوية للأكسيد الفلزي في فعالية منخفضة للمحفز الزيوليت MFI. في نماذج أخرى متعددة تقع نسبة محفز الزيوليت MFI إلى الأكسيد الفلزي في المحفز المولد للحرارة بين 30: 70 و15: 85 على أساس وزني، بين 30: 70 و20: 80 على أساس وزني. وبين 25: 75 و15: 85 على أساس وزني. في نموذج واحد على الأقل، تقع نسبة محفز الزيوليت MFI إلى الأكسيد الفلزي في المحفز المولد للحرارة بين 21: 79 و19: 81 على أساس وزني weight basis. بدون الرغبة في التقيد بنظرية، فمن المعتقد أنه قد يُعدِّل الأكسيد الفلزي metal oxide مواضع الحمض acid sites على الزيوليت MFI بحيث يمكن التأثير على فعالية التكسير بالإضافة إلى توليد الحرارة. قد يعمل التعديل لمواضع الحمض على الزيادة أو الخفض، في النهاية،

لفعالية المحفز لمحفز الزيوليت MFI وضبط انتقائية الأصناف الناتجة على تيار المنتج. يعتمد التعديل لمواضع الحمض على الأكسيد الفلزي، الزيوليت MFI، وكميات كلٍ منها المستخدمة في المحفز المولد للحرارة.

يمكن تصور مكونات متعددة لمحفز التكسير. في واحد أو أكثر من النماذج، قد يتضمن محفز التكسير زيوليت ألومينوسيليكات aluminosilicate zeolite، سيليكات silicate (على سبيل المثال، سيليكاليت silicalite)، أو تيتانوسيليكات titanosilicate. في نماذج أخرى، محفز التكسير بحمض صلب solid acid هو زيوليت ألومينوسيليكات له بنية بإطار عمل موردينايت معكوس Mordenite Framework Inverted (MFI). على سبيل المثال لا الحصر، قد يكون محفز الزيوليت MFI هو محفز ZSM-5. في نموذج آخر، قد يكون المحفز ZSM-5 محفز H-ZAM-5 حيث يتم شغل جزء على الأقل من مواضع التبادل الأيوني للمحفز catalyst ion exchange ZSM-5 sites بأيونات +H. علاوة على ذلك، قد يكون محفز الزيوليت MFI، على سبيل المثال، محفز زيوليت MFI له نسبة مولارية Al/Si لا تقل عن 15. في نماذج أخرى، قد يكون المحفز الزيوليت له نسبة مولارية Al/Si لا تقل عن 20، أو لا تقل عن 35، أو لا تقل عن 45. على نحو إضافي، قد يكون محفز الزيوليت MFI له متوسط مقاس جسيم قد يتغير بالاعتماد على التطبيق للاستخدام. على سبيل المثال، قد يكون محفز الزيوليت MFI له متوسط مقاس جسيم من 50 إلى 120 ميكرومتر عند استخدامه في تطبيق محفَّز مائع أو 16/1 بوصة إلى 0.25 بوصة عند استخدامه في تطبيق طبقة ثابتة.

علاوة على ذلك، يتم تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي metal oxide precursor is dispersed في البنية الدقيقة microstructure لمحفز التكسير وكلسنتها calcined في موضعها لتحويل المادة المنتجة للأكسيد الفلزي إلى أكسيد فلزي. يوفر تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في البنية الدقيقة لمحفز التكسير، أكسيد فلزي على مقربة من مواضع التكسير الماص للحرارة لمحفز التكسير، مما يؤدي إلى صنع جانب مولد للحرارة من المحفز المولد للحرارة بمزيد من الفعالية. يتم مغايرة تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في البنية الدقيقة لمحفز التكسير بخليط مادي من محفز تكسير وأكسيد فلزي فحسب. يقوم الخليط المادي بتزويد الأكسيد الفلزي فقط إلى مواضع التكسير الماصة للحرارة لمحفز التكسير بالقرب من سطح الجسيمات

لمحفز التكسير وليس بالقرب من مواضع تكسير إضافية ماصة للحرارة في البنية الدقيقة لمحفز التكسير. يساعد تشتيت المواد المنتجة للأكاسيد الفلزية في جميع أنحاء البنية الدقيقة لمحفز التكسير في تجنب تدرجات درجة الحرارة في طبقة المحفز والبقاع الساخنة في طبقة المحفز والتي قد تنتج من خلط محفز تكسير وأكاسيد فلزية فقط بشكل مادي. سيكون موضع تقدير أن المحفز المولد للحرارة قد يتم تزويده إلى نظام تكسير هيدروكربون hydrocarbon cracking مع المادة المنتجة للأكسيد الفلزي في شكل مختزَل والتي يتم أكسدتها بالتالي إلى أكسيد فلزي عن طريق مسار من خلال مجدِّد أثناء تشغيل نظام تكسير الهيدروكربون.

في نماذج عديدة، يتم تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في البنية الدقيقة لمحفز التكسير عن طريق واحد على الأقل من تشريب رطب wet impregnation ، تشريب جاف dry impregnation ، تشريب رطوبة أولي incipient wetness impregnation ، ترسب precipitation ، تبادل أيوني ion exchange ، ترسيب بالتحلل الكهربائي electrolysis deposition ، ترسيب بتكوين راسب deposition–precipitation ، ترسيب بخاري كيميائي chemical vapor deposition ، وانحلال حراري بوابل لهبي flame spray pyrolysis. تتيح كل طريقة تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي في جميع أنحاء البنية الدقيقة لمحفز التكسير والذي يعد مستحيلاً بالخلط المادي فحسب. في نماذج عديدة يتم تشتيت الأكسيد الفلزي في جميع أنحاء البنية الدقيقة لمحفز التكسير. في واحد أو أكثر من النماذج، يشتمل تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي في البنية الدقيقة لمحفز التكسير على خطوة إذابة المادة المنتجة للأكسيد الفلزي في مذيب عضوي organic solvent ، على سبيل المثال، ميثانول methanol ، إيثانول ethanol ، آسيتون acetone أو ماء water ، وإضافته، بطريقة التنقيط إلى محفز التكسير أثناء مزج المحفز المولد للحرارة الناتج. في نماذج أخرى، تتضمن الطريقة على نحو إضافي تجفيف محفز التكسير مع المادة المنتجة للأكسيد الفلزي المشتتة في البنية الدقيقة لمحفز التكسير. يشتمل إجراء التجفيف على التجفيف عند 90 درجة مئوية إلى 120 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة على الأقل. نماذج أخرى، تتضمن التجفيف عند 90 درجة مئوية إلى 120 درجة مئوية لمدة 3 ساعات على الأقل، التجفيف عند 95 درجة مئوية إلى 115 درجة مئوية لمدة 3 ساعات على الأقل، والتجفيف عند 98 درجة مئوية إلى 112 درجة مئوية لمدة 3 ساعات على الأقل.

وكما هو مبين سابقاً، يتم تحميص محفز التكسير مع المادة المنتجة للأكسيد الفلزي المشتتة في البنية الدقيقة لمحفز التكسير، لتوليد أكاسيد فلزية في الموقع. في واحد أو أكثر من النماذج، يتم تحقيق تحميص المحفز المولد للحرارة الذي يشتمل على محفز التكسير والمادة المنتجة للأكسيد الفلزي المشتتة في جميع أنحاء البنية الدقيقة لمحفز التكسير، في الهواء عند 400 درجة مئوية إلى 800 درجة مئوية. يتم مد فترة إجراء التحميص لمدة زمنية كافية لتحويل المادة المنتجة للأكسيد الفلزي إلى أكسيد فلزي في موضعها، عادةً لمدة 3 ساعات أو أكثر. تتضمن نماذج أخرى تحميص عند 700 درجة مئوية إلى 800 درجة مئوية لمدة 3 ساعات، تحميص عند 550 درجة مئوية إلى 650 درجة مئوية لمدة 4 ساعات، وتجفيف عند 600 درجة مئوية إلى 700 درجة مئوية لمدة 3 ساعات.

يوفر تحويل المادة المنتجة للأكسيد الفلزي إلى أكسيد فلزي مواضع مشتتة في جميع أنحاء البنية الدقيقة لمحفز التكسير لتوليد الحرارة كنتيجة لتفاعل اختزالي للأكسيد الفلزي. في نموذج محدد واحد على الأقل، الأكسيد الفلزي المتولد هو أكسيد نحاس copper oxide . في نماذج عديدة، الأكسيد الفلزي هو واحد على الأقل من أكاسيد الحديد oxide of iron، النحاس copper، الزنك zinc ، الكروم chromium ، الموليبدينيوم molybdenum ، الفاناديوم vanadium ، السيريوم cerium ، المنجنيز manganese ، البزموت bismuth ، الفضة silver ، الكوبالت cobalt ، الفاناديوم vanadium ، الزيركونيوم zirconium ، التنجستين tungsten ، الماغنسيوم magnesium ، وتوليفات منها.

في نموذج واحد على الأقل، المادة المنتجة للأكسيد الفلزي هي هيدرات لملح فلزي hydrate of a metal salt من حمض نيتريك nitric acid. تتضمن أمثلة غير حصرية، تراي هيدرات نترات نحاس copper nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) ، هكسا هيدرات نترات كوبالت ثنائي cobalt(II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، ونونا هيدرات نترات كروم ثلاثي chromium (III) nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

يتم كيميائياً ترابط الأكسيد الفلزي الواحد على الأقل المشتت في البنية الدقيقة لمحفز التكسير، بالبنية الدقيقة. يعمل التشريب أو غيرها من تقنيات التشتيت على دفع المادة المنتجة للأكسيد الفلزي بداخل البنية الدقيقة لمحفز التكسير، وبشكل عكسي، يعمل الخلط المادي لمحفز التكسير وجسيمات الأكسيد الفلزي فقط على بقائهما منفصلين تماماً. أيضاً، قد يعمل التشريب على ترابط الأكاسيد الفلزية كيميائياً

بالمجموعات الوظيفية في سطح المحفز وبداخل المسام. يعمل التشتيت في البنية الدقيقة لمحفز التكسير أيضاً على وضع الأكاسيد بالقرب من المواضع النشطة في المحفز، على نحو عكسي، يعمل الخلط المادي للأكاسيد الفلزية والمواضع النشطة في المحفز على بقائها منفصلة.

في واحد أو أكثر من النماذج، يشتمل المحفز المولد للحرارة أيضاً على معزز. تتضمن أمثلة ليست على سبيل الحصر للمعززات فلز قلوي alkali metal ، فلز أرضي قلوي alkaline earth metal ، فلز أرضي نادر rare earth metal ، فلز انتقالي transition metal ، فوسفور phosphorous ، وتوليفات منها.

قد يُستخدم المحفز المولد للحرارة heat generating catalyst المخلق لتكسير الهيدروكربون في نظام تكسير هيدروكربون hydrocarbon cracking في عملية تكسير تأكسدي لهيدروكربون hydrocarbon oxidative cracking process. نظام تكسير الهيدروكربون بشكل 1 هو إعداد معملي متوفر للمناقشة الحالية والآتية؛ مع ذلك، ينبغي فهم أن الأنظمة والطرق الحالية تشمل تكوينات تتضمن مخططات عملية على نطاق واسع وصناعية.

بالإشارة إلى النموذج بشكل 1، مبين نظام تكسير هيدروكربون على نطاق معملي 100 مع مفاعل بطبقة محفز واحد على الأقل 10 لتكسير تغذية هيدروكربون 4. بالتحديد، يقوم نظام تكسير الهيدروكربون 100 بتكسير الهيدروكربون التحفيزي لتغذية هيدروكربون 4 مع المحفز المولد للحرارة الذي تم مناقشته آنفاً والذي يُشكل طبقة المحفز في المفاعل بطبقة المحفز.

قد تُشير تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feed 4 إلى مصدر هيدروكربون مشتق من النفط، سائل فحمي coal liquid ، أو مواد بيولوجية biomaterials. يتضمن مثال لمصادر الهيدروكربون نفط خام كامل whole range crude oil ، نفط خام مقطر distilled crude oil ، نفط مخلفات residue oil ، نفط خام عالي الدرجة topped crude oil ، غاز نفطي مسال (LPG) liquefied petroleum gas، نافثا naphtha ، زيت الغاز gas oil ، تيارات منتجات من مصافي النفط، تيارات منتجات من عمليات تكسير بخاري، فحم مسال liquefied coals، منتجات سائلة مستخرجة من النفط liquid products recovered from oil أو رمال القطران tar sands ، بيتومين bitumen ، الصخر النفطي oil shale ، هيدروكربونات كتلة بيولوجية biomass

hydrocarbons ، وما شابه ذلك. في أمثلة معينة، سيتم وصفها في الفقرات التالية، قد تتضمن تغذية الهيدروكربون 4 n- هكسان n-hexane ، نافثا naphtha ، مركبات بيوتين مختلطة mixed butenes ، وإيثيلين ethylene. قد تكون الهيدروكربونات C4-C5، C9 و C9+ متضمنة لإعادة تكسير وتوليد مكونات قيمة مضافة عندما يرتفع الطلب على تلك المكونات. يمثل الـ n-هكسان أحد الأمثلة فقط لهيدروكربون بسلسلة طويلة، يتم تحديده حالياً بسلاسل كربونية للهيدروكربون hydrocarbon carbon chains تحتوي على ست ذرات كربون على الأقل.

بالإشارة مرة أخرى إلى شكل 1، قد يشتمل نظام تكسير الهيدروكربون 100 على نظام مفاعل يحتوي على مفاعل بطبقة محفز واحد على الأقل 10، واختيارياً، مفاعلات إضافية ووحدات. على سبيل المثال، قد تتضمن هذه الوحدات الاختيارية الإضافية سخان تسخين مسبق 12 متصل بالمفاعل بطبقة محفز الواحد على الأقل 10 وسخانات إضافية أو مبادلات حرارية 18.

كما هو مبين، قد يتضمن المفاعل بطبقة محفز 10 طبقة محفز 14 للمحفز المولد للحرارة الموضوع في المفاعل بطبقة محفز 10. كما هو مذكور آنفاً، ينتج عن تشغيل المفاعل بطبقة محفز 10 تكسير تغذية الهيدروكربون 4 لإنتاج منتج تكسير 40، حيث يشتمل منتج التكسير 40 على هيدروكربونات C1-C4 خفيفة، مثل الإيثيلين ethylene والبروبيلين propylene ، وهيدروكربونات C5+ ثقيلة heavy C5+ hydrocarbons. قد يشتمل منتج التكسير 40 أيضاً على مركبات عطرية aromatics من بنزين benzene، تولوين toluene، وأيزومرات زايلين xylene isomers (BTX). تتغير نسبة المكونات في منتج التكسير 40 حسب نوع التغذية، متغيرات التفاعل، ومتغيرات المحفز. يعمل استخدام المحفز المولد للحرارة في شكل طبقة محفز 14 للمفاعل بطبقة محفز 10، على تقليل أو الاستغناء عن متطلبات إدخال طاقة حرارية إضافية في المفاعل بطبقة محفز 10. بالتحديد، يخضع المحفز المولد للحرارة لتفاعل مطلق للحرارة في المفاعل بطبة محفز 10 حيث يتم اختزال الأكسيد الفلزي مما يوازن عملية التكسير الماص للحرارة وينتج عن ذلك تشغيل تكسير هيدروكربون شامل محايد حرارياً. على نحو إضافي، في واحد أو أكثر من النماذج، قد يتم تجديد الأكسيد الفلزي المختزَل في جو مؤكسد لتوليد إطلاق حرارة إضافي.

على نحو إضافي، تحد إزالة الهيدروجين hydrogen elimination بواسطة الأكاسيد الفلزية كنتيجة لتفاعلاتها الاختزالية، من تفاعلات نقل الهيدروجين، وكنتيجة لذلك فإنها تعزز تكسير الهيدروكربون

بالنسبة إلى الأوليفينات الخفيفة light olefins. تعمل إزالة الهيدروجين من تيار المنتج أيضاً على الاستغناء عن العملية المكلفة والصعبة لفصل الأوليفينات الخفيفة الناتجة من الهيدروجين.

في واحد أو أكثر من النماذج، قد يكون مفاعل طبقة المحفز 10 مفاعل طبقة ثابتة، مفاعل طبقة مميعة، مفاعل ملاط، أو مفاعل طبقة متحركة. في نموذج معين، مفاعل طبقة المحفز 10 هو مفاعل طبقة ثابتة. في بعض النماذج مع مفاعل الطبقة الثابتة، يقع زمن الاحتجاز لتغذية الهيدروكربون المجمع 4 وتيار المحفز المولد للحرارة 2 في مفاعل طبقة المحفز 10 في المدى من 0.05 ثانية إلى ساعة واحدة. على سبيل المثال، قد يقترب زمن الاحتجاز من ساعة واحدة لمعالجة بالهيدروجين لديزل لتغذية سائل ويقع عموماً في المدى من 0.1 إلى 5 ثانية في تطبيق التكسير التحفيزي المميع fluidized catalytic cracking (FCC). على هذا النحو، في نماذج متعددة، زمن الاحتجاز في المفاعل بطبقة محفز 10 يساوي 0.1 ثانية إلى 5 ثواني أو 5 ثواني إلى ساعة واحدة. يعتمد زمن الاحتجاز المطلوب في مفاعل الطبقة الثابتة لتغذية الهيدروكربون المجمعة 4 لتكسير مثالي للهيدروكربون على درجة حرارة التشغيل وتركيبة كلٍ من المحفز المولد للحرارة وتغذية الهيدروكربون 4. على نحو إضافي، في واحد أو أكثر من النماذج، تقع فراغات الطبقة، والتي تمثل الجزء الحجمي المشغول بالفراغات، بين 0.2 و1.0. في نماذج أخرى، تقع الفراغات بين 0.3 و0.8.

على نحو إضافي، في واحد أو أكثر من النماذج بمفاعل بطبقة ثابتة، تشتمل طبقة المحفز 14 للمحفز المولد للحرارة على طبقة محفز مولد للحرارة heat generating catalyst تشتمل على محفز التكسير cracking catalyst مع الأكسيد الفلزي المشتت في البنية الدقيقة والموضوع قبل طبقة محفز التكسير غير المعدلة. في نماذج أخرى، تشتمل طبقة المحفز 14 للمحفز المولد للحرارة على طبقة محفز مولد للحرارة تشتمل على محفز التكسير مع الأكسيد الفلزي المشتت في البنية الدقيقة المشتتة بعد طبقة محفز التكسير غير المعدل. في نماذج إضافية، قد تشتمل طبقة المحفز 14 للمحفز المولد للحرارة على طبقة المحفز المولد للحرارة التي تشتمل على محفز التكسير مع الأكسيد الفلزي المشتت في البنية الدقيقة الموضوعة بين طبقتين على الأقل من محفز التكسير غير المعدل.

على نحو إضافي، في واحد أو أكثر من نماذج مفاعل الطبقة المميعة، تشتمل طبقة المحفز 14 على خليط محفز مولد للحرارة ومحفز التكسير بدون أكسيد فلزي مشتت في بنيته الدقيقة.

علاوة على ذلك، قد يتم مسبقاً تسخين طبقة المحفز 14. في واحد أو أكثر من النماذج يتم تسخين طبقة المحفز 14 باستخدام بخار أو غازات ساخنة في أنابيب تمر من خلال المفاعل بطبقة محفز 10. في نماذج أخرى، يتم مسبقاً تسخين طبقة المحفز 14 في تدفق غاز يحتوي على نيتروجين مسخن 6 وأكسجين بمعدل تدفق يكفي لتسخين طبقة المحفز 14. يتم تسخين تدفق الغاز المسخن مسبقاً أو البخار من 450 درجة مئوية إلى 650 درجة مئوية، أو من 475 درجة مئوية إلى 525 درجة مئوية، أو من 490 درجة مئوية إلى 510 درجة مئوية في نماذج متعددة.

بالإشارة إلى شكل 1، قد تتضمن الطريقة أيضاً تسخين مسبق لتغذية الهيدروكربون 4 ضد التيار للمفاعل بطبقة محفز 10. قد يتم تحقيق هذا التسخين المسبق لتغذية الهيدروكربون 4 في سخان تسخين مسبق 12. كما هو مبين، قد يتم تسخين تغذية الهيدروكربون 4 في وجود النيتروجين nitrogen 6 والهواء air 8. على نحو إضافي، قد يتم تسخين تغذية الهيدروكربون 4 في وجود بخار steam ، هيدروجين hydrogen ، هواء air ، أكسجين oxygen ، أو توليفات منها. في أحد النماذج، قد يرفع سخان التسخين المسبق 12 درجة حرارة تغذية الهيدروكربون الجاري تزويدها إلى المفاعل بطبقة محفز 10 إلى ما لا يقل عن 200 درجة مئوية. تساعد سخانات التسخين المسبق على الحد من تبريد أعلى المفاعل بطبقة محفز 10 بتغذية باردة والذي يمكن أن يؤثر بدوره على أداء المحفز.

في واحد أو أكثر من النماذج، قد يتضمن نظام تكسير الهيدروكربون 100 أيضاً سخان تسخين مسبق للهيدروكربون واحد على الأقل 18 موضوع ضد التيار من سخان التسخين المسبق 12. يعمل سخان التسخين المسبق أو سخانات التسخين المسبق للهيدروكربون 18، كما هو مبين في شكل 1، على رفع درجة حرارة تغذية الهيدروكربون الجاري تزويدها إلى سخان التسخين المسبق الواحد على الأقل 12. في نماذج أخرى، يرفع سخان التسخين المسبق 18 درجة حرارة تغذية الهيدروكربون الجاري تزويدها إلى سخان التسخين المسبق الواحد على الأقل 12 إلى 100 درجة مئوية. قد يتضمن سخان التسخين المسبق للهيدروكربون 18 مبادل حراري أو جهاز سخان مماثل مألوف للشخص الخبير العادي في المجال ذي الصلة.

قد يتضمن نظام تكسير الهيدروكربون 100 أيضاً مكونات تسخين أخرى كما هو مبين. على سبيل المثال، قد يتضمن نظام تكسير الهيدروكربون 100 فرن مفاعل 20، أو صندوقاً ساخناً 22 محيطاً

بمفاعل طبقة المحفز 10، سخان التسخين المسبق 12، وسخان تسخين مسبق للهيدروكربون 18. قد يساعد فرن المفاعل 20 على الحفاظ على درجة حرارة المفاعل بطبقة محفز 10 وسخان التسخين المسبق 12 بنطاق معملي أو وحدة توجيه. بالمثل، يعمل الصندوق الساخن 22 على احتجاز الحرارة حول المفاعل بطبقة محفز 10، سخان التسخين المسبق 12، وسخان التسخين المسبق للهيدروكربون 18 وذلك للحد من الفواقد الحرارية.

بالإشارة إلى شكل 1، قد يشتمل منتج التكسير 40 على مجموعة متنوعة من الهيدروكربونات C1-C4 والهيدروكربونات C5+ الثقيلة light C1–C4 hydrocarbons and heavy C5+ hydrocarbons. في واحد أو اكثر من النماذج، يشتمل منتج التكسير 40 بالتحديد على بروبيلين propylene ، مركبات بيوتين butenes مثل 2- ترانس- بيوتين 2–trans–butene ، n–بيوتين n–butene ، أيزو بيوتين iso–butene و2- سيس- بيوتين 2–cis–butene ، أوليفينات C5 olefins ، مركبات عطرية aromatics ، ميثان methane ، إيثان ethane ، بروبان propane ، مركبات بيوتان butanes ، وبنتان pentane. تعتمد مكونات منتج التكسير 40 على مكونات تغذية الهيدروكربون 4 وخواص كلٍ من محفز التكسير cracking catalyst والأكسيد الفلزي metal oxide.

للعمل على فصل الهيدروكربونات الخفيفة من الهيدروكربونات الثقيلة في منتج التكسير 40، فقد يتضمن نظام تكسير الهيدروكربون أيضاً 100 فاصل سائل/غاز واحد على الأقل 24. يعمل فاصل السائل/الغاز الذي قد يتضمن طنبورة وميض أو ما شابه ذلك، على فصل منتج التكسير 40 إلى تيارات منتجات متعددة على أساس درجة غليان المكونات الفردية لمنتج التكسير 40. بالتحديد، في فاصل السائل/الغاز 24، قد يتبخر تيار الهيدروكربون الخفيف 42 لخارج أعلى فاصل السائل/الغاز 24 في شكل هيدروكربونات خفيفة في طور غازي، بينما يتم تفريغ تيار الهيدروكربون الثقيل في طور سائل 44 من أسفل فاصل السائل/الغاز 24.

يمكن تصور تفاعلات أخرى لفصل البروبيلين propylene والإيثيلين ethylene المرغوبان من تيار الهيدروكربون الخفيف 42. على سبيل المثال، قد يتم تبريد تيار الهيدروكربون الخفيف 42 وتجميعه في شكل منتج هيدروكربون سائل. عند تلك النقطة، يمكن أن يتم فصل البروبيلين والإيثيلين من خلال التقطير أو من خلال طرق الاستخلاص.

في نماذج أخرى، يتم تزويد بخار على نحو إضافي إلى نظام تكسير الهيدروكربون 100 للتحكم في سرعة حيز التفاعل. في نماذج، يتم تمرير الماء منزوع الأيونات من خلال مبخر أو سخان فائق الحرارة، لتغذية تيار بشكل مباشر لداخل المفاعل بطبقة محفز 10. قد يوفر مثل ذلك الترتيب تيار مسخن بحرارة فائقة وحتى 400 درجة مئوية إلى المفاعل بطبقة محفز 10. يتم تعريف السرعة الفراغية بالوزن في الساعة weight hourly space velocity (WHSV) بأنها وزن التغذية الداخل لكل ساعة مقسوماً على وزن المحفز. في نماذج متعددة، السرعة الفراغية بالوزن في الساعة للتفاعل تساوي 1 إلى 100ساعة $^{-1}$، 3 إلى 9 ساعة $^{-1}$، 3 إلى 4 ساعة $^{-1}$، و8 إلى 9 ساعة $^{-1}$ وتتغير حسب نوع التفاعل المراد تحفيزه.

يتمثل العامل المحدِّد لزمن التفاعل مع المحفز المولد للحرارة في تحميل الأكسيد الفلزي. بالتحديد، تهدأ الحرارة المتولدة من اختزال الأكاسيد الفلزية قبل تعطيل محفز التكسير. على هذا النحو، في نموذج واحد على الأقل، قد يتم انتقائياً حرق الهيدروجين أو غيره من الأصناف سريعة الاشتعال في مفاعل منفصل لتوليد حرارة إضافية لتعزيز تفاعل التكسير الماص للحرارة فيما وراء الفترة التي يزود فيها الأكسيد الفلزي المختزل حرارة إضافية إلى المواضع النشطة لمحفز التكسير.

أمثلة

الأمثلة التالية توضيحية للنماذج الحالية ولا يقصد منها الحد من نطاق النماذج الموصوفة للكشف.

مثال 1 – محفز CuO/H-ZSM-5:

تم تحضير محفز H-ZSM-5 بنسبة وزن Al/Si 38 محمل بـ 20% أكسيد نحاس copper oxide (II) تقريباً. تم تزويد تراي هيدارات نترات نحاس Copper nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) متاح من Sigma-Aldrich في صورة المادة المنتجة لأكسيد الفلز. تمت إذابة 11.4 جرام (جم) من تراي هيدرات نترات النحاس بالكامل في 3.7 جم من ماء مزال الأيونات. في وقت لاحق، تمت إضافة تراي هيدرات نترات النحاس في الماء مزال الأيونات بالتنقيط إلى 15 جم من ZSM-5 طفيفة السحق مع التحريك. تم تجفيف المادة الصلبة الناتجة في فرن عند 110 درجة مئوية لمدة 4 ساعات ثم التحميص في هواء عند 650 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. يبين شكل 2 صورة ميكروسكوبية إلكترونية بمسح إلكتروني مبعثر خلفي (BSE-SEM) back-

scattered electron scanning electron microscopy للمحفز CuO/H-ZSM-5. بالإضافة إلى ذلك، أكد التحليل البلازمي بالتقارن الحثي inductively coupled plasma (ICP) تحميل أكسيد نحاسي نهائي 19.9% على محفز الزيوليت.

بالإشارة إلى شكل 3، يتم توفير اختبار حث مبرمج لدرجة الحرارة temperature (TPR) programmed reduction لـ 20% أكسيد النحاس الثنائي Copper(II) oxide (CUO) مدعم على ألومينا alumina. تم تحضير عينة من CuO مدعم على ألومينا لهذا الاختبار لتحديد فردي لسلوك اختزال النحاس. يؤكد اختبار TPR إمكانية اختزال CuO وتوليد حرارة عند درجات حرارة التفاعل أكثر من 350 درجة مئوية.

مثال 2 – المحفز FeO/H-ZSM-5:

تم تحضير محفز H-ZSM-5 بنسبة وزن Al/Si 38 محمل بأكاسيد حديد (II & III) مختلطة. تمت إضافة 15 جم من أكاسيد الحديد oxide of iron المختلطة (II & III) إلى 15 جم من H-ZSM-5 و20 جم من الفا- ألومينا α-Alumina كمادة رابطة. في وقت لاحق، تمت إضافة 30 جم ماء لتوليد اتساق يسمح بسهولة البثق من خلال محقنة. ثم تم بثق الخليط وتجفيفه طوال الليل عند 100 درجة مئوية. بعد التجفيف، تم تحميص الخليط في الهواء عند 750 درجة مئوية لمدة 4 ساعات (hrs).

مثال 3 – المحفز CaO/H-ZSM-5:

تم تحضير المحفز H-ZSM-5 بنسبة وزن Al/Si 38 محمل بواسطة 20% بالوزن أكسيد كوبالت تقريباً. تم تزويد هكسا هيدرات نترات كوبالت(II) ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) Cobalt(II) nitrate hexahydrate في شكل مادة منتجة لأكسيد فلزي. تمت إذابة 14.6 جرام لهكسا هيدرات نترات كوبالت (II) بالكامل في 4.57 جم ماء مزال الأيونات. في وقت لاحق، تمت إضافة هكسا هيدرات نترات الكوبالت (II) المذاب بالكامل في 4.57 جم ماء مزال الأيونات. في وقت لاحق، تمت إضافة الهكسا هيدرات نترات الكوبالت(II) المذاب في ماء مزال الأيونات بالتنقيط إلى 15 جم من ZSM-5 طفيف السحق مع التحريك. تم تجفيف المادة الصلبة الناتجة في فرن عند 110 درجة مئوية لمدة 4 ساعات ثم التحميص في الهواء عند 650 درجة مئوية لمدة 4 ساعات.

مثال 4- المحفز CrO/H-ZSM-5:

تم تحضير المحفز H-ZSM-5 بنسبة وزن Al/Si 38 محمل بواسطة 20% تقريباً أكسيد كروم. تم تزويد نونا هيدرات نترات كروم(III) ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) Chromium (III) nitrate nonahydrate في شكل مادة منتجة لأكسيد فلزي. تمت إذابة 22.1 جم (g) من نونا هيدرات نترات الكروم(III) chromium (III) nitrate nonahydrate بالكامل في 13.9 جم ماء مزال الأيونات. في وقت لاحق، تمت إضافة نونا هيدرات نترات الكروم(III) في الماء مزال الأيونات بالتنقيط إلى 15 جم من ZSM-5 طفيف السحق مع التحريك. تم تجفيف المادة الصلبة الناتجة في فرن عند 110 درجة مئوية لمدة 4 ساعات ثم التحميص في هواء عند 650 درجة مئوية لمدة 4 ساعات.

يتم التحقق من صحة تحسين تحويل تغذية الهيدروكربون 4 وإنتاجيات الأوليفين الخفيف light olefin (على سبيل المثال، إيثيلين ethylene وبروبيلين propylene) بواسطة اختبار تجريبي. تم الحصول على البيانات التجريبية لتوضيح تأثير تعديل محفز الزيوليت مع أكاسيد فلزية. تم اجراء تفاعلات تحفيزية في نظام مفاعل تدفق مميع الطبقة ومحاكي صاعد مميع. بالنسبة لتجارب الطبقة الثابتة، تم تزويد هكسان hexane إلى الإعداد التجريبي لنظام تكسير الهيدروكربون 100 في ظروف مختلفة.

تم تحميل محفز محضر وفقاً لمثال 1 داخل المفاعل. لكل مثال، تم الحصول على محفز الزيوليت من H-ZSM-5 بنسبة وزن Al/Si 38 من شركة Nankai University Catalyst Company. يحتوي محفز الزيوليت zeolite catalyst على 30% من الوزن جاما ألومينا كمادة رابطة. كان المحفز غير المعدل لاختبار محفز غير معدل مقارن H-ZSM-5 بنسبة Al/Si 38 والذي تم سحقه ونخله إلى حجم جسيم في المدى من 5 إلى 850 نانومتر (nm) أو 250 إلى 850 نانومتر، أو 425 إلى 850 نانومتر. تم الحصول على N- هكسان N-hexane إضافياً لتغذية الهيدروجين من Sigma-Aldrich وكان بدرجة عالية للتحليل الكروماتوجرافي السائل عالي الأداء (HPLC) high performance liquid chromatography.

يحتوي نظام مفاعل التدفق ثابت الطبقة على اثنين من المفاعلات الأنبوبية متصلة بالتسلسل. تم تركيب المحفز المختبر، على سبيل المثال، المحفز CuO/H-ZSM-5 لمثال 1، في المفاعل الثاني في حين تم استخدام المفاعل الأول للتسخين المسبق لتغذية الهكسان إلى درجة حرارة التفاعل. تعمل أجهزة التسخين المسبق للتغذية على تحسين كفاءة استخدام الطاقة للعملية. بالإضافة إلى ذلك، إذا تم إدخال تغذية باردة مباشرة إلى طبقة محفزة، سيبرد القسم العلوي من طبقة المحفز ويقلل من أداء المفاعل ويؤثر كذلك على التحويل والانتقائية. تم أولاً تنشيط المحفز الجديد عند 550 درجة مئوية تحت تدفق هواء بمعدل 0.154 لتر/دقيقة لمدة ساعة. عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة تم إدخال n- هكسان إلى المفاعل لبدء التفاعل. تم اجراء التفاعل عند 550 درجة مئوية وبمعدل سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 3.5ساعة $^{-1}$، باستخدام نيتروجين كمادة تخفيف.

بالإشارة إلى شكل 4، يتم توفير مقارنة لنمط درجة حرارة طبقة المحفز مع تقدم زمن التفاعل. تم قياس درجة حرارة طبقة المحفز باستخدام مزدوجة حرارية ثلاثية النقاط مركبة داخل طبقة المحفز. تم اجراء التفاعل عند 550 درجة مئوية وبمعدل سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 3.5ساعة $^{-1}$، باستخدام نيتروجين كمادة تخفيف. تم حفظ درجة حرارة طبقة المحفز لمحفز H-ZSM-5 غير المعدل عند درجة حرارة التفاعل 550 درجة مئوية. وعلى العكس من ذلك، أدى محفز CuO/H-ZSM-5 المعدل المحضر وفقاً لمثال 1 إلى تفاعل طارد للحرارة متميز. تم رفع درجة حرارة طبقة المحفز بسرعة من درجة حرارة تفاعل البداية 550 درجة مئوية إلى أكثر من 597 درجة مئوية مما يدل على سمة طرد الحرارة للتفاعل قبل الانخفاض مع تقدم التفاعل. ومن المعتقد أن الانخفاض المطرد لدرجة حرارة طبقة المحفز بعد الارتفاع الأولي هو نتيجة لانقراض الأنواع الفلزية المؤكسدة حيث تقل الأنواع الفلزية المؤكسدة مما يؤدي إلى انخفاض في توليد حرارة إضافية. أدى المحفز المعدل إلى تفاعل طارد للحرارة والذي أنتج زيادة 50 درجة مئوية تقريباً في درجة حرارة طبقة المحفز في ظروف درجة الحرارة المختارة. وللقضاء على تأثير وحدة التحكم، تم ضبط درجة حرارة الفرن إلى درجة حرارة معينة والتي أبقت على طبقة المحفز عند 550 درجة مئوية في ظل تدفق نيتروجين. وبالتالي، عندما تم إدخال التغذية، قد تعزي أي زيادة أو انخفاض في درجة الحرارة إلى التفاعل وليس إلى تأثيرات وحدة التحكم.

يزداد الطلب على أداء التسخين الخارجي لنظام مفاعل الطبقة الثابتة للحفاظ على درجة حرارة طبقة المحفز أثناء تفاعل التكسير الطارد للحرارة حيث يزيد معدل تدفق تغذية الهيدروكربونات من خلال المفاعل. بالإشارة إلى شكل 5، يتم توفير مقارنة لنمط درجة حرارة طبقة المحفز مع تقدم زمن التفاعل. تم اجراء التفاعل عند 550 درجة مئوية وعند سرعة فراغية بالوزن في الساعة (WHSV) weight hourly space velocity قدرها 8.4ساعة -1، باستخدام نيتروجين nitrogen كمادة تخفيف. متغيرات التفاعل كانت مماثلة لشكل 4، ولكن تغيرت سرعة فراغية بالوزن في الساعة إلى 8.4ساعة -1. ومع زيادة معدل تدفق الهيدروكربونات خلال المفاعل، أدى المحفز CuO/H-ZSM-5 المعدل المحضر وفقاً لمثال 1 إلى حفظ درجة حرارة طبقة المحفز ثابتة إلى حد كبير عند 550 درجة مئوية. وعلى العكس من ذلك، أدى العامل الحفاز H-ZSM-5 غير المعدل إلى تراجع درجة حرارة طبقة المحفز إلى 525 درجة مئوية من درجة حرارة طبقة المحفز الأولية 550 درجة مئوية. أدى تعديل سرعة الحيز ونسبة الهيدروكربون إلى المحفز إلى تفاعل محايد حرارياً للعامل الحفاز CuO/H-ZSM-5 المعدل المحضر وفقاً لمثال 1.

تؤثر درجة حرارة طبقة المحفز الأولية على توليد الحرارة من المحفز H-ZSM-5 المعدل. وبالإشارة إلى شكل 6، يتم توفير مقارنة لنمط درجة حرارة طبقة المحفز مع تقدم زمن التفاعل بدرجات حرارة طبقة محفز أولية مختلفة. تم اجراء التفاعل عند 588 درجة مئوية وعند سرعة فراغية بالوزن في الساعة قدرها 8.4ساعة -1، باستخدام نيتروجين كمادة تخفيف. متغيرات التفاعل كانت مماثلة لشكل 5، ولكن زادت درجة حرارة طبقة المحفز الأولية من 550 درجة مئوية إلى 588 درجة مئوية. ومع زيادة درجة حرارة طبقة المحفز الأولية، قام المحفز CuO/H-ZSM-5 المعدل المحضر وفقاً لمثال 1 بتوليد حرارة أكثر تؤدي مبدئياً إلى ارتفاع في درجة حرارة طبقة المحفز من 588 درجة مئوية إلى أكثر من 625 درجة مئوية. وعلى العكس من ذلك، أدى المحفز CuO/H-ZSM-5 المعدل المتفاعل بدرجة حرارة طبقة محفز أولية 550 درجة مئوية إلى درجة حرارة طبقة محفز ثابتة 550 درجة مئوية بدون ارتفاع كبير. وبالتالي، تكون الحرارة المتولدة عند درجات حرارة طبقة المحفز الأعلى أكثر من كافية لتزويد عملية تكسير الهيدروكربونات المطلوبة بالوقود في ظل ظروف التفاعل هذه. يمكن الوصول إلى عملية محايدة حرارياً عند 550 درجة مئوية في ظل ظروف التفاعل هذه ويمكن الوصول إلى عملية إيجابية حرارياً عند 588 درجة مئوية في ظل هذه الظروف.

تم الحصول على بيانات تجريبية لاحقة مع محفز محضر وفقاً للأمثلة 1، 3 و4 بالإضافة إلى محفز H-ZSM-5 غير معدل في وحدة دفعية محاكية صاعدة CREC (مركز هندسة المفاعلات الكيميائية في جامعة ويسترن اونتاريو). الوحدة الدفعية المحاكية الصاعدة Chemical (CREC) Reactor Engineering Centre هي مفاعل دفعي والذي يعيد إلى حد بعيد إنتاج ظروف تفاعل وحدات صناعية "صاعدة" و"هابطة" مستمرة مما يسمح بالبحث الفعال من حيث التكلفة وتطوير عمليات تحفيزية جديدة. الوحدة الدفعية المحاكية الصاعدة CREC هي تجارياً تحت رخصة حصرية من قبل Reactor Engineering and Catalytic Technologies Inc. (لندن، اونتاريو، كندا). تم اجراء تفاعلات التكسير بتحميل محفز مفاعل عند 0.4 جم وزمن احتجاز متفاعل 5 ثواني (s). بالإضافة إلى ذلك، تم اجراء جميع الاختبارات عند 550 درجة مئوية وبنسبة محفز إلى نفط 0.7 وزمن احتجاز 5 ثواني.

يسمح اختبار الأمثلة 1، 3 و4 بالإضافة إلى محفز H-ZSM-5 غير معدل في وحدة دفعية محاكية صاعدة CREC في نفس متغيرات العملية بالمقارنة المباشرة لتعديلات الأمثلة 1، 3 و4 مع محفز H-ZSM-5 غير معدل. يتم توفير النسب المئوية لإنتاجية تحويل هيدروكربون التغذية بالإضافة إلى C2 وC3 لكل العينات لاحقاً في جدول 1. وكما هو مشار إليه سابقاً، كان الهكسان هو هيدروكربون التغذية للإعداد التجريبي. تعتمد النسب المئوية للتحويل والإنتاج على النسب المئوية للوزن. وعلى وجه التحديد، يرد تحويل الهكسان كصيغة [1] وإنتاجية المنتجات الفردية كصيغة [2].

$$\text{تحويل الهكسان} = \frac{\text{(كتلة تغذية الهكسان – كتلة الهكسان في المنتجات)}}{\text{كتلة تغذية الهكسان}} \times 100$$

صيغة [1]

$$\text{إنتاجية منتج i} = \frac{\text{(كتلة i)}}{\text{كتلة تغذية الهكسان}} \times 100$$

صيغة [2]

جدول 1

المحفز	التحويل	إنتاجية C2 %	إنتاجية C3 %
H-ZSM-5 غير معدل	44	5.4	7.5
مثال 1 CuO/H-ZSM-5	40	15	16.1
مثال 3 CoO/H-ZSM-5	40	9.4	14.3
مثال 4 CrO/H-ZSM-5	41	6.3	10

توضح نتائج اختبار الأمثلة 1، 3 و4 بالإضافة إلى محفز H-ZSM-5 غير معدل في وحدة دفعية محاكية صاعدة CREC الواردة في جدول 1 زيادة في إنتاجية أوليفين أخف مثل الإيثيلين ethylene والبروبيلين propylene مع تعديل المحفز H-ZSM-5. بالإضافة إلى ذلك، حتى مع تحميل أكسيد فلزي 20%، كما مع الأمثلة 1، 3، و4، التسوية في إجمالي التحويل لتغذية الهيدروكربون غير هامة. كشف المحفز المعدل بنحاس لمثال 1 عن أعلى تعزيز إنتاجية أوليفين متبوعاً بالكوبالت cobalt والكروم cobalt.

ينبغي الآن فهم أن الجوانب المختلفة لطرق تصنيع محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير الهيدروكربونات hydrocarbon cracking موصوفة ويمكن استخدام هذه الجوانب بالاقتران مع جوانب مختلفة أخرى.

في جانب أول، يوفر الكشف طريقة لعمل محفز مولد للحرارة لتكسير الهيدروكربونات. تشتمل الطريقة على توفير محفز زيوليت واحد على الأقل بإطار عمل موردينايت معكوس (MFI) mordenite framework-inverted بنسبة مولارية AL/Si تساوي 15 أو أكثر، توفير مادة منتجة لأكسيد فلزي واحد على الأقل؛ تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل في بنية دقيقة من محفز الزيوليت MFI، وتحميص المحفز المولد للحرارة بالمادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على

الأقل المشتتة في البنية الدقيقة لمحفز الزيوليت MFI لتكوين أكسيد فلزي واحد على الأقل في الموقع. كذلك، تكون نسبة محفز الزيوليت MFI إلى الأكسيد الفلزي في المدى 50: 50 و95: 5 على أساس الوزن.

في جانب ثان، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب الأول، والتي بها يتم تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل داخل البنية الدقيقة لمحفز الزيوليت MFI عبر واحد على الأقل من تشريب رطب wet impregnation ، ترسب precipitation ، ترسيب بالتحلل الكهربائي electrolysis deposition ، ترسيب بتكوين راسب deposition–precipitation ، ترسيب بخاري كيميائي chemical vapor deposition ، وانحلال حراري بوابل لهبي flame spray pyrolysis.

في جانب ثالث، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجوانب الأول أو الثاني، والتي بها يكون الأكسيد الفلزي الواحد على الأقل واحد على الأقل من أكسيد حديد oxide of iron ، نحاس copper ، زنك zinc ، كروم chromium ، موليبدينيوم molybdenum ، فاناديوم vanadium ، سيريوم cerium ، منجنيز manganese ، بزموت bismuth ، فضة silver ، كوبالت cobalt ، فاناديوم vanadium ، زيركونيوم zirconium ، تنجستين tungsten ، ماغنسيوم magnesium ، وتوليفات منها.

في جانب رابع، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب الثالث، والتي بها يشتمل الأكسيد الفلزي الواحد على الأقل على أكسيد نحاس.

في جانب خامس، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى الرابع، والتي بها تكون المادة المنتجة للأكسيد الفلزي هيدرات ملح فلزي hydrate of a metal salt لحمض نيتريك nitric acid.

في جانب سادس، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى الخامس، والتي بها تكون المادة المنتجة للأكسيد الفلزي تراي هيدرات نترات نحاس $(Cu(NO3)2\cdot3H2O)$ copper nitrate trihydrate، هكسا هيدرات نترات كوبالت(II) $(Co(NO3)2\cdot6H2O)$ cobalt (II) nitrate hexahydrate، أو نونا هيدرات نترات كروم(III) $(Cr(NO3)3\cdot9H2O)$ chromium (III) nitrate nonahydrate).

في جانب سابع، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى السادس ، والتي بها يشتمل تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي داخل البنية الدقيقة لمحفز الزيوليت MFI على إذابة المادة المنتجة للأكسيد الفلزي في ماء وإضافتها إلى الزيوليت موردينايت معكوس (MFI) mordenite framework-inverted بالتنقيط.

في جانب ثامن، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى السابع، والتي بها يرتبط الأكسيد الفلزي metal oxide الواحد على الأقل كيميائياً بالبنية الدقيقة لمحفز الزيوليت MFI.

في جانب تاسع، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب السابع، والتي بها يكون محفز الزيوليت MFI محفز ZSM-5 مسحوق له متوسط حجم جسيم من 5 إلى 850 نانومتر.

في جانب عاشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب التاسع، والتي بها يكون محفز ZSM-5 هو محفز H-ZSM-5.

في جانب حادي عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى العاشر، والتي بها يتم اجراء تحميص المحفز المولد للحرارة في الهواء عند 400 درجة مئوية إلى 800 درجة مئوية لزمن كافي لتحويل المادة المنتجة للأكسيد الفلزي إلى أكسيد فلزي في الموقع.

في جانب ثاني عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الأول حتى الحادي عشر، والتي بها يشتمل المحفز المولد للحرارة أيضاً على معزز.

في جانب ثالث عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب الثاني عشر، والتي بها يكون المعزز واحد على الأقل من فلز قلوي alkali metal ، فلز أرضي قلوي alkaline earth metal ، فلز أرضي نادر rare earth metal ، فلز انتقالي transition metal ، فوسفور phosphorous ، وتوليفات منها.

في جانب رابع عشر، يوفر الكشف طريقة لاستخدام المحفز المولد للحرارة في عملية تكسير الهيدروكربونات. تشتمل الطريقة على توفير مفاعل طبقة محفز، إدخال تغذية هيدروكربون إلى مفاعل طبقة المحفز، وتكسير تغذية الهيدروكربون لإنتاج منتج تكسير. يتضمن مفاعل طبقة المحفز طبقة محفز من المحفز المولد للحرارة موضوع في مفاعل طبقة المحفز. يشتمل المحفز المولد للحرارة على

محفز زيوليت واحد على الأقل بإطار عمل موردينايت معكوس (MFI) mordenite framework-inverted بنسبة مولارية AL/Si تساوي 15 أو أكثر، وأكسيد فلزي واحد على الأقل مشتت داخل بنية دقيقة من محفز الزيوليت MFI.

في جانب خامس عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب الرابع عشر، والتي بها يشتمل مفاعل طبقة المحفز على مفاعل طبقة مميعة أو مفاعل طبقة ثابتة.

في جانب سادس عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الرابع عشر حتى الخامس عشر، والتي بها يكون مفاعل طبقة المحفز مفاعل طبقة ثابتة وتشتمل طبقة المحفز للمحفز المولد للحرارة على طبقة من المحفز المولد للحرارة موضوع قبل طبقة من محفز زيوليت MFI، طبقة من محفز مولد للحرارة heat generating catalyst موضوع بعد طبقة من محفز زيوليت MFI، أو طبقة واحدة على الأقل من محفز مولد للحرارة موضوع بين طبقتين على الأقل من محفز زيوليت MFI.

في جانب سابع عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الرابع عشر حتى السادس عشر، والتي بها يكون الأكسيد الفلزي metal oxide الواحد على الأقل مرتبط كيميائيا chemically bonded بالبنية الدقيقة microstructure لمحفز الزيوليت MFI.

في جانب ثامن عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الرابع عشر حتى السابع عشر، والتي بها يشتمل المحفز المولد للحرارة heat generating catalyst أيضاً على معزز.

في جانب تاسع عشر، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الرابع عشر حتى الثامن عشر، والتي بها يكون المعزز واحد على الأقل من فلز قلوي، فلز أرضي قلوي، فلز أرضي نادر، فلز انتقالي، فوسفور، وتوليفات منها.

في جانب عشرون، يوفر الكشف الطريقة وفقاً لأي من الجوانب الرابع عشر حتى التاسع عشر، والتي بها يكون محفز الزيوليت MFI هو محفز ZSM-5.

في جانب واحد وعشرون، يوفر الكشف الطريقة وفقاً للجانب العشرين، والتي بها يكون المحفز ZSM-5 هو محفز H-ZSM-5.

ينبغي أن يكون واضحاً لهؤلاء الخبراء في المجال أنه يمكن اجراء تعديلات وتغييرات مختلفة على النماذج الموصوفة هنا بدون الخروج عن روح ونطاق الموضوع المطالب بحمايته. وبالتالي فإن المقصود هو تغطية الوصف لتعديلات وتغييرات النماذج المختلفة الموصوفة هنا شريطة أن تأتي هذه التعديلات والتغييرات ضمن نطاق عناصر الحماية الملحقة ومكافئاتها.

على مدى هذا الكشف يتم توفير نطاقات. ومن المتصور أنه يتم أيضاً تضمين كل قيمة منفصلة مشتملة من قبل النطاقات. بالإضافة إلى ذلك، يتم تصور النطاقات التي يمكن تشكيلها من قبل كل قيمة منفصلة مشتملة بواسطة النطاقات التي يتم الكشف عنها صراحة على حد سواء.

عناصر الحماية

1. طريقة لعمل محفز مولد للحرارة heat generating catalyst لتكسير الهيدروكربونات hydrocarbon cracking، حيث تشتمل الطريقة على:

توفير محفز زيوليت zeolite catalyst بإطار عمل موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI) واحد على الأقل بنسبة مولارية لـ السيليكون Silicon (Si) / الألومنيوم Aluminium (AL) تساوي 15 أو أكثر؛

توفير مادة منتجة لأكسيد فلزي metal oxide واحد على الأقل، حيث تكون المادة المنتجة للأكسيد الفلزي عبارة عن هيدرات hydrate من فلز ملحي metal salt من حمض نيتريك nitric acid ؛

تشتيت dispersing المادة المنتجة للأكسيد الفلزي metal oxide precursor الواحد على الأقل في بنية دقيقة microstructure من محفز الزيوليت MFI؛ حيث تشتمل عملية تشتيت المادة المنتجة لأكسيد الفلز بداخل البنية الدقيقة من محفز الزيوليت MFI على تحلل مادة منتجة لأكسيد فلزي في الماء لإنشاء خليط حمضي acidic mixture وإضافة الخليط الحمضيacidic mixture بالتنقيط drop-wise إلى الزيوليت MFI ؛ و

تحميص calcining المحفز المولد للحرارة heat generating catalyst بالمادة المنتجة للأكسيد الفلزي الواحد على الأقل المشتتة في البنية الدقيقة لمحفز الزيوليت MFI لتكوين أكسيد فلزي واحد على الأقل في الموضع،

حيث تكون نسبة محفز الزيوليت MFI إلى الأكسيد الفلزي في المدى من 70: 30 و 85: 15 على أساس الوزن.

2. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم تشتيت المادة المنتجة للأكسيد الفلزي metal oxide precursor الواحد على الأقل داخل البنية الدقيقة microstructure لمحفز الزيوليت zeolite catalyst بإطار عمل موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI) عبر واحد على الأقل من تشريب رطب wet impregnation ، ترسب precipitation ، ترسيب بالتحلل الكهربائي electrolysis deposition ، ترسيب بتكوين راسب electrolysis deposition ، ترسيب بخاري كيميائي chemical vapor deposition ، وانحلال حراري بوابل لهبي flame spray pyrolysis.

3. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1 حيث يكون الأكسيد الفلزي metal oxide واحد على الأقل من أكسيد حديد oxide of iron ، نحاس copper ، زنك zinc ، كروم chromium ، موليبدينيوم molybdenum ، فاناديوم vanadium ، سيريوم cerium ، منجنيز manganese ، بزموت bismuth ، فضة silver ، كوبالت cobalt ، زيركونيوم zirconium ، تنجستين tungsten ، ماغنسيوم magnesium ، وتوليفات منها.

4. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 3 حيث يشتمل الأكسيد الفلزي metal oxide الواحد على الأقل على أكسيد نحاس copper oxide.

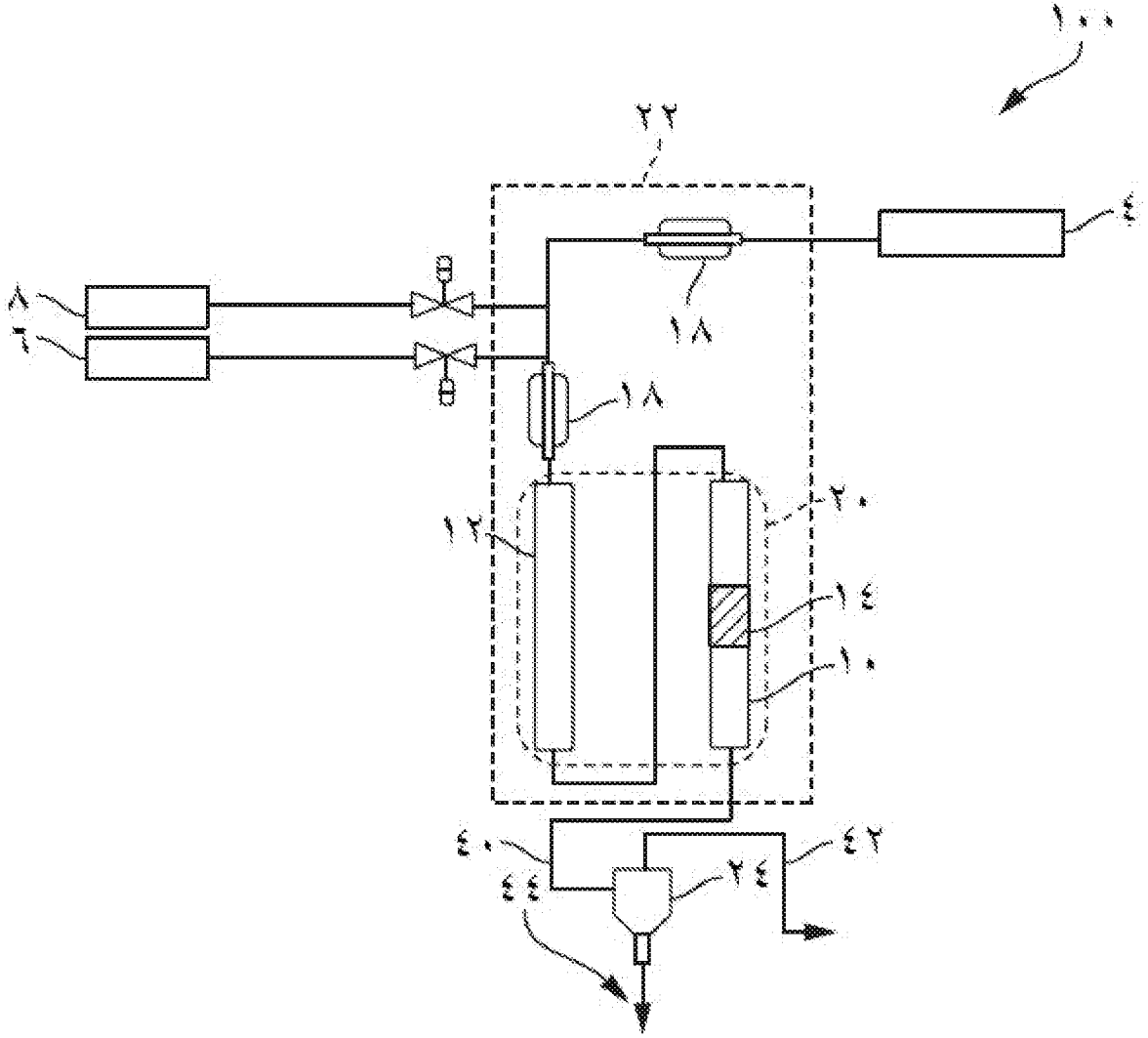
5. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1 حيث تكون المادة المنتجة للأكسيد الفلزي metal oxide precursor عبارة عن تراي هيدرات نترات نحاس copper nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)، هكسا هيدرات نترات كوبالت ثنائي cobalt (II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، أو نونا هيدرات نترات كروم ثلاثي chromium (III) nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) .

6. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1 حيث يرتبط الأكسيد الفلزي metal oxide الواحد على الأقل كيميائياً chemically بالبنية الدقيقة microstructure لمحفز الزيوليت zeolite catalyst بإطار عمل موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI).

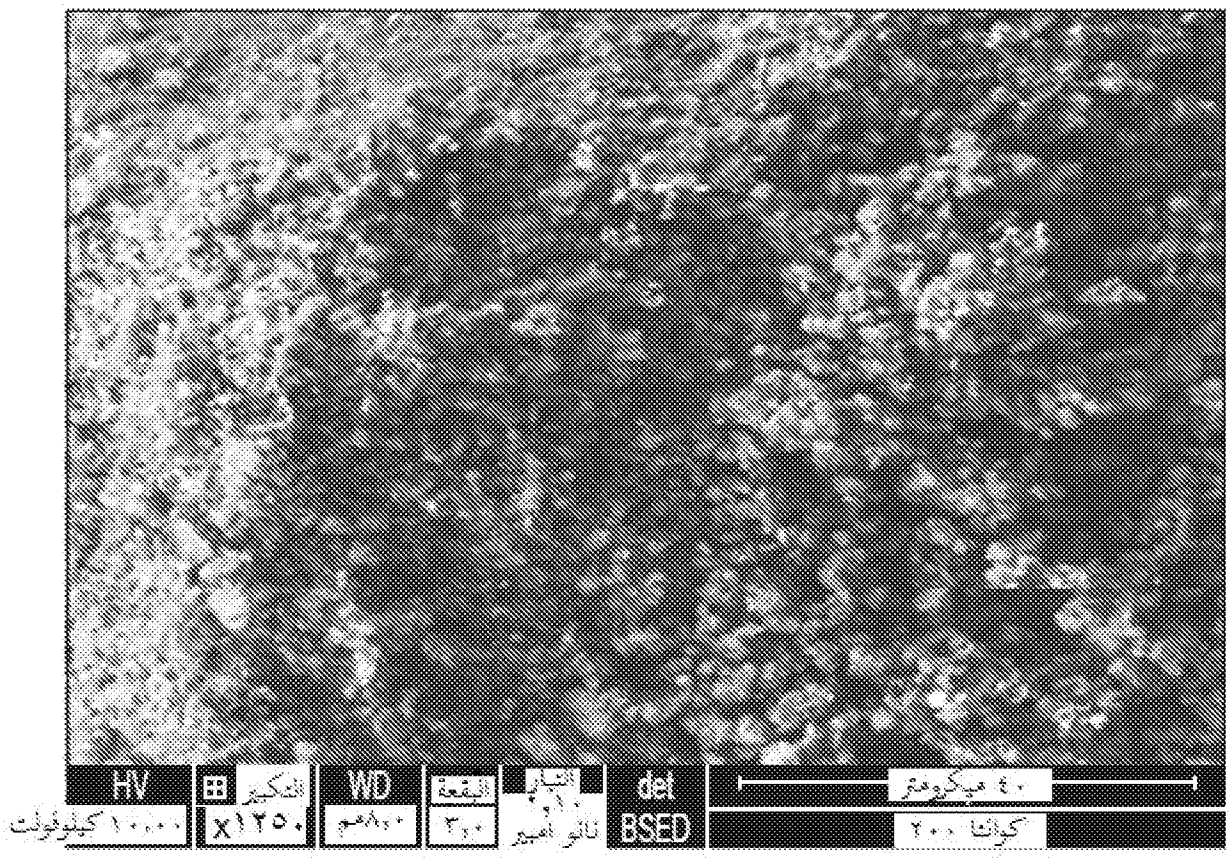
7. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1حيث يكون محفز الزيوليت zeolite catalyst بإطار عمل موردينايت معكوس mordenite framework-inverted (MFI) عبارة عن محفز ZSM-5 مسحوق له متوسط حجم جسيم من 5 إلى 850 نانومتر.

8. الطريقة طبقاً لعنصر الحماية 7، يكون محفز ZSM-5 هو محفز H-ZSM-5.

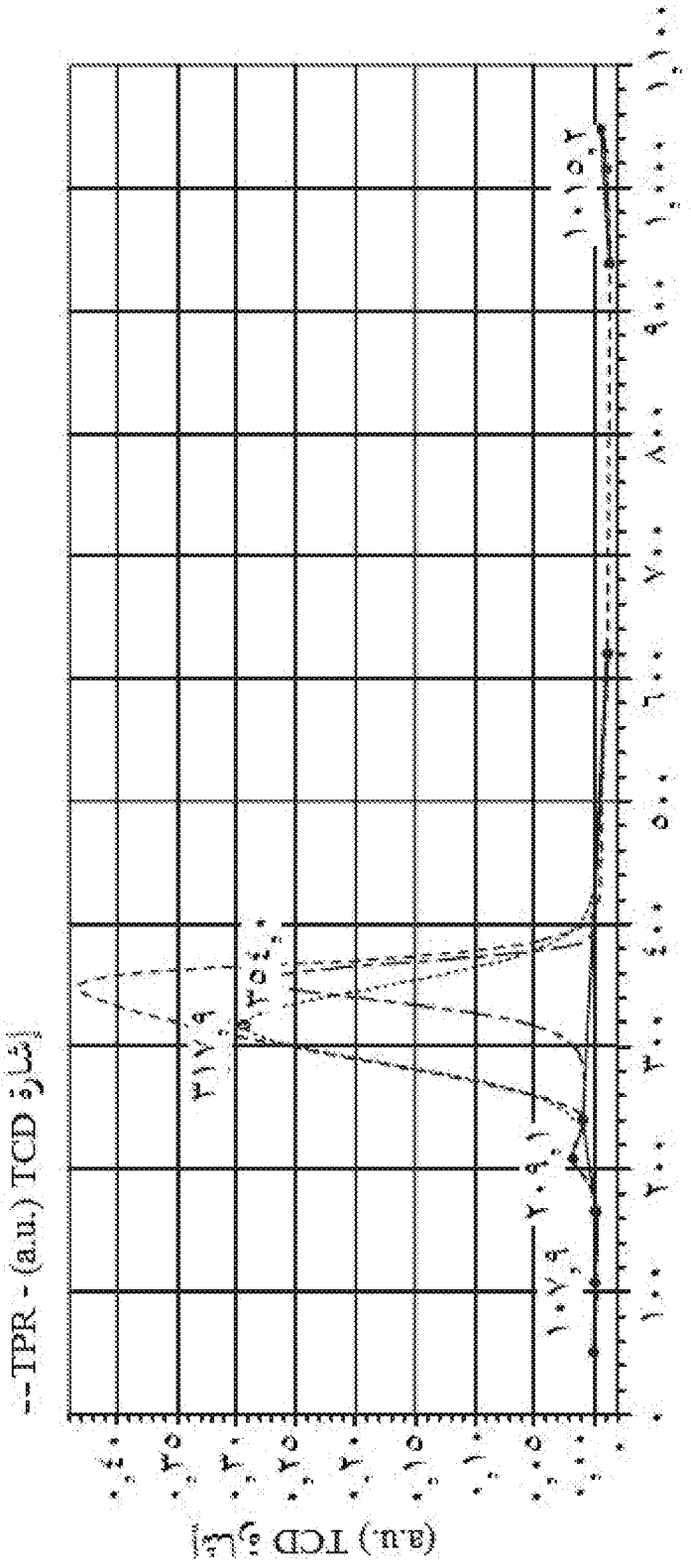
9. الطريقة طبقاً لعنصر الحماية 1، حيث يشتمل المحفز المولد للحرارة heat generating catalyst على معزز promoter ، حيث يكون المعزز عبارة عن واحد على الأقل من فلز أقلاء alkali metal أو فلز أرضي قلوي alkaline earth metal أو فلز أرضي نادر rare earth metal أو فلز انتقالي transition metal أو فسفور phosphorous وتوليفاتها.



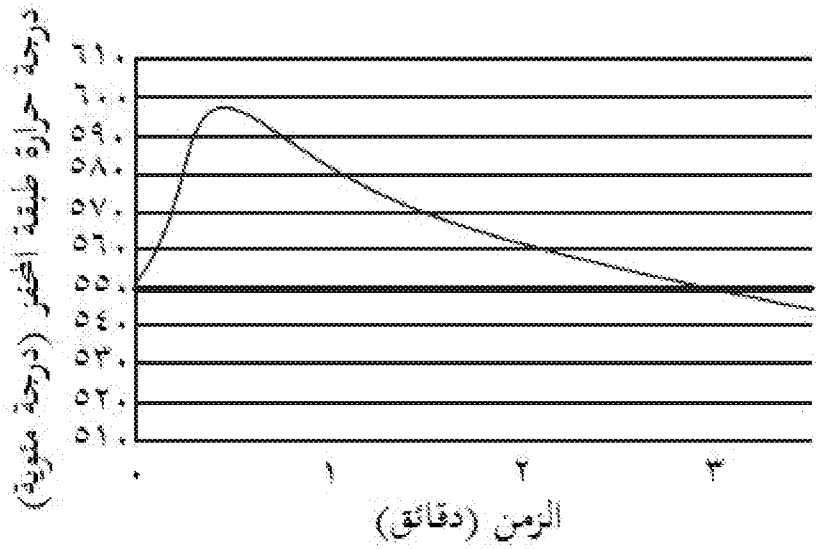
شكل ١


HV
١٠،٠٠٠ كيلوفولت
التكبير
X١٢٥٠
WD
٨،٠مم
البقعة
٣،٠
التيار
١٠٠
نانو امبير
det
BSED
٤٠ ميكرومتر
كوانتا ٢٠٠

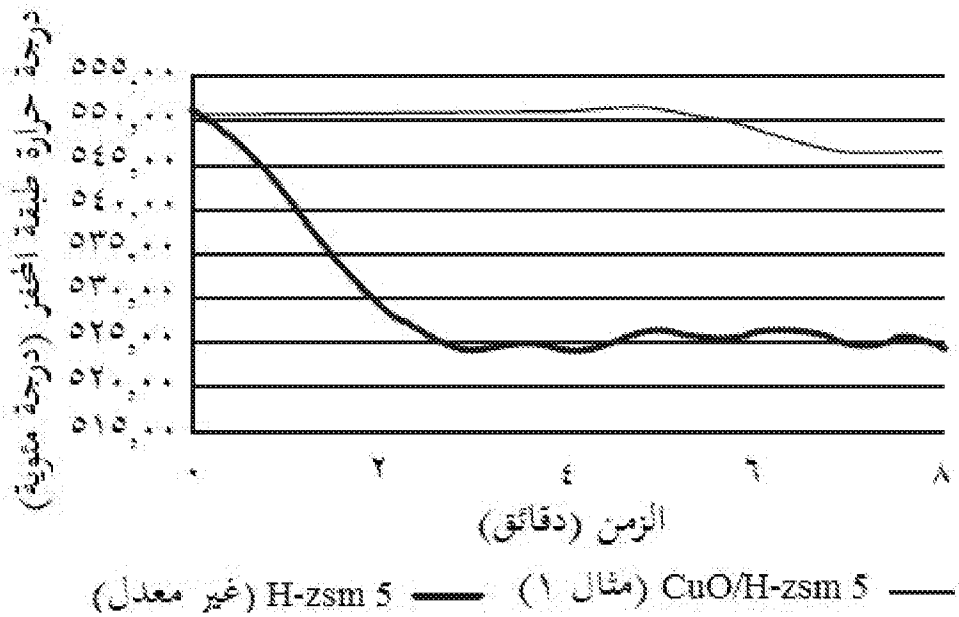
شكل ٢


--TPR - (a.u.) TCD إشارة
(a.u.) TCD إشارة
درجة الحرارة (درجة مئوية)
٣١٧,٩
٢٨٠,٣٥٤
٢٠٩,١
١٠٧,٩
١٠١٥,٢
٠
١٠٠
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
٥٠٠
٦٠٠
٧٠٠
٨٠٠
٩٠٠
١٠٠٠
١١٠٠

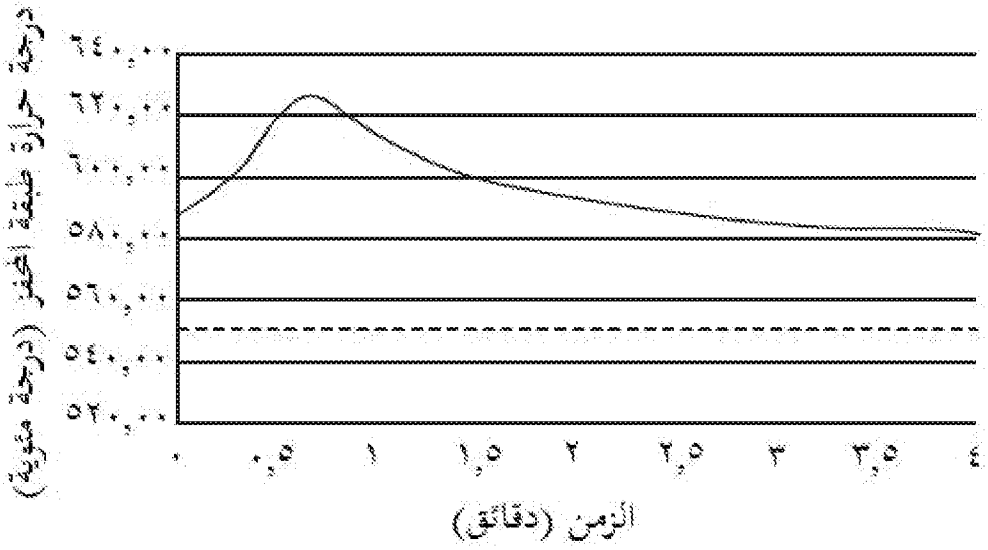
شكل ٢


درجة حرارة طبقة الخفر (درجة مئوية)
٦١٠
٦٠٠
٥٩٠
٥٨٠
٥٧٠
٥٦٠
٥٥٠
٥٤٠
٥٣٠
٥٢٠
٥١٠
٠
١
٢
٣
الزمن (دقائق)
CuO/H-zsm 5 (مثال ١)
H-zsm 5 (غير معدل)

شكل ٤


درجة حرارة طبقة الخفر (درجة مئوية)
٥٥٥,٠٠
٥٥٠,٠٠
٥٤٥,٠٠
٥٤٠,٠٠
٥٣٥,٠٠
٥٣٠,٠٠
٥٢٥,٠٠
٥٢٠,٠٠
٥١٥,٠٠
٠
٢
٤
٦
٨
الزمن (دقائق)
CuO/H-zsm 5 (مثال ١)
H-zsm 5 (غير معدل)

شكل ٥



---- CuO/H-zsm 5 عند ٥٥٠ درجة مئوية —— CuO/H-zsm 5 عند ٥٨٨ درجة مئوية

شكل ٦

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