



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٨٥

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٥/٠٦/٠٧ هـ

الموافق: ٢٠٠٤/٠٧/٢٤ م

[12] براءة اختراع

[24] بداية سريان حقوق الملكية الفكرية: ١٤٢٥/٠٦/٠٧ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٧/٢٤ م	[72] اسم المخترع: جون في. هيس، بيرنارد اف. مولاكي [73] مالك البراءة: شيفرون ريسيرتش اند تكنولوجي كمبني عنوانه: سان فرانسيسكو ، كاليفورنيا ، ص.ب : ٧١٤١ الرمز البريدي: ٩٤١٢٠-٧١٤١ ، الولايات المتحدة الامريكية
[30] بيانات الأسبقية: ٩٣٢٨٥ [US] امريكا ١٩٩٣/٠١/٠٤	[74] الوكيل: سعود محمد الشواف [21] رقم الطلب: ٩٤١٤٠٦٢٨ [22] تاريخ الإيداع: ١٤١٤/١٠/١٨ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٣/٣٠ م
[51] التصنيف الدولي^٧ : Int. Cl.⁷:C10G 35/04	
[56] المراجع: براءة أمريكية ٤٩١٧٩٦٩ ١٩٩٠/٠٤/١٧ م براءة أمريكية ٥٠١٥٣٥٨ ١٩٩١/٠٥/١٤ م براءة أمريكية ٥١٣٩٨١٤ ١٩٩٢/٠٨/١٨ م	

[54] اسم الاختراع: معالجة ونزع الكبريتيد
desulfiding من مواد فولاذية كبريتيدية sulfided
في عمليات تهذيب reforming منخفضة نسبة
الكبريت

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الراهن بطريقة بالنسبة
لتهذيب reforming فحوم هيدروجينية
hydrocarbons تشمل طلاء أجزاء من نظام
مفاعل بمادة أكثر مقاومة للتفحم carburization،
ومفاعلة المادة بكبريتيدات معدنية metal sulfides
موجودة في أجزاء نظام المفاعل قبل عملية
الطلاء، والتثبييت وإزالة جزء، على الأقل، من
الكبريت الموجود في الكبريتيدات المعدنية، وتهذيب
reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons
في نظام المفاعل في ظروف الكبريت فيها قليل.

معالجة ونزع الكبريتيد desulfiding من مواد فولاذية كبريتيدية sulfided في عمليات تهذيب reforming منخفضة نسبة الكبريت

الوصف الكامل

خلفية الاختراع :

يتعلق الاختراع الراهن بتقنيات محسّنة للتهذيب reforming الحفزي، وبخاصة التهذيب reforming الحفزي catalytic reforming، في ظروف الكبريت فيها قليل على الاخص، يتعلق الاختراع الراهن باكتشاف وضبط المشكلات الخطيرة، وبخاصة بعمليات التهذيب reforming ذات الكبريت المنخفض (النسبة).

والتهذيب reforming الحفزي catalytic معروف جيداً في صناعة النفط ويتضمن معالجة أجزاء النفط naphtha لتحسين درجة الأوكتان octane لدى إنتاج مركبات اروماتية aromatics. ومن التفاعلات الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الاله، وهي تحصل أثناء عملية التهذيب reforming متضمنة انتزاع الهيدروجين dehydrogenation من الهكسانات الحلقية cyclohexanes لتحويلها إلى مركبات اروماتية وانتزاع هيدروجين في ظاهرة تماكب البنتنات الحلقية الالكيلية dehydroisomerization of alkylcyclopentanes لتحويلها إلى مركبات اروماتية وانتزاع هيدروجين في ظاهرة تحلق الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons غير الحلقية acyclic لتحويلها إلى مركبات اروماتية. كذلك يحدث لعدد من التفاعلات الأخرى، بما في ذلك انتزاع الكيل من بنزنات (مركبات بنزنية) الكيلية، وظاهرة تماكب isomerization البارافينات paraffins وتفاعلات التكسير الهيدروجيني التي تنتج فحوم هيدروجينية hydrocarbons غازية خفيفة، مثلاً الميثان methane، الإيثان ethane، البروبان propane والبوبتان butane. وإنه لمن الأهمية تخفيض تفاعلات التكسير الهيدروجينية إلى أدنى حد أثناء عملية التهذيب reforming وذلك لأنها تخفّض من مردود منتجات غليان الغازولين ومن مردود الهيدروجين.

ونظراً لوجود طلب على الجازولين gasoline ذي الأوكتان octane العالي، فقد خُصِّصت بحوث شاملة لتطوير حفازات تهذيب reforming محسّنة وعمليات تهذيب reforming حفزية محسّنة. ولا بد أن يكون للحفازات انتقائية جيدة من أجل عمليات تهذيب reforming ناجحة. وهذا يعني أن تكون (الحفازات هذه) فعّالة بالنسبة لإنتاج خصائل مرتفعة من منتجات سائلة تكون في مدى غليان الغازولين محتوية على تراكيز كبيرة من الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الاروماتية ذات اكتان octane مرتفع. كذلك ينبغي ان يكون هناك مردود "متدن" منخفض من الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الغازية الخفيفة. وينبغي أن يكون للحفازات فعالية جيدة لخفض درجات الحرارة المفرطة في الارتفاع إلى ادنى حد لإنتاج نوعية معينة من المنتجات. ومن الضروري كذلك بالنسبة للحفازات أن تكون ذات ثبات جيد لكي يمكن ان يحتفظ على خصائص الفعالية والانتقائية أثناء مراحل تشغيل طويلة؛ أو أن تكون قابلة للتجديد بشكل كافٍ للسماح بتجديد متكرر دون فقد الاداء.

هذا ويعد التهذيب reforming الحفزي عملية هامة كذلك بالنسبة للصناعة الكيميائية. فهناك طلب كبير بشكل متزايد على الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الاروماتية لاستخدامها في صنع منتجات كيميائية متنوعة مثل الألياف الاصطناعية والمبيدات الحشرية والمواد اللاصقة والمنظّفات واللدائن والمواد المطاطية الاصطناعية والمنتجات الصيدلانية والجازولين ذي الأوكتان العالي high octane والعطور وزيوت الطلاء (زيوت جفوفة) وراتنجات تبادل ايوني ion-exchange resins ومنتجات أخرى متنوعة معروفة جيداً لأولئك المتمرسين في التقنية.

ولقد برز للعيان مؤخراً تقدم تكنولوجي مهم في التهذيب reforming الحفزي يتضمن استخدام حفازات زيوليتية zeolite catalysts ذات مسام ضخم. تتميز هذه الحفازات أيضاً بوجود معدن قلوي أو قلوي ترابي وهي مشحونة بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة الثامنة. ولقد وجد أن نوع الحفاز هذا يوفر على نحو مفيد انتقائية أعلى وعمراً حفزياً أطول من تلك الحفازات المستخدمة سابقاً.

وباكتشاف حفازات انتقائية ذات دورات حياة مقبولة، ظهر بأن الإتجار الناجح لابد منه. ولأسوء الحظ، لقد اكتشف لاحقاً أن الحفازات الزيوليتية ذات المسام الضخم وذات

الانتقائية العالية المتضمنة معدنا من المجموعة الثامنة كانت عرضة — على غير المعهود — للتسمم بالكبريت. انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٤٥٦,٥٢٧.

ويوجد الكبريت، في الغالب، في النفط ومع مخزون الخام على شكل كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide وكبريتيد عضوي organic sulfides وكبريتيد ثنائي عضوي organic disulfides والمركبتان mercaptans المعروف بـ تيول thiols، ومركبات حلقيّة اروماتية aromatic ring compounds مثل التيورفن thiophene، بنزوتيوفن benzothiophene ومركبات ذات صلة.

وبشكل تقليدي، ف٦ قد عولجت بالهيدروجين مواد تلقيم ذات كمية كبيرة من الكبريت، على سبيل المثال، تلك ذات الكبريت بتركيز أكثر من ١٠ اجزاء في المليون، وذلك بحفازات تقليدية في ظروف تقليدية، وبذلك تحول الشكل الاعظم من الكبريت المتوافر في مادة التلقيم إلى كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide. ومن ثم ازيل كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide بالتقطير أو بالجراة أو بتقنيات ذات صلة.

وهناك طريقة تقليدية لإزالة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide وكبريت المركبتان "الفاضلين" وهي استخدام المواد الماصة للكبريت. انظر، على سبيل المثال، براءتي الاختراع الأمريكيين رقم ٤,٢٠٤,٩٩٧ ورقم ٤,١٦٣,٧٠٦، وبهذا فقد ادرجت محتوياتهما لهذا مرجعا. وبهذا الشكل يمكن ان يخفض تركيز الكبريت الى اقل بكثير من جزء واحد في المليون باستخدام مواد ماصة وظروف مناسبة، ولكنه وجد من الصعب إزالة الكبريت إلى دون ٠,١ جزء في المليون أو إزالة كبريت التيوفن المتبقي. انظر، على سبيل المثال، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,١٧٩,٣٦١، وقد ادرجت محتوياتها لهذا مرجعا، وبخاصة المثال ١ من تلك البراءة. وقد تطلبت إزالة كبريت التيوفن thiophene sulfur سرعات حيزية منخفضة جداً، مستلزمة اوعية تفاعل ضخمة مملوءة بمادة ماصة. وعلى الرغم من هذه التدابير الاحتياطية، فان آثارا من كبريت التيوفن يمكن ان يعثر عليها.

وعليه، فقد طورت طرق محسنة لإزالة الكبريت المتبقي، وبخاصة كبريت التيوفن thiophene sulfur، من خام التلقيم النفطية المعالج هيدروجينياً. انظر، على سبيل المثال، براءتي الاختراع الأمريكيين رقم ٤,٧٤١,٨١٩ ورقم ٤,٩٢٥,٥٤٩، وقد ادرج محتوياتهما لهذا

مرجعاً. تتضمن الطرق البديلة هذه تماس خام التلقيح النفطية بهيدروجين جزيئي في ظروف تهيذيب reforming في وجود حفاز تهيذيب reforming أقل تأثراً بالكبريت، مما يؤدي إلى تحويل آثار مركبات الكبريت إلى H_2S وتشكل أول سائل خارج. أما السائل الثاني الخارج فيلامس بحفاز تهيذيب reforming عال انتقائياً في ظروف تهيذيب reforming شديدة. وفقاً لذلك، فإذا استخدمت الحفازات عالية الحساسية تجاه الكبريت، يتحمل المتمرسون أولئك عناء شديد في التقنية بالنسبة لازالة الكبريت من مادة (التلقيح) الفحم الهيدروجينية. وبهذا الإجراء، يطوّل عمر الحفاز لمدد من الزمن ذات شأن.

وإذا كانت انظمة الكبريت المنخفض تستخدم حفازات زيوليتية ذات مسامات ضخمة عالية الانتقائية فعالة اصلاً، فقد اكتشف أن إيقاف تشغيل نظام المفاعل يمكن ان يكون ضرورياً بعد بضعة أسابيع فحسب. وأصبح نظام المفاعل لوحدة من وحدات الاختبار مسدوداً بشكل منتظم بعد مدد تشغيل وجيزة من مثل هذه. ووجد بأن الانسدادات كانت متلازمة مع التسخين الى درجات حرارة عالية لانتزاع الغازات. ومع ذلك، بالرغم من أن التسخين داخل جسيمات الحفاز يعد مشكلة شائعة في معالجة الفحم الهيدروجينية hydrocarbon، فإن مدى ومعدل تكون سدادة فحم الكوك coke plug formation تجاوز أي توقع إلى حد بعيد.

الوصف العام للاختراع :

إن فإن هدف الاختراع، توفير طريقة لتهيذيب reforming الفحم الهيدروجينية hydrocarbons في ظروف كبريت منخفض، الامر الذي يتفادى المشاكل المذكورة آنفاً وقد وجد لتكون مشفوعة باستخدام حفازات تهيذيب reforming حساسة جداً وعمليات تهيذيب reforming الكبريت فيها منخفض (مكدن).

وبعد تحليل وتقصى تفصيلي لأنظمة مفاعل التهيذيب reforming، وجد أن الكبريت يصبح جزءاً مكملاً لسطوح المفاعل لدى التفاعل مع المعادن الموجودة في جدران المفاعل لتشكيل كبريتيدات مثل كبريتيد الحديد iron sulfide. وتتخلى هذه المعادن الكبريتيدية sulfided metals عن الكبريت عند ظروف تهيذيب reforming نموذجية التي يمكن ان تسمّى حفازات تهيذيب reforming حساسة جداً تجاه الكبريت، وأن القياسات الشاملة المستخدمة في خفض

محتوى الكبريت في مادة تليم الفحم الهيدروجينية تبدد بعض الشيء بسبب الكبريت المتحرر من جدران المفاعل.

وعليه، يتعلق وجه آخر للاختراع بطريقة لإزالة الكبريت الموجود على جدران أنظمة المفاعل الكبريتيدية. وبخاصة أن وجد، أن تلامس أنظمة مفاعل من هذا القبيل مع مواد تتفاعل مع الكبريتيد لتحرير الكبريت وتشكيل سطح واقٍ يكون مستحسناً بصفة خاصة لطالما الكبريت يمكن أن يسمم حفازات من هذا القبيل، حساسة جداً تجاه الكبريت.

وعلاوة على ذلك، لقد وجد بشكل يبعث على الدهشة أن سدادات فحم الكوك في أنظمة مفاعل ذي كبريت منخفض، تتضمن جسيمات وقطيرات معدن؛ تتفاوت القطيرات في حجمها حيث يصل إلى ما لا يزيد عن بضعة ميكرونات. وأدت هذه الملاحظة إلى التحقق المروع من أن هناك مشكلات جديدة، بصورة بالغة، لم يكن لها صلة بتقنيات تهذيب reforming تقليدية حيث مستويات الكبريت في العملية أعلى بكثير. ولقد اكتشف، وبالاخص، أن المشكلات الموجودة تهدد قابلية التشغيل الفعال والاقتصادي بالنسبة للأنظمة والتكامل الفيزيائي للمعدات أيضاً. ولقد اكتشف كذلك أن ظهور المشكلات هذه، بسبب ظروف الكبريت المنخفض، ودرجة ما، مستويات الماء المنخفضة.

ولقد شيدت في الأربعين سنة الأخيرة، أنظمة مفاعل تهذيب reforming حفزية من فولاذ مطاوع عادي (يتكون مثلاً من Cr و Mo بنسبة ١/٢ إلى ١). ومع مرور الزمن، بينت الخبرة العملية أن الأنظمة يمكن أن تعمل بنجاح حوالي عشرين سنة بدون فقدان كبير للقوة الفيزيائية. غير أن اكتشاف الجسيمات والقطيرات المعدنية في سدادات فحم الكوك يؤدي في النهاية إلى التحقق من الخصائص الفيزيائية لنظام المفاعل. وعلى نحو مدهش حقاً، اكتشفت ظروف كانت اعراضاً لانحلال فيزيائي شديد محتمل لنظام التفاعل الكلي، بما في ذلك أنابيب الفرن وشبكة الأنابيب وجدران المفاعل وأوساط أخرى مثل الحفازات التي تحتوي على حديد ومناخل معدنية في المفاعلات. وأخيراً، اكتشف بأن المشكلة هذه يرافقها تقحم مفرط للفولاذ الأمر الذي يجعل هشاشة للفولاذ بسبب حقن فحم العملية في المعدن. ومما يمكن تصوره أن يحدث قصور فيزيائي فاجع لنظام المفاعل.

وهكذا يتضح باستخدام تقنيات التهذيب reforming التقليدية أن التفحم لم تعد مشكلة أو همماً؛ ولا يُستوقع في الوقت الحالي أن تكون مزامنة لأنظمة انخفاض الكبريت/انخفاض الماء. ولقد افترض أنه يمكن أن تستخدم معدات تقليدية للعملية. غير أنه من الواضح أن وجود الكبريت في الأنظمة التقليدية يثبط بشكل فعال التفحم. وفي عمليات تقليدية، يتداخل كبريت العملية بطريقة ما مع تفاعل التفحم. إلا أن الحماية الملزمة لا توجد طويلاً مع أنظمة الكبريت المتدني جداً.

وتبدأ المشكلات المرافقة للتفحم بتفحم النظام الفيزيائي فحسب. ويؤدي تفحم الجدران الفولاذية إلى "التغبر المعدني metal dusting"؛ تخل عن جسيمات فعالة حفزياً وعن قطيرات مصهورة من معدن بسبب تآكل المعدن.

توفر الحبيبات المعدنية الفعالة مواقع إضافية لتشكيل فحم الكوك في النظام. ومع أن تثبيط فعالية الحفاز نتيجة التسخين إلى درجات حرارة عالية يُعدّ على العموم مشكلة ينبغي التصدي لها في عملية التهذيب reforming، إلا أن هذا المصدر الهام الجديد لتشكيل فحم الكوك يؤدي إلى مشكلة جديدة في سدادات فحم الكوك تجعل المشكلة أشد خطورة إلى حد مفرط. وفي الواقع، وجد أن الحبيبات المعدنية الفعالة المتحركة وجسيمات فحم الكوك الفعالة المتحركة تنقل عادة التسخين العالي إلى كل مكان في النظام. وتسبب الحبيبات المعدنية الفعالة تشكّل فحم الكوك فعلياً عليها وفي أي مكان تتجمع فيه الجسيمات في النظام مما يؤدي إلى سدادات فحم الكوك ومناطق ساخنة من تفاعلات انتزاع الميثان الناشئة للحرارة. نتيجة لذلك، يحصل انسداد لنظام المفاعل مبسر لا يمكن ضبطه الأمر الذي يمكن أن يؤدي إلى إيقاف تشغيل نظام بفحم الكوك في غضون أسابيع من بدء التشغيل. إلا أن استخدام العملية ونظام مفاعل الاختراع الراهن يتغلب على هذه المشكلات.

بناءً عليه، فإن جانباً آخر من الاختراع يتعلق بطريقة بالنسبة لتهديب reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons تشمل تماس الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons مع حفاز تهذيب reforming، ويفضل حفاز زيوليتي ذو حجم مسام كبير بما في ذلك معدنا قلويًا أو معدنا قلويًا ترابياً محملاً بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨، في أنظمة مفاعل موجودة أو جديدة تحتوي على سطوح كبريتيدية.

علاوة على ذلك يتعلق جانب آخر من الاختراع بنظام مفاعل يتضمن وسيلة لتوفير مقاومة للتفحم والتغبر المعدني، الأمر الذي يعد تحسيناً على أنظمة الفولاذ المطاوع التقليدية في طريقة لتهديب reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons باستخدام حفاز تهذيب reforming مثل حفاز زيوليتي ذي حجم مسام كبير بما في ذلك معدن قلوي ترابي محملاً بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨ في ظروف الكبريت فيها منخفض وتكون المقاومة كفيلة بأن تكون الهشاشة أقل من حوالي ٢,٥ ملم/سنة ويفضل أقل من ١,٥ ملم/سنة والأفضل أقل من ١ ملم/سنة وأفضل الأفضل أقل من ٠,١ ملم/سنة.

شرح مختصر للرسوم :

الشكل ١ : صورة فوتوغرافية (مكبّرة ٢٠٠ مرة) لسطح FeS قصديري يظهر منتج تفاعل دهان قصدير مع FeS شكل غطاء قصديريا، و

الشكل ٢ : صورة فوتوغرافية (مكبّرة ١٢٥٠ مرة) لسطح FeS قصديري مبيناً طبقة داخلية رقيقة من FeSn على كبريتيد الحديد تحت راسب اتخن من $FeSn_2$.

الوصف التفصيلي :

مصطلحات التعدين المستخدمة هاهنا إنما معانيها التعدينية metallurgical meanings الشائعة كما هي مبينة في دليل معادن الجمعية الأمريكية للمعادن. فعلى سبيل المثال، الفولاذ الفحمي carbon steels فولاذ ليس فيه كمية دنيا محددة لأي عنصر سبك alloying element (غير الكميات المقبولة عادة من المنجنيز manganese والسيليسيوم silicon والنحاس copper) والمتضمنة كمية عرضية فقط من أي عنصر غير الفحم carbon والسيليسيوم silicon والمنجنيز manganese والنحاس copper والكبريت sulfur والفسفور phosphorus. أما "الفولاذ المطاوع mild steels" فهو الفولاذ ذو الكمية القصوى التي حوالي ٢,٥٪ من الفحم. وفولاذ السبيكة هو الفولاذ المتضمن كميات محددة من عناصر سبك (غير الفحم والكميات المقبولة عادة من المنجنيز manganese والنحاس copper والسيليسيوم silicon والكبريت sulfur والفسفور phosphorus) ضمن الحدود المعروفة بالنسبة لفولاذ السبيكية الإنشائية constructional alloy steels، المضافة لإحداث تغييرات في الخواص الميكانيكية أو الفيزيائية. وسيحتوي فولاذ السبيكية على الكروم chromium بنسبة تقل عن ١٠٪. والفولاذ الذي لا يصدأ إنما هو أي من

انواع الفولاذ العديدة التي تحتوي على الأقل ١٠٪، بل والافضل من ١٢ إلى ٣٠٪ كروم chromium، على انه عنصر السبك الرئيسي.

إن احد اهداف الاختراع توفير طريقة محسّنة لتهديب reforming الفحم الهيدروجينية hydrocarbons باستخدام حفاز تهديب reforming، وبصفة خاصة حفاز زيوليتي كبير حجم المسام مشتملا على معدن فلوي او فلوي ترابي محمل بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨، حساس تجاه الكبريت، في ظروف الكبريت فيها قليل (منخفض). وينبغي أن تبدي — بالطبع — مثل هذه العملية، مقاومة أفضل تجاه التفتح، مما في تقنيات تهديب reforming تقليدية ذات كبريت قليل، على الرغم من انها تتضمن قليلا من الكبريت القابل ان يسم الحفاز.

ويتمثل أحد حلول المشكلة التي تطرق الاختراع الراهن إليها في معالجة مسبقة لأنظمة المفاعل الكبريتيدية الموجودة من أجل إزالة الكبريت من سطوح المفاعل وتحسين المقاومة تجاه التفتح والتغبر المعدني أثناء التهذيب reforming باستخدام حفاز تهديب reforming من مثل الحفاز، المذكور آنفاً، الزيوليتي ذي المسام الكبير والحساس تجاه الكبريت في ظروف الكبريت فيها قليل.

لقد قصد بالمصطلح "نظام مفاعل reactor system"، على النحو الذي استخدم هاهنا، مفاعل تهديب reforming واحد على الأقل وفرنه المقابل وشبكة أنابيبه المقابلة. ويتضمن المصطلح هذا كذلك مفاعلات أخرى وأفرانها وشبكات أنابيبها المقابلة حيث يعد التفتح مشكلة في ظروف الكبريت قليل فيها أو تلك الأنظمة حيث استعملت فيها ما ذكر آنفاً من حفازات زيوليتية ذات مسام ضخم وحساسة تجاه الكبريت. وتتضمن مثل هذه الأنظمة أنظمة مفاعل مستخدم في عمليات لانتراع الهيدروجين وانتراع الألكيل من الفحم الهيدروجينية hydrocarbons حرارياً. ومنه فقد قصد بـ "ظروف التفاعل"، على النحو الذي استخدم هاهنا، تلك الظروف اللازمة لتحويل لقيم الفحم الهيدروجينية hydrocarbons الى حاصل منشود.

ويمكن التصدي للمشكلات المذكورة آنفاً ذات تهذيب reforming ذي كبريت — قليل بشكل فعال باختيار مادة نظام مفاعل ملائم للتماس مع الفحم الهيدروجينية hydrocarbons أثناء المعالجة. وكما هو المعهود، فقد شيدت أنظمة مفاعل تهذيب reforming من انواع

فولاذ مطاوع او انواع فولاذ سبيكية مثل انواع فولاذ كرومية chromium، مع ظاهرة تقحم ضئيلة وتغبر تافه. ففي ظروف تهذيب reforming قياسي، على سبيل المثال، يمكن أن تدوم أنابيب فرن من $\frac{1}{2}$ Cr لمدة عشرين سنة. غير أنه وجد أن هذه الانواع من الفولاذ غير ملائمة في ظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل فهي تغدو قصمة embrittled بظاهرة التقحم في غضون سنة واحدة تقريباً. فعلى سبيل المثال، فقد وجد أن فولاذاً من Cr و Mo بنسبة $\frac{1}{2}$: ١ متقهما وقصما بمعدل يزيد عن ١ ملم/سنة.

علاوة على ذلك فقد وجد أن المواد التي روعيت في تطبيق تعديني قياسي لتكون مقاومة للتسخين العالي وللتقحم وجد أنها ليست بالضرورة مقاومة في ظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل. فعلى سبيل المثال، فالسبائك الغنية بالنيكل مثل إنكولوي incoloy ٨٠٠ و ٨٢٥ (Incoloy 800, 825) وإنكونل ٦٠٠ (Inconel 600) ومارسل (Marcel) وهابنيز ٢٣٠ (Haynes 230) غير مقبولة على أنها تظهر انتزاع غاز بالتسخين العالي وتغبر مفرطين.

ومع ذلك فإن ٣٠٠ سلسلة من انواع الفولاذ التي لا تصدأ ويفضل ٣٠٤ و ٣١٦ و ٣٢١ و ٣٤٧ تعد مقبولة على أنها مواد لأجزاء على الأقل من نظام المفاعل وفقاً للاختراع الراهن التي تماس الفحم الهيدروجينية hydrocarbons. فقد وجد أنها أكثر مقاومة للتقحم من انواع الفولاذ المطاوعة ومن السبائك الغنية بالنيكل.

وثمة مناطق معينة من أنظمة المفاعل، يمكن أن تصبح درجات حرارة متركزة مفرطة بالارتفاع أثناء التهذيب reforming (٩٠٠-١٢٥٠°ف (درجة فهرنهايت)). وهذه هي الحال، بصفة خاصة، في أنابيب فرن، وفي طبقات الحفاز، حيث تحدث تفاعلات انتزاع الميثان ناشرة للحرارة ضمن حدوث، عادة، كريات فحم الكوك مسببة مناطق ساخنة متركزة. وبينما ذلك مفضل لأنواع فولاذ مطاوعة وسبائك غنية بالنيكل، فإن ٣٠٠ من انواع الفولاذ التي لا تصدأ، تظهر بعضاً من انتزاع الغاز بالتسخين وبعضاً من التغبر عند حوالي ١٠٠٠°ف (٥٣٧,٨°م). وهكذا، وعلى الرغم من أنه مفيد، فإن السلاسل ٣٠٠ من انواع الفولاذ التي لا تصدأ ليست المادة الافضل للاستعمال في الاختراع الراهن.

بل إن أنواع الفولاذ الغنية بالكروم chromium من مثل ٤٤٦ و ٤٣٠ أكثر مقاومة للتفحم من السلاسل ٣٠٠ لأنواع الفولاذ التي لا تصدأ. ومع ذلك فإن أنواع الفولاذ هذه لا تعد هي المنشودة بسبب الخواص المقاومة للحرارة (حيث تميل لأن تصبح قصمة).

ومن المواد المقاومة التي تفضل على السلاسل ٣٠٠ لأنواع الفولاذ التي لا تصدأ للاستعمال في الاختراع الراهن النحاس copper والقصدير tin والزرنيخ arsenic والانتيمون antimony والبزموت bismuth والكروم chromium والجرمانيوم germanium والإنديوم indium والسليوم selenium والتلوريوم tellurium والصفير ومركبات معدنية متداخلة وسبائك منها (مثلاً، سبائك Cu-Sn alloys، وسبائك Cu-Sb alloys، والقصديرات stannides والانتيمون antimonides والبزموتيدات bismuthides... إلخ). وهذا ويمكن أن تبدي أنواع الفولاذ وحتى السبائك الغنية بالنيكل nickel-rich alloys المحتوية على هذه المعادن يمكن ان تبدي تفحماً منخفضاً.

ولا تفضل أنظمة المفاعل المعرضة مسبقاً إلى تلقيم هيدروجيني تحتوي كبريتاً عندما تستخدم أنظمة من هذا القبيل أنظمة حفزية زيوليتية ذات مسام ضخم حساسة تجاه الكبريت ذكرت آنفاً. ففي مثل هذه الأنظمة، يتفاعل الكبريت مع المعادن في نظام المفاعل لتشكيل، على سبيل المثال، FeS. وقد يتسبب استخدام لاحق لنظام المفاعل، وخاصة عند استخدام الحفاز الزيوليتي الحساس تجاه الكبريت، في إيقاف تشغيل النظام إيقافاً مبتسراً، ذلك لأن الكبريت يتحرر من جدران المفاعل في ظروف درجات الحرارة فيها مرتفعة وقد يسمم الحفاز.

ويمكن ان تعالج أنواع الفولاذ ذات الكبريتيد الأنفة هذه او تكبت، وفقاً للاختراع الراهن، لإزالة الكبريت من جدران المفاعل و/أو ليثبت الكبريت من التحرر من جدران المفاعل ولطلاء جدران المفاعل بمادة تقلل، الى حد كبير، من انتزاع الغاز بالتسخين العالي وتقلل من ظاهرة التفحم والتغبر المعدني في ظروف التفاعل.

وفي نموذج مفضل، توفر هذه المواد على أنها طلاء معدني أو كساء أو دهان (مثلاً، دهانات أكسيدية oxide paints) أو طلاء آخر لمادة تشييد قاعدة. وهذا مفيد بصفة خاصة، من أمكن ان تستعمل مواد تشييد تقليدية من مثل أنواع الفولاذ المطاوعة مع سطح تماس الفحم

الهيدروجينية hydrocarbons المعالجة فقط. ومن بين هذه المواد يفضل القصدير tin بوجه خاص، على أنه يتفاعل مع السطح لتوفير غطاء له مقاومة ممتازة تجاه التآكل عند درجات حرارة أعلى، وهو يقاوم تقشّر وتحسف الطلاء. ويعتقد كذلك ان طبقة تتضمن قصديرا يمكن ان يصل سمكها الى ١/١٠ ميكرون وأنها تحول دون ظاهرة التآكل. وبالإضافة إلى ذلك، فقد لوحظ أنه باستخدام من مثل أنظمة مفاعل هكذا فإن، القصدير tin يهاجم السطوح المعدنية الكبريتيدية بما فيه حلول FeS محل الكبريت وتحرر H₂S. وهكذا، فإن استخدام مواد مقاومة من مثل القصدير tin على نظام المفاعل للحيلولة دون انتزاع غاز بالتسخين العالي وتحول دون ظاهرة التآكل والتآكل المعدني ويمكن ان يحمي كذلك الحفازات الحساسة تجاه الكبريت إذا طبقت على أنظمة المفاعل الكبريتيدي.

وحيث التطبيق، يفضل ان تستخدم المواد المقاومة في تركيبة شبيهة بالدهان (يُشار إليها لاحقاً بـ "دهان") على نظام مفاعل جديد أو موجود من مثل دهان يمكن ان يرش ويمسح ويصبغ الخ، على سطوح نظام المفاعل من مثل أنواع الفولاذ المطاوعة أو أنواع الفولاذ التي لا تصدأ. وأفضل الافضل أن يكون مثل هذا دهانا قابلا للانحلال، تفاعليا، دهان يحتوي على قصدير tin، يُختزل إلى قصدير tin تفاعلي ويشكل قصديرات معدنية (مثلا، قصديرات الحديد وقصديرات نيكل/حديد) عند التسخين في جو مختزل.

وأفضل الافضل أن يحتوي الدهان المذكور آنفاً أربعة مكونات على الأقل (أو مكافئاتها الوظيفية)؛ (i) مركب قصدير tin قابل للانحلال بفعل الهيدروجين، (ii) جملة مذيب، (iii) معدن قصدير tin قسم تقسيما ناعما و (iv) أكسيد قصدير tin على أنه عامل ينشرب كالاسفنج/تشتيت/ربط. وينبغي أن يحتوي الدهان مواد صلبة مقسمة تقسيما ناعما لتقليل حدوث الترسيب إلى الحد الأدنى، ولا ينبغي أن يحتوي على مواد غير فعالة، تلك التي تحول دون تفاعل القصدير tin الفعال مع سطوح نظام المفاعل.

وهذا وتسن اكتانوات القصدير tin بالفائدة، أو نيودكانوات القصدير tin بخاصة مركب القصدير tin القابل للانحلال بفعل الهيدروجين، وتعد التركيبات التجارية من هذا المركب بحد ذاته متاحة متيسرة وسوف تجف جزئياً حتى تصبح على شكل طبقة شبيهة بالعلك على سطح فولاذي؛ طبقة لن تتشقق و/أو تتصدع. وإن هذه الصفة ضرورية لأي تركيب طلاء يستعمل

في هذا السياق لأنه من الممكن تخيل ان المادة المغطية ستختزن لأشهر قبل المعالجة بالهيدروجين. وعليه فاذا غطيت اجزاء قبل ان تركب، فعليها ان تقاوم التشطي أثناء التشييد. وكما لوحظ آنفا فإن أكتانوات القصدير tin متاح تجارياً. ويعد ثمنه معقولاً وسوف يتحلل يتفكك برفق إلى طبقة قصدير tin فعالة تشكل قصدير حديد في الهيدروجين عند درجات حرارة منخفضة كمثل ٦٠٠ ف (٣١٥,٦ م°).

فلا ينبغي ان يستخدم أكتانوات القصدير tin وحده في دهان. فهو ليس لزج بما فيه الكفاية، وحتى وإن تبخر المذيب منه، يقطر السائل المتبقي ويجري على السطح المطلي. وبالمزاولة، على سبيل المثال، إذا ما استخدمت مثل تلك لطلاء أنبوب فرن أفقي، فستجمع في أسفل الأنبوب.

اما المكون (iv)، أكسيد القصدير tin عامل إسفنج/انتشار/ربط، فهو مركب مسامي يحتوي على قصدير tin يمكن أن ينتشف مركبا قصديريا معدني - عضوي، بل ويمكن أن يختزل إلى قصدير tin فعال في جو الاختزال. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن معالجة أكسيد بالقصدير tin من خلال طاحونة غروانية لإنتاج جسيمات دقيقة جداً تقاوم الترسيب السريع. وستوفر إضافة أكسيد القصدير tin دهاناً يصبح جافاً باللمس ويقاوم الجريان.

وبخلاف مكثفات دهان معهودة، يُختار المكون (iv) بحيث يصبح جزءاً فعالاً من الطلاء إذا اختزل. ولا يكون خاملاً مثل السيليكا المتشكّلة؛ وهي مكثف دهان معهود، مخلفاً بعد المعالجة طلاء سطحياً غير فعال.

ويضاف معدن قصدير tin مقسم ناعماً (مجزأ)، المكون (iii)، لضمان ان القصدير المعدني متاح ليتفاعل مع السطح المراد طليه عند درجة حرارة منخفضة قدر الإمكان، حتى في جو غير اختزالي. يفضل أن يكون حجم جسيم قصدير ميكرونا واحداً إلى ٥ ميكرونات مما يتيح تغطية السطح المراد طليه بمعدن القصدير تغطية ممتازة. ويمكن ان تحصل ظروف غير اختزالية أثناء تجفيف الدهان وربط المفاصل الانبوبة. ويضمن وجود القصدير المعدني حتى ولو لم يختزل جزء من الطلاء بالكامل، ان معدن القصدير سيكون ليتفاعل وليشكّل الطبقة المنشودة من القصدير.

هذا وينبغي أن يكون المذيب غير سام، وفعّالاً لجعل الدهان قابلاً للرش قابلاً للانتشار اذا ما رغب. وينبغي أن يتبخّر سريعاً كذلك وأن يكون له خواص مذيب متوافقة فيما يتعلق بالمركب القصديري القابل للانحلال بفعل الهيدروجين. ويعد غول ايزوبروبيل الافضل في حين يمكن ان يكون الهكسان والبنتان مفيدَيْن، عند الضرورة، غير ان الاستون يميل لترسيب مركبات القصدير العضوية.

ويمكن ان يستخدم في نموذج من النماذج، دهان قصديري من ٢٠٪ قصدير tin تن-كيم (Ten-Cem) (أكتانوات قصديري stannous octanoate في حمض أوكتان octanic acid أو نيوديكانوات neodecanoate في حمض نيوديكان neodecanoate acid)، أكسيد قصدير، ومسحوق معدن القصدير tin metal powder وغول ايزوبروبيل isopropyl alcohol.

هذا ويمكن استعمال دهان القصدير بطرق كثيرة. فعلى سبيل المثال يمكن دهن أنابيب فرن نظام المفاعل كل على حدة أو على أنها وحدات. ويمكن أن يتضمن نظام مفاعل تهيذيب reforming، وفقاً للاختراع الراهن، أعداداً مختلفة من وحدات انبواب الفرن (مثلاً حوالي ٢٤ وحدة أنبوية الفرن) ذات عرض وطول، وارتفاع ملائم مناسب (مثلاً ذات طول حوالي ١٠ أقدام (٣,٠٥ م)، وعرض حوالي ٤ أقدام (١,٢٢ م) وارتفاع حوالي ٤٠ قدماً (١٢,١٩ م)). والمعهود ان تشمل وحدة من رواستين من قطر مناسب، ويفضل قدمين (٦٠,٩٦ سم) في كل قطر، موصولة بنحو اربع الى عشر انابيب (ج أنبوية) على شكل حرف U ومن طول مناسب (مثلاً، طول حوالي ٤٢ قدماً (١٢,٨ م)). وعليه، يمكن أن تتفاوت مساحة السطح الكلية المراد دهنها في الوحدات تفاوتاً واسعاً؛ على سبيل المثال يمكن أن تبلغ في أحد النماذج حوالي ١٦,٥٠٠ قدم^٢ (١٥٣٣ م^٢).

إن دهان الوحدات بدلاً من الأنابيب كل على حدة يمكن ان يفيد، على الاقل من اربعة وجوه : (i) يقتضي دهان الوحدات بدلاً من الأنابيب كل على حدة ان يتفادى الإلتلاف الحراري للدهان القصديري لأنه عادة ما تعالج مكونات الوحدات حرارياً عند درجات حرارة مرتفعة جداً أثناء الإنتاج؛ (ii) سيكون دهان الوحدات أسرع وأقل تكلفة من دهان الأنابيب كل على حدة؛ (iii) سيقضي دهان الوحدات ان يكون اكثر جدوى أثناء جدولة الإنتاج؛ و (iv) إن دهان الوحدات سيمكن من دهان الوصلات الملحومة.

ايا كان دهان الوحدات قد لا يمكن من طلاء الأنابيب بالكامل بالدهان كما لو دهنت الأنابيب كل على حدة. وإذا كان الطلاء غير كافٍ، يمكن طلي الأنابيب كلا على حدة. ويفضل ان يرش الدهان داخل الأنابيب والرواسات. وينبغي ان يستعمل ما يكفي من الدهان لطلاي الأنابيب والرواسات بالكامل. فاذا رشّت الوحدة ينبغي ان تترك تجف لمدة ٢٤ ساعة تقريباً، يلي ذلك استخدام تيار بطيء من النتروجين المسخن (مثلاً حوالي ١٥٠°ف (٦٥,٦°م لمدة ٢٤ ساعة). ويفضل، بعد ذلك، ان يستخدم طليّة ثانية من الدهان وأن تجفف أيضاً بالطريقة المذكورة أعلاه. وبعد ان يستعمل الدهان، من المفضل ان تحفظ الوحدات تحت ضغط نتروجيني طفيف وينبغي الا تعرض لدرجات حرارة تزيد عن حوالي ٢٠٠°ف (٩٣,٣°م). وقبل التركيب، لا ينبغي ان تعرض للماء إلا أثناء الاختبار المائي.

كذلك تعد الدهانات الفعالة ذات الحديد مفيدة في الاختراع الراهن. ويفضل أن يحتوي مثل هذا الدهان الفعال ذو الحديد على مركبات قصديرية متنوعة التي اضيف اليها الحديد بمقادير تصل إلى ثلث Fe/Sn بالوزن.

يمكن أن تكون إضافة الحديد، على سبيل المثال، على شكل Fe_2O_3 . وإضافة الحديد إلى دهان يحتوي قصديراً ستضفي مزايا بارزة، وبخاصة أنها : (i) ستيسر (ستسهّل) تفاعل الدهان لتشكيل قصديريدات حديد وبذلك تعمل على أنها لحام، (ii) ستخفف تركيز النيكل في طبقة القصديريد وبذلك توفر حماية افضل ضد التسخين العالي، و (iii) وسيستنتج في دهان يتحمل حماية قصديريدات الحديد ضد انتزاع الغاز بالتسخين العالي حتى ولو لم يتفاعل السطح الاساسي جيداً.

وعلى الرغم من ذلك هناك وسيلة أخرى لمنع ظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي والتغيسر المعدني في نظام المفاعل ذي الكبريت القليل، تشمل استخدام طلاء او كساء المعدن على انواع فولاذ غنية بالكروم chromium موجودة في نظام المفاعل. ويمكن أن تتألف هذه اطلاء او اكسية المعدن من قصديرا tin او انتيمون antimony او بزموث bismuth أو زرنيخ arsenic. ويفضل القصدير tin بصفة خاصة. ويمكن ان تستخدم الاطلاء أو الأكسية هذه بطرق تشمل الطلاء الكهربائي، الترسيب البخاري ونقع الفولاذ الغني بالكروم chromium في حمّام معدن مصهور.

ولقد وجد أنه في أنظمة مفاعل حيث تشكل كل من ظاهرة التآكل وانتزاع الغاز بالتسخين العالي والتآكل المعدني مشكلة بصفة خاصة تتمثل في أن طلاء أنواع الفولاذ الغنية بالكروم chromium، والمحتوية على النيكل بطبقة من القصدير tin يحدث طبقة وقائية مضاعفة. وينتج طبقة داخلية غنية بالكروم chromium تقاوم ظاهرة التآكل وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي والتآكل المعدني وينتج طبقة قصدير tin خارجية تقاوم كذلك ظاهرة التآكل وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي والتآكل المعدني. ويحدث هذا بسبب أنه عند عرض الفولاذ الغني بالكروم المطلي بالقصدير tin لدرجات حرارة تهيئ reforming معهودة من مثل حوالي ١٢٠٠°ف (٦٤٨,٨°م)، فإنه يتفاعل مع الفولاذ مشكلاً قصديريداً نيكل/حديد غنية بالنيكل. وبذلك، يصل النيكل من سطح الفولاذ على أفضل ما يكون، مخلفاً طبقة من الفولاذ الغني بالكروم chromium. قد يكون، في بعض الحالات، من المرغوب فيه إزالة طبقة قصديريد النيكل الحديد من الفولاذ الذي لا يصدأ لكشف طبقة الفولاذ الغني بالكروم chromium.

فلقد وجد، على سبيل المثال، أنه إذا استخدم كساء قصدير tin على فولاذ لا يصدأ من درجة ٣٠٤ وسخن عند حوالي ١٢٠٠°ف (٦٤٨,٩°م)، كانت نتيجة لذلك طبقة فولاذية غنية بالكروم chromium تحتوي على حوالي ١٧٪ كروم chromium وليس فيها نيكل، مقارنة مع فولاذ لا يصدأ من درجة ٤٣٠.

وعند استخدام معدن القصدير tin طلاء أو كساء على الفولاذ الغني بالكروم chromium، فإنه قد يكون من المرغوب فيه تغيير سمك طلاء أو كساء المعدن لبلوغ مقاومة منشودة تجاه ظاهرة التآكل وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي وظاهرة التآكل المعدني. ويحصل هذا مثلاً عن طريق ضبط الفترة الزمنية التي ينقع فيها الفولاذ الغني بالكروم chromium في حمام من قصدير tin مصهور. ويؤثر هذا كذلك على سمك طبقة الفولاذ الغنية بالكروم chromium الناتجة. وقد يكون من المرغوب فيه أيضاً تغيير درجة حرارة المعالجة أو تغيير تركيب الفولاذ الغني بالكروم chromium الذي يطلى وللتحكم بتركيز الكروم chromium في طبقة الفولاذ الغنية بالكروم chromium الناتجة.

ولقد وجد إضافة الى ذلك ان انواع الفولاذ المطلية بالقصدير tin يمكن ان يحمي كذلك تجاه ظاهرة التفحم وتجاه التغير المعدني وتجاه ظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي بعملية معالجة لاحقة تتضمن استخدام طلاء اكسيد رقيق، ويفضل أكسيد الكروم chromium، من مثل Cr_2O_3 . وسيكون هذا الطلاء رقيقاً مثلاً بسمك بضعة ميكروم $chromium$ -تترات. وسيحمي استخدام مثل أكسيد كروم chromium الألمنيوم بمثل ما يحمي انواع الفولاذ المطلية بالقصدير tin، من ذلك مثلاً انواع الفولاذ "المطلية بالالومنيوم" الالونية Alonized في ظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل.

يمكن ان تستخدم طبقة أكسيد الكروم chromium بطرق متنوعة تتضمن: استخدام دهان كرومات chromium أو ثنائي كرومات chromium يليه عملية اختزال؛ معالجة بخار بمركب كروم chromium عضوي أو استخدام معدن الكروم chromium يليه أكسدة الفولاذ الناتج المطلي بالكروم chromium.

ولقد أظهر فحص أنواع الفولاذ المطلية بالقصدير كهربائياً التي تعرضت لظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل لفترة زمنية كبيرة أنه إذا ما نتجت طبقة من أكسيد الكروم chromium فوق سطح طبقة القصدير أو تحتها، فإن طبقة أكسيد الكروم chromium لا تسبب تلفاً تدريجياً لطبقة القصدير بل يبدو بأنها تجعل الفولاذ يقاوم أكثر ظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي والتغير المعدني. بناء عليه، فإن استخدام طبقة من أكسيد كروم chromium على انواع الفولاذ المطلية إما بالقصدير أو الالومنيوم ستؤدي إلى انواع من الفولاذ تقاوم بشكل اكبر ظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي في ظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل. ولعملية المعالجة اللاحقة هذه تطبيقات معينة في معالجة أنواع الفولاذ المطلية بالقصدير أو الألمنيوم التي هي بحاجة إلى إصلاح بعد تعرض طويل لظروف تهذيب reforming الكبريت فيها قليل.

وفي حين لا يرغب التقيد بأية نظرية، يعتقد أنه يمكن ان تختار وان تصنف ملائمة المواد المختلفة بالنسبة للاختراع الراهن وفقاً لاستجابتها لاجواء التفحم فالحديد والكوبلت والنيكل تشكل — على سبيل المثال — كبريدات غير مستقرة نسبياً فهي — بالتالي — ستتفحم، وتخضع الى الكوك والغبار أما عناصر من مثل الكروم chromium والنيوبيوم والفناديوم

والفولفرام والموليبدنوم والتنتال والزركونيوم فتشكل كربيدات مستقرة تقاوم أكثر ظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين والتغير وعناصر من مثل القصدير tin، والانتيمون antimony والبزموت لا تشكل كربيدات أو فحم كوك. وهذه المركبات يمكن أن تشكل مركبات مستقرة مع معادن كثيرة مثل الحديد، والنيكل والنحاس copper في ظروف تهذيب reforming. وتعد القصديريجات والانتيمونيدات antimony والبزموتيدات ومركبات الرصاص، والزنابق، والزرنيخ arsenic، والجرمانيوم germanium، والإنديوم indium، والتلوريوم tellurium، والسيلينيوم selenium، والتاليوم، والكبريت والأكسجين تعد مقاومة كذلك. هناك صنف آخر من المواد يتضمن عناصر مثل الفضة، والنحاس copper، والذهب، والبلاتين وأكاسيد مقاومة للصهر مثل السيليكا والألومينا. تقاوم هذه المواد ولا تشكل كربيدات تتفاعل مع معادن أخرى في بيئة التفحم تحت ظروف تهذيب reforming.

ولأنه يمكن أن تتعرض مناطق مختلفة من نظام المفاعل بالنسبة للاختراع (مثلاً مناطق مختلفة في فرن) لمدى واسع من درجات الحرارة، فإنه يمكن اختيار المادة وسمك الطلاء على مراحل، بحيث يفاد بمقاومات أفضل تجاه ظاهرة التفحم في تلك المناطق من النظام المواجهة للدرجات الحرارة الأعلى. وعلى أية حال، ينبغي أن يستعمل الطلاء المقاوم للتفحم بمقدار بحيث لا تستهلك كبريتيدات المعدن الموجودة في نظام المفاعل الطلاء الواقى بأكمله. ويفضل أن يثبت أي باق من الكبريت في السطوح الكبريتيدية. ويقصد بالمصطلح "مثبت"، كما استعملها هنا، استخدام طلاء الطلاء المقاوم لظاهرة التفحم المتوافر فوق المعدن الكبريتيدي بحيث لا يتحرر الكبريت من السطح المطلي كثيراً.

وفيما يتعلق باختيار المواد، فقد اكتشف أن سطوح معدن المجموعة ٨ المؤكسدة مثل الحديد، والنيكل والكوبلت أنها أكثر نشاطاً من حيث ظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي ومن حيث حادثة التفحم من نظرائها غير المؤكسدة، فقد وجد مثلاً أن عينة محمصة بالهواء من فولاذ لا يصدأ ٣٤٧ كانت أكثر نشاطاً بشكل كبير من عينة غير مؤكسدة من الفولاذ نفسه. ويعتقد أن هذا يرجع إعادة اختزال انواع الفولاذ المؤكسدة التي تقدم معدن حديد و/أو نيكل على شكل حبيبات ناعمه. وتعد مثل هذه المعادن نشيطة بصفة خاصة بالنسبة لظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي. ولذلك من المرغوب فيه تفادي هذه المواد قدر الإمكان

أثناء عمليات التجديد المؤكسدة، مثل تلك المستخدمة عادة في عملية تهذيب reforming حفزي. غير أنه وجد أن فولاذ لا يصدأ من سلاسل ٣٠٠ محمصا بالهواء ومطلي بالقصدير tin يمكن أن يوفر مقاومة تجاه ظاهرة انتزاع الغاز بالتسخين العالي وتجاه التفحم مماثلة لتلك لعينات غير محمصة من الفولاذ نفسه الذي لا يصدأ من سلاسل ٣٠٠ المطلي بالقصدير tin.

علاوة على ذلك، فسيقدر أن الأكسدة تشكل مشكلة في أنظمة حيث حساسية الحفاز تجاه الكبريت ليست من الأهمية، ويستخدم الكبريت لكبت سطوح المعدن. فإذا أصبحت مستويات الكبريت في هذه الأنظمة غير كافية، فإن أي كبريتيد معدن، تشكّل على سطوح معدن سيختزل إلى معدن محبب ناعم بعد حادثة أكسدة واختزال. وسيكون المعدن هذا فعالا جدا بالنسبة لظاهرة انتزاع الغاز وظاهرة التفحم. وبالفعل فإن هذا يسبب اخفاقا هائلا للتعيين (علم المعادن) حدث رئيسي في انتزاع الغاز.

وكما ذكر اعلاه يمكن ان يحدث درجات حرارة مرتفعة بإفراط في طبقات الحفاز عندما تسبب تفاعلات انتزاع الميثان الناشئة للحرارة ضمن كريات فحم الكوك مناطق ساخنة موضعية. وهذه البقع الساخنة تطرح كذلك مسألة في أنظمة مفاعل تهذيب reforming تقليدي (إلى مساحات أخرى في عملية المعالجة الكيميائية والبتروكيميائية).

فقد لوحظ على سبيل المثال، أن شبكات (مناخل) الأنبوب المركزي في اجهزة التهذيب reforming تضعف موضعياً وتشكّل ثقوباً، ومما يؤدي في آخر الأمر، إلى انتقال الحفاز. ومن الواضح ان درجات الحرارة في عمليات تهذيب reforming تقليدية تكون داخل كريات فحم الكوك أثناء التشكيل والحرق مرتفعة إلى درجة كافية للتغلب على قدرة الكبريت في العملية في افساد ظاهرة انتزاع الغاز وظاهرة التفحم والتغير. لهذا فإن الشبكات (المناخل) المعدنية تتفحم وهي حساسة أكثر تجاه الضمور بأكسدة بين الحبيبات (وهي نوع من التآكل) أثناء عملية التجديد، وتكبر فتحات (المنخل) الشبكة وتشكّل ثقوب.

وهكذا فإن تعاليم الاختراع الراهن قابلة للتطبيق بالنسبة لتهذيب reforming تقليدي بقدر ما تطبق على مناطق أخرى في عملية معالجة كيميائية وبتروكيميائية أخرى. من الممكن، مثلاً ان تستعمل الاطلاء والاكسية والاطلاء المذكورة أعلاه في إعداد شبكات (مناخل) لأنبوب مركزي لتفادي تشكّل ثقوب وانتقال حفاز بشكل مفرط. إضافة الى ذلك يمكن تطبيق التعاليم

على أية أنابيب فرن قد تكون عرضة للتفحم ولانتزاع الغاز والتغير المعدني من مثل أنابيب فرن في افران الفحم الحجري.

فضلا عن ذلك لما كانت التقنيات المذكورة ها هنا يمكن ان تستخدم في التحكم بظاهرة التفحم وظاهرة انتزاع الغاز والتغير المعدني عند درجات حرارة مرتفعة الى حد بعيد فإنه يمكن ان تستخدم في افران تكسير تشتغل عند درجات حرارة تتراوح من حوالي ١٤٠٠°ف (٧٦٠°م) إلى حوالي ١٧٠٠°ف (٩٢٦,٧°م)، فمثلا، يمكن مثلا التحكم بتلف الفولاذ الحاصل في افران تكسير تشتغل عند درجات الحرارة تلك، وذلك باستخدام اطلاء معدنية مختلفة. ويمكن ان تستخدم هذه الاطلاء المعدنية بالصهر وبالطلاء الكهربائي والدهان. ويفضل الدهان بصفة خاصة.

فعلى سبيل المثال، إن طلاء من الانتيمون antimony المستخدم على انواع فولاذية تحتوي على حديد يحمي انواع الفولاذ هذه من التكويك ومن التفحم ومن انتزاع الغاز ومن والتغير المعدني في ظروف تكسير المذكورة، وفي الواقع فإن دهان الانتيمون antimony المستخدم على انواع الفولاذ التي تحتوي على حديد يوفر حماية ضد التفحم وضد انتزاع الغاز وضد التغير المعدني عند ١٦٠٠°ف (٨٧١,١°م).

وإن طلاء من البزموت bismuth مستخدم على سبائك فولاذية غنية بالنيكل (مثل Inconel انكونل ٦٠٠) يمكن ان يحمي تلك الانواع من الفولاذ من التفحم ومن انتزاع الغاز والتغير المعدني في ظروف تكسير. وقد ثبت هذا عند درجات حرارة لا تزيد عن ١٦٠٠°ف (٨٧١,١°م).

اما الاطلاء التي تحتوي على البزموت bismuth فيمكن ان تستخدم في انواع الفولاذ التي تحتوي على حديد وتوفر حماية ضد التفحم وضد انتزاع الغاز وضد التغير المعدني في ظروف تكسير. كذلك يمكن ان يستخدم طلاء معدني يشتمل على جمع من البزموت، والانتيمون antimony و/أو القصدير.

وبالنظر مرة أخرى في عملية تهذيب reforming الكبريت فيها قليل، يمكن ان تستخدم تقنيات أخرى للتصدي للمشكلة المكتشفة وفقاً للاختراع الراهن. فهي يمكن ان تستخدم مع اختيار مادة مناسبة لنظام المفاعل، او يمكن ان تستخدم لوحدها. ويفضل من بين التقنيات

الإضافية إضافة عامل (عوامل) غير كبريتي، مضاد للتفحم ومضاد لانتزاع الغاز بالتسخين العالي أثناء عملية التهذيب reforming. ويمكن ان تضاف هذه العوامل بشكل متواصل خلال المعالجة ومن ثم تتفاعل مع سطوح نظام المفاعل تلك التي تماس الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons، او قد تستخدم على أنها معالجة مسبقة لنظام المفاعل.

وفي حين لا يرغب التقيد بأية نظرية، يعتقد أن هذه العوامل تتفاعل مع سطوح نظام المفاعل عن طريق تفككه ومهاجمة سطح لتكوين مركبات معدنية متداخلة من حديد و/أو نيكل، مثل مركبات قصديريجات stannides، وانتيمونيدات antimonides، وبزموتيدات bismuthides، وجرمانيدات germanides، وانديجات indides، وسلنيدات selenides، وتلوريدات tellurides، وبلوميدات plumbides وزرنيديات arsenides، إلخ. وهذه المركبات المعدنية المتداخلة مقاومة للتفحم ومقاومة لانتزاع الغاز بالتسخين العالي وتعتبر ويمكن ان يحمي التركيب المعدني الأساسي. وبالمثل، فقد تسمح هذه العوامل بانتزاع الكبريت في صورة H_2S من أنظمة المفاعل المكبرتة مسبقاً.

ويعتقد، كذلك، أن المركبات المعدنية المتداخلة أكثر ثباتاً من الكبريتيدات المعدنية التي تشكلت في أنظمة حيث استخدم H_2S لكبت فعالية المعدن، وهذه المركبات لم تختزل بالهيدروجين كما هو الحال بالنسبة للكبريتيدات المعدنية. ونتيجة لذلك فهي أقل ميلاً لترك النظام من الكبريتيدات المعدنية. وعليه فإن الإضافة المتواصلة لمثبط تفحم مع التلقيم يمكن ان يخفض الى ادنى حد.

ويفضل ان تشمل العوامل غير الكبريتية، المضادة للتفحم ولانتزاع الغاز، ان تشمل مركبات عضو — معدنية مثل مركبات قصدير عضوية organo-tin compounds، ومركبات انتيمون عضوية organo-antimony compounds، ومركبات بزموت عضوية organo-bismuth compounds، ومركبات زرنيخ عضوية organo-arsenic compounds، ومركبات رصاص عضوية organo-lead compounds. وتشمل مركبات رصاص عضوية ملائمة رباعي إيثيل ورباعي ميثيل الرصاص tetraethyl and tetramethyl lead. ومركبات القصدير العضوية يفضل من، بصفة خاصة، مثل رباعي بوتيل القصدير وثلاثي ميثيل هيدريد القصدير

Tetraethyl tin and tetramethyl tin hydride

هناك بالإضافة الى ذلك، مركبات عضوية معدنية محددة تشمل نيودكانوات البزموت bismuth neodecanoate، وأكتوات الكروم chromium octoate، ونفتينات النحاس copper naphthenate، وكربوكسيلات المنجنيز manganese carboxylate، ونيودكانوات البلاديوم palladium neodecanoate، ونيودكانوات الفضة silver neodecanoate، ورباعي بوتيل جرمانيوم tetrabutyl germanium، وثلاثي بوتيل انتيمون tributyl antimony، وثلاثي فنيل انتيمون triphenyl antimony، وثلاثي فنيل زرنيخ triphenyl arsenic، وأكتوات الزركونيوم zirconium octoate.

أما كيف وأين تضاف هذه العوامل إلى نظام المفاعل فليسا حرجين، وهما يعتمدان، قبل كل شيء، على مميزات تصميم عملية معينة. فهي يمكن ان تضاف، مثلا، بشكل متواصل أو غير متواصل مع التلقيم.

وعلى أية حال لا تفضل اضافة العوامل إلى التلقيم لأنها تميل للتجمع في الأجزاء الأولى من نظام المفاعل. وقد لا توفر هذه حماية مناسبة في المناطق الأخرى من النظام. ويفضل ان توفر العوامل على انها طلاء سابق للتركيب، وسابق للتشغيل أو في المكان (أي في النظام المتوفر). فإذا أضيفت في المكان، اقتضى إجراء ذلك بعد عملية تجديد الحفاز تماماً. ويمكن ان تستخدم اطلاء رقيقة جداً. فإنه يعتقد مثلاً، انه اذا استخدمت مركبات قصدير tin عضوية، فإن اطلاء قصديريات حديد بسمك ٠,١ ميكرون تكون فعالة.

هناك طريقة مفضلة في طلاء العوامل على سطح مفاعل متوفر أو جديد أو أنبوب فرن متوفر أو جديد، تقوم على تفكيك مركب عضو معدني في جو هيدروجيني عند درجات حرارة من نحو ٩٠٠°ف (٤٨٢,٢°م). بالنسبة لمركبات القصدير العضوية، فإن هذه الطريقة تنتج، على سبيل المثال، قصديرا معدنيا فعالا على سطح الأنبوب. وسيتفاعل القصدير عند درجات الحرارة كذلك مع معدن السطح لكبت فعاليته.

تعتمد درجات حرارة الطلاء المثلى على المركب العضو معدني المعين على مزائج المركبات إذا كانت السبائك منشودة. ومن المعهود انه يمكن ان يؤدي فائض من عامل الطلاء العضو معدني الى ان يخفق داخل الأنابيب عند معدل تدفق هيدروجين مرتفع لنقل عامل الطلاء خلال النظام في ضباب. من ثم يمكن ان يخفض معدل التدفق ليتاح لضباب معدن

الطلاء لطلاء والتفاعل مع أنبوب الفرن أو سطح المفاعل. وبدلاً من ذلك، يمكن أن يدخل المركب بخاراً، يتفكك ويتفاعل مع جدران الأنابيب الساخنة أو مع المفاعل في جو اختزال. وكما نوقش آنفاً، يمكن أن تعالج أنظمة مفاعل تهذيب reforming عرضية لظاهرة التفحم والتغير المعدني وانتزاع الغاز بالتسخين العالي باستخدام طلاء قابل للتفكك يحتوي على مركب قصديري عضو معدني قابل للتفكك، يمكن أن تعالج تجاه تلك المناطق من نظام المفاعل الأكثر عرضة لظاهرة التفحم. إن طريقة من هذا القبيل تعمل جيداً وبشكل خاص في فرن مضبوط درجة الحرارة.

على أية حال فإن مثل هذا التحكم لا يوجد دائماً. فهناك "بقع ساخنة" تتشكل في نظام المفاعل، وبخاصة في أنابيب الأفران، حيث يمكن أن يتفكك المركب العضو معدني ويشكل رواسب. ومن أجل ذلك هناك وجه آخر للاختراع الراهن وهو عملية تنفادي مثل هذا الترسيب في أنظمة مفاعلات تهذيب reforming حيث لا يتحكم بدرجات الحرارة بإحكام وتبدي مناطق من بقع ساخنة مرتفعة درجة الحرارة.

وعملية من هذا القبيل تشمل تسخيناً مسبقاً لنظام المفاعل بأكمله إلى درجة حرارة من ٧٥٠°ف إلى ١١٥٠°ف (٣٩٨,٩°م إلى ٦٢١,١°م) ويفضل من ٩٠٠°ف إلى ١١٠٠°ف (٥٨٢,٢°م إلى ٥٩٣,٣°م) وأفضل الأفضل نحو ١٠٥٠°ف (٥٦٥,٦°م)، مع تيار ساخن من غاز الهيدروجين. وبعد التسخين المسبق، يدخل تيار غاز أبرد، عند درجة حرارة من ٤٠٠°ف إلى ٨٠٠°ف (٢٠٤,٤°م إلى ٤٢٦,٧°م)، ويفضل من ٥٠٠°ف إلى ٧٠٠°ف (٢٦٠°م إلى ٣٧١,١°م) وأفضل الأفضل حوالي ٥٥٠°ف (٢٨٧,٨°م)، يحتوي على مركب قصديري عضو معدني متبخر وغاز الهيدروجين يدخل إلى نظام المفاعل المسخن مسبقاً. ويدخل خليط الغاز هذا من الجزء العلوي ويمكن أن يوفر "موجة" تفكيك تنتقل خلال نظام المفاعل بأكمله. وتعمل هذه العملية مفعولها جوهرياً لأن غاز الهيدروجين الساخن يؤدي إلى سطح ساخن على نسق واحد وهذا سيفكك الغاز العضو معدني الأبرد إذا ما انتقل موجة خلال نظام المفاعل. سيفكك الغاز الأبرد المتضمن مركب القصديري العضو معدني على السطح الساخن ويطلق السطح وسيستمر بخار القصديري العضو معدني بالانتقال موجة لمعالجة السطوح الأسخن في الجزء السفلي من نظام المفاعل. وبذلك يمكن أن يكون لنظام المفاعل بأكمله طلاء

متناسق من مركب القصدير العضو معدني. وقد يكون من المرغوب فيه كذلك إجراء عدد من دورات درجات الحرارة هذه تسخين-تبريد لضمان ان نظام المفاعل قد طلي بمركب القصدير العضو معدني على نسق واحد بالكامل.

وعند تشغيل نظام مفاعل التهذيب reforming، وفقاً للاختراع الراهن، ستهذب النفطاً لتكوين مركبات اروماتية. وتلقيم النفط the naphtha feed إنما هو فحم هيدروجين خفيف، يفضل ان يغلي في المدى من حوالي ٧٠°ف إلى ٤٥٠°ف (٢١,١١°م إلى ٢٣٢,٢°م) والأفضل من حوالي ١٠٠°ف إلى ٣٥٠°ف (٣٧,٧٨°م إلى ١٧٦,٧°م). ويحتوي تلقيم النفط فحوم هيدروجينية hydrocarbons أليفاتية أو بارافينية. تحول المركبات الأليفاتية هذه، جزئياً على الأقل، إلى مركبات اروماتية في منطقة تفاعل التهذيب reforming.

وسيتضمن التلقيم، بصورة مفضلة، في النظام ذي الكبريت القليل من الاختراع، على كبريت بنسبة أقل من ١٠٠ جزء من المليون والأفضل ان يتضمن كبريتاً أقل من ٥٠ جزء من المليون. وإذا استخدمت حفازات زيوليت ذات مسام ضخم سيفضل ان يحتوي التلقيم على كبريت أقل من ١٠٠ جزء من البليون والأفضل أقل من ٥٠ جزء من البليون بل والأفضل أقل من ١٠ أجزاء من البليون والأفضل أقل من ٥ أجزاء من البليون. وإذا اقتضت الضرورة، يمكن ان تستخدم وحدة ماصة كبريت لانتزاع فائض قليل من الكبريت.

وتشمل ظروف عملية تهذيب reforming مفضلة درجة حرارة بين ٧٠٠°ف و ١٠٥٠°ف (٣٧١,١°م و ٥٦٥,٦°م) والأفضل بين ٨٥٠°ف و ١٠٢٥°ف (٤٥٤,٤°م و ٥٥١,٧°م)، وضغطاً بين صفر و ٤٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي (صفر و ٢,٨ ميجاباسكال) والأفضل بين ١٥ و ١٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي (١٠٣ كيلوباسكال و ١٠٣٠ كيلوباسكال)، ومعدل إعادة دورة الهيدروجين كاف لإنتاج نسبة مولية من الهيدروجين إلى الفحم الهيدروجيني بالنسبة للتلقيم بخصوص منطقة تفاعل التهذيب reforming بين ٠,١ و ٢٠، والأفضل بين ٠,٥ و ١٠، وسرعة حيزيه سائل في الساعة بالنسبة لتلقيم الفحم الهيدروجيني فوق حفاز التهذيب reforming بين ٠,١ و ١٠، والأفضل بين ٠,٥ و ٥. وعند درجات الحرارة هذه، يتفاعل القصدير tin مع المعادن الكبريتيدية ليحل القصدير tin محل الكبريت في المعادن و/أو لتثبيت الكبريت لتفادي تحرره داخل نظام المفاعل.

وللحصول على درجات الحرارة الملائمة في وحدة التهذيب reforming، من الضروري غالباً تسخين أنابيب الفرن إلى درجات حرارة عالية. ويمكن ان تتراوح درجات الحرارة هذه، في الغالب، بين ٦٠٠°ف الى ١٨٠٠°ف (٣١٥,٦°م و ٩٨٢,٢°م) وعادة بين ٨٥٠°ف و ١٢٥٠°ف (٤٥٤,٤°م و ٦٧٦,٧°م) والغالب من ٩٠٠°ف و ١٢٠٠°ف (٤٨٢,٢°م الى ٦٤٨,٩°م).

وكما ذكر آنفا فقد وجد ان مشكلات التفحم وانتزاع الغاز والتغير المعدني في أنظمة الكبريت فيها قليل انها تقترن بدرجات حرارة معالجة موضعية عالية جداً بالنسبة لنظام المفاعل، وهي حادة بخاصة في انابيب فرن النظام، حيث هي درجات حرارة عالية مميزة بشكل خاص. وفي تقنيات تهذيب reforming تقليدية، حيث يوجد مستويات مرتفعة من الكبريت، تكون درجات حرارة قشرة انبوب الفرن لا تزيد عن ١١٧٥°ف (٦٣٥°م) في نهاية التجربة المعهودة. بل إنه لم يلحظ تفحم او انتزاع غاز ولا تغير معدني بشكل مفرط. وعلى اية حال فقد اكتشف في الانظمة ذات الكبريت القليل انه حصل تفحم وانتزاع غاز وتغير معدني بشكل مفرط وسريع لأنواع الفولاذ ذات CrMo عند درجات حرارة أعلى من ٩٥٠°ف (٥١٠°م) ولأنواع الفولاذ التي لا تصدأ عند درجات حرارة أعلى من ١٠٢٥°ف (٥٥١,٧°م).

وفقاً لذلك، فإن هناك وجها آخر للاختراع تجاه درجات حرارة سطوح معدنية اخفض داخل أنابيب الأفران، وخطوط نقل و/أو مفاعلات نظام التهذيب reforming دون المستويات المذكورة آنفا. فعلى سبيل المثال، يمكن ان تراقب درجات الحرارة باستخدام مزدوجات حرارية بمواقع مختلفة في نظام المفاعل. وفي حالة أنابيب الأفران، يمكن ان توصل المزدوجات الحرارية بالجدران الخارجية منها، ويفضل ان توصل عند أسخن نقطة من الفرن (عادة قرب مخرج الفرن). واذا اقتضت الضرورة، يمكن ان تجري تعديلات على تشغيل العملية للمحافظة على درجات الحرارة عند مستويات مرغوبة.

وهناك تقنيات أخرى لخفض تعرض سطوح النظام لدرجات حرارة مرتفعة غير مرغوب بها أيضاً. ويمكن ان تستخدم على سبيل المثال مناطق نقل حرارة مع أنابيب مقاومة (وعادة أكثر كلفة) في المرحلة الأخيرة حيث تكون درجات الحرارة عادة أعلى ما يمكن.

علاوة على ذلك، يمكن ان يضاف هيدروجين مسخن تسخيناً مفرطاً به بين مفاعلات نظام التهذيب reforming. وكذلك يمكن ان تستخدم شحنة أكبر من الحفاز. ويمكن ان يجدد الحفاز بشكل أكثر فأكثر. وفي حالة تجديد الحفاز، فمن الأفضل استخدام عملية طبقة متحركة حيث يسحب الحفاز من الطبقة الأخيرة ثم يجدد ثم يحمل إلى الطبقة الأولى.

ويمكن، كذلك، ان يقلل الى الحد الأدنى من ظاهرة التفتح والتغير المعدني في نظام مفاعل التهذيب reforming ذي الكبريت القليل بالنسبة للاختراع باستخدام أشكال معدات ظروف عملية جديدة، معينة أخرى. فيمكن، مثلاً، إنشاء نظام المفاعل بأجهزة تسخين و/أو أنابيب مرحلية. وبعبارة أخرى يمكن إنشاء أجهزة التسخين أو الأنابيب، التي تتعرض لأقصى ظروف درجات الحرارة في نظام التفاعل يمكن انشاؤها من مواد أكثر مقاومة للتفتح من المواد المستخدمة تقليدياً في إنشاء أنظمة مفاعل تهذيب reforming، وهي مواد مثل تلك المذكورة آنفاً. ويمكن ان يستمر في تركيب أجهزة تسخين أو أنابيب، لا تتعرض لدرجات حرارة قصوى، من المواد التقليدية.

ومن الممكن استخدام تصميم مرحلي، من هذا القبيل، في نظام المفاعل، من الممكن تخفيض التكلفة الكلية للنظام (ذلك لأن المواد المقاومة للتفتح هي على العموم أكثر تكلفة من المواد التقليدية) بينما لا يزال بالإمكان توفير نظام مفاعل مقاوم للتفتح وللتغير المعدني الى درجة كافية وذلك في ظروف تهذيب reforming ذات كبريت قليل. بالإضافة الى ذلك ينبغي أن يسهل هذا التعديل الرجعي لأنظمة مفاعل موجودة مقاومة للتفتح والتغير المعدني في ظروف تشغيل الكبريت فيها قليل، ذلك لأن جزءاً للتفتح صغيراً من نظام المفاعل ربما احتاج الى استبدال او تعديل بتصميم مرحلي.

ويمكن، كذلك أن يشغل نظام المفاعل باستخدام منطقتي حرارة على الأقل، إحداها، على الأقل، ذات درجة حرارة أعلى والأخرى ذات درجة حرارة اخفض. وتقوم هذه المعالجة على ملاحظة أن ظاهرة التغير المعدني لها درجة حرارة قصوى ودنياً، فوق ودون الدرجة التي يكون التغير ادنى ما يمكن. وعليه إن درجات حرارة "أعلى" تعني أن درجات الحرارة هي أعلى من تلك المستخدمة تقليدياً في أنظمة مفاعل تهذيب reforming وهي أعلى من درجة الحرارة القصوى بالنسبة للتغير. وتعني درجات حرارة "الأدنى" أن درجة الحرارة عند أو نحو

درجات الحرارة التي تجرى بها عمليات تهذيب reforming بشكل تقليدي، وتتنخفض بحيث يغدو التغير عندها مشكلة.

وينبغي أن يقلل تشغيل أجزاء من نظام المفاعل في مناطق حرارية مختلفة التغير المعدني بقدر ما يكون نظام المفاعل أقل عند درجة حرارة مساعدة بالنسبة للتغير المعدني. كذلك تشمل مزايا أخرى من تصميم من هذا القبيل فعاليات نقل حرارة محسنة ويشمل قابلية لتقليل حجم المعدات بسبب تشغيل أجزاء النظام عند درجات حرارة أعلى. على أية حال إن تشغيل أجزاء من نظام المفاعل عند مستويات دون أو فوق تلك المساعدة بالنسبة للتغير المعدني سيقول إلى الحد الأدنى مدى درجة الحرارة التي يحصل عندها التغير المعدني. وهذا مما يستحيل تجنبه، بسبب تقلبات درجة الحرارة التي تحصل أثناء التشغيل من يوم إلى يوم لنظام مفاعل التهذيب reforming، وبخاصة التقلبات أثناء إيقاف وتشغيل النظام، تقلبات درجة الحرارة أثناء الدوران وتقلبات درجة الحرارة التي تحصل بمجرد ما تسخن موائع العملية في نظام المفاعل.

هناك طريقة أخرى في خفض التغير المعدني إلى أدنى ما يمكن يتعلق بتوفير حرارة إلى النظام باستخدام مواد خام مفرطة التسخين (مثلاً الهيدروجين)، وبذا تنخفض الحاجة إلى تسخين الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons إلى أدناها خلال جدران الفرن.

على الرغم من ذلك هناك طريقة تصميم أخرى تتضمن تزويد نظام مفاعل تهذيب reforming متوفر مسبقاً بانبوب ذي أقطار أكبر و/أو ذي سرعات أعلى. وسيقل استخدام انبوب ذي أقطار أكبر و/أو ذي سرعات أعلى سيقول من تعرض سطوح التسخين في نظام المفاعل للفحوم الهيدروجينية hydrocarbons.

وكما ذكر آنفاً، فإن عملية التهذيب reforming الحفزية معروفة جيداً في الصناعة النفطية وتتضمن معالجة أجزاء النفط لتحسين درجة الأكتان عن طريق إنتاج المركبات الاروماتية. وتشمل تفاعلات الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الأكثر أهمية التي تحصل أثناء عملية التهذيب reforming تشمل انتزاع الهيدروجين من الهكسانات الحلقية لإنتاج مركبات اروماتية، وتشمل انتزاع هيدروجين بظاهرة التماكب isomerization من الكيل بنتانات حلقية لإنتاج مركبات اروماتية، وانتزاع هيدروجين بالتخليق للفحوم الهيدروجينية غير الحلقية لإنتاج

مركبات اروماتية. علاوة على ذلك فإنه يحصل عدد من التفاعلات الأخرى، بما في ذلك تفاعلات انتزاع الكيل من بنزوات الكيلية dialkylation of alkylbenzenes، وبتماكب البارافينات isomerization of paraffins وتفاعلات التكسير الهيدروجيني hydrocracking reactions التي تنتج فحوم هيدروجينية hydrocarbons غازية خفيفة، مثل الميثان methane، والإيثان ethane، والبروبان propane والبوتان butane، وينبغي خفض تفاعلات التكسير الهيدروجيني إلى أدنى حد أثناء عملية التهذيب reforming طالما أنها تتفص مردود حاصلات لها درجة غليان الغازولين ومردود الهيدروجين. وهكذا يشير مصطلح "التهذيب reforming" كما استخدمها هنا إلى معالجة تلقيم فحم هيدروجيني من خلال استخدام تفاعل واحد أو أكثر ينتج مركبات اروماتية لكي يوفر حاصلًا غنيًا للمركبات الاروماتية (أي حاصل محتواه من المركبات الاروماتية اعظم من ذلك في التلقيم).

ومع أن الاختراع الراهن موجه في الاصل الى عملية تهذيب reforming حفزي، إلا أنه سيكون مفيداً، على العموم، في انتاج فحوم هيدروجينية hydrocarbons اروماتية من خامات تلقيم فحوم هيدروجينية hydrocarbons مختلفة في ظروف الكبريت فيها قليل. أي أنه يمكن ان تعالج خامات تلقيم أخرى لتوفير منتج غني بالمركبات الاروماتية مع أن عملية التهذيب reforming الحفزي المعهودة تنطبق على تحويل مركبات النفط. وعليه، مع أن تحويل النفط هو تجسيد مفضل، إلا أن الاختراع الراهن يمكن أن يكون مفيداً بالنسبة لتحويل أو لارومة تشكيلة مختلفة من خامات التلقيم مثل الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons البارافينية، و الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الأولفينية، و الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الاستيلينية، و الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons البارافينية الحلقية، و الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الأولفينية الحلقية ومزائج منها وبخاصة الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons المشبعة.

ومن أمثلة الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons البارافينية تلك التي تتألف من ٦ إلى ١٠ ذرات فحم مثل ن-هكسان n-hexane، متيل بنتان methylpentane، ن-هبتان n-heptane، متيل هكسان methylhexane، ثنائي متيل بنتان dimethylpentane و ن-أكتان n-octane. ومن أمثلة الفحوم الهيدروجينية الاستيلينية acetylene hydrocarbon تلك التي تتألف من ٦ إلى ١٠ ذرات فحم مثل متيل الهكسين methyl hexyne والهيبتين heptyne والاكيتين octyne. ومن أمثلة الفحوم الهيدروجينية

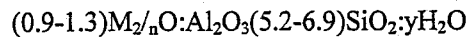
البارافينية الحلقية acyclic paraffin hydrocarbons تلك التي تتألف من ٦ إلى ١٠ ذرات فحم مثل ميثيل بنتان حلقى methylcyclopentane، هكسان حلقى cyclohexane، ميثيل هكسان حلقى methylcyclohexane وثنائي ميثيل هكسان حلقى dimethylcyclohexane. ومن الأمثلة النموذجية على الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons الأولفينية الحلقية، تلك التي تتألف من ٦ إلى ١٠ ذرات فحم مثل ميثيل بنتن حلقى methylcyclopentane، هكسن حلقى cyclohexane، ميثيل هكسن حلقى methylcyclohexane وثنائي ميثيل هكسن حلقى dimethylcyclohexane.

والاختراع الراهن مفيد أيضاً في إجراء عملية تهذيب reforming في ظروف الكبريت فيها قليل وذلك باستخدام تشكيلة من حفازات تهذيب reforming مختلفة. تشمل مثل هذه الحفازات، على سبيل المثال لا الحصر، معادن المجموعة ٨ النبيلة محمولة على أكاسيد غير عضوية مقاومة للصهر مثل البلاتين platinum المحمول على الألومينا alumina، و Sn/Pt المحمول على الألومينا alumina و Re/Pt المحمول على الألومينا alumina؛ ومعادن المجموعة ٨ النبيلة المحملة على زيوليت مثل Pt، Sn/Pt و Re/Pt المحملة على زيوليتات مثل زيوليتات-L، ZSM-5، وسليكايت وبيتا beta؛ ومعادن المجموعة ٨ النبيلة المحملة على زيوليتات-L مبادلة معادن قلوية وقلوية ترابية.

يشمل نموذج مفضل للاختراع استخدام حفاز زيوليتي ذي مسام ضخم بما فيه معدن قلوي أو قلوي ترابي ومشحون بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨. وفضل الأفضل النموذج حيث يستخدم حفاز من هذا القبيل في عملية تهذيب reforming لتقليم من النفط.

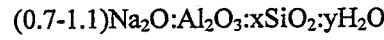
ويدل المصطلح "زيوليت ذو مسام ضخم" عموماً على زيوليت له قطر مسام فعال من ٦ إلى ١٥ أنجستروم. وتشمل الزيوليتات البلورية ذات المسام الضخم المفضلة والمفيدة في الاختراع الراهن تشمل الزيوليت من نمط L، والزيوليت من نمط X، والزيوليت من نمط Y والفوجاسيت faujasite. ولهذه الزيوليتات مقاسات مسامية ظاهرية في حدود ٧ إلى ٩ أنجستروم angstrom. وفضل الأفضل زيوليت من نمط L.

ويعبر عن تركيب الزيوليت من النمط L بدلالة النسب المولية للأكاسيد وربما تمثل بالصيغة الآتية :



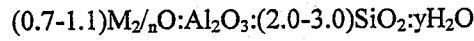
في الصيغة الآتفة يمثل M كاتيوناً، و n يمثل تكافؤ M ، ويمكن ان يأخذ y اية قيمة من صفر إلى حوالي ٩. وقد ذكر الزيوليت L ، ونمط حيود الأشعة السينية الخاص به، وخواصه وطريقة إعداده ذكرت بالتفصيل في، مثلاً، براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣,٢١٦,٧٨٩، وقد ادرجت محتوياتها في هذا البيان بالمراجع. ويمكن أن تتغير الصيغة الفعلية بدون تغير البنية البلورية $crystalline\ structure$. فمثلاً، يمكن أن تتفاوت النسبة المولية للسيليسيوم $silicon$ بالنسبة إلى الألومنيوم (Al/Si) من ١ إلى ٣,٥.

ويمكن أن تكتب الصيغة الكيميائية للزيوليت Y معبراً عنها بدلالة النسب المولية للأكاسيد كما يأتي :



وفي الصيغة الآتفة، يأخذ x قيمة أكبر من ٣ وأقل من حوالي ٦، ويمكن ان يأخذ y قيمة لا تزيد عن حوالي ٩. ويكون للزيوليت Y مسحوقاً نمط حيود للأشعة السينية مميز قد يستخدم مع الصيغة الآتفة للتمييز. ذكر زيوليت Y بتفصيل أكثر في براءة الاختراع الأمريكية، رقم ٣,١٣٠,٠٠٧، وادرجت محتوياتها في هذا البيان بالمراجع.

والزيوليت X زيوليت غربال جزئي بلوري مشيد تمثله الصيغة :



وفي الصيغة الآتفة، يمثل M معدناً، وبخاصة معدناً قلويّاً أو قلويّاً ترابياً، و n يمثل تكافؤ M ، ويمكن ان يأخذ y اية قيمة لا تزيد عن حوالي ٨ بناء على نوع M ودرجة إمالة الزيوليت البلوري. وقد ذكر زيوليت X ، ونمط حيود الأشعة السينية الخاص به، وخواصه وطريقة إعداده بالتفصيل في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢,٨٨٢,٢٤٤ ادرجت محتوياتها في هذا البيان بالمراجع.

ويفضل وجود معدن قلوي أو قلوي ترابي في الزيوليت ذي المسام الضخم، وقد يكون المعدن القلوي الترابي إما باريوم $barium$ ، أو شترونتيوم $strontium$ أو كالسيوم $calcium$ ويفضل الباريوم $barium$. ويمكن دمج المعدن القلوي الترابي داخل الزيوليت عن طريق التشبيد $synthesis$ ، أو التشريب $impregnation$ أو التبادل الأيوني $ion\ exchange$. ويفضل الباريوم $barium$ على المعادن الترابية الأخرى ذلك لأنه يفضي إلى حفاز أقل حموضة نوعاً

ما. والحموضة الشديدة غير مرغوب بها في الحفاز لأنها تعزز التكسير مما يؤدي إلى انتقائية أقل.

يمكن في تجسيد آخر، ان يبدل، جزء على الأقل، من المعدن القلوي بالباريوم باستخدام تقنيات معروفة في التبادل الأيوني بالنسبة للزيوليتات. ويشمل هذا تماس الزيوليت بمحلول يحتوي فائضا من أيونات Ba^{++} . ويفضل في هذا النموذج أن يشكل الباريوم barium من ٠,١٪ إلى ٣٥٪ من وزن الزيوليت.

تشحن الحفازات الزيوليتية ذات المسام الضخم، المستخدمة في الاختراع، بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨، مثل النيكل nickel، أو الروثينيوم ruthenium، أو الروديوم rhodium، أو البلاتينيوم palladium، أو الأيريديوم iridium أو البلاتين platinum. والمعادن المفضلة من المجموعة ٨ هي الأيريديوم iridium وبخاصة البلاتين platinum، فهذان المعدنان أكثر انتقائية بالنسبة لعملية انتزاع الهيدروجين لتكوين حلقة، وهما أكثر ثباتاً، في ظروف تفاعل انتزاع الهيدروجين لتكوين حلقة، من معادن أخرى في المجموعة ٨. وإذا ما استعملنا، فإنه يفضل أن تكون النسبة المئوية الوزنية للبلاتين platinum في الحفاز ما بين ٠,١٪ و ٥٪. تدخل معادن المجموعة ٨ الزيوليتات ذات المسام الضخم بالتشديد أو التشريب أو التبادل في محلول مائي لملح مناسب. وإذا ما أريد إدخال معدنين من معادن المجموعة ٨ في الزيوليت، فإنه يمكن أن تجرى العملية في الوقت نفسه أو على التعاقب.

وللحصول على فهم الاختراع الراهن فهما أوفى، تورد الامثلة الآتية، التي توضح أوجهاً معينة من الاختراع. ومما يقتضي ان يفهم، على أية حال، أن الاختراع غير مقيد بأية وسيلة بالتفاصيل الدقيقة الموضحة فيه.

المثال

في محاولة لتحديد كيف يتفاعل القصدير مع كبريتيد الحديد iron sulfide، عولجت قطعتان من احادي كبريتيد الحديد iron mono sulfide النقي تقريباً، إحداها مطلية بالقصدير tin، عولجت عند ٩٥٠° ف (٥١٠° م) لمدة ثلاث ساعات في وسط تقحم مكون من نحو ١٪ تولوين toluene و ٧٪ بروبان propane في جو من الهيدروجين. ولم يحصل أي انتزاع غاز ولم يتوقع في هذه الظروف. ثم طحنت قطعتان أخرتان من احادي كبريتيد الحديد للحصول على

سطح منبسط جديد. عولج السطح المنبسط من احدى القطعتين بدهان قصديري، وعرضت كلتا القطعتين لوسط التفحم عند ٩٥٠° ف (٥١٠° م) لمدة ثلاث ساعات. وكانت نتائج التجريبتين نفسها.

وأعدت العينات في راتنج اب اكسي، وطحنت وصقلت لفحصها بمجهر تصويري ومجهر إلكتروني ماسح. والشكل ١ هو صورة مجهرية (ضوء منعكس، $٠,١ \times ٢٠٠$ سم = ٥٠ ميكرومتر) تبين أن القصدير tin تفاعل مع كبريتيد الحديد لتكوين طبقة متصلة على نسق واحد بسمك ١٥ ميكرومتر، متكون قصديريداات الحديد FeSn iron stannides و FeSn₂. أما الكبريت في الكبريتيد المستبدل فمن المحتمل ان حرر على شكل H₂S. والشكل ٢ هو صورة مجهرية (ضوء منعكس، $٠,١ \times ١٢٥٠$ سم = ٨ ميكرومتر) تبين طبقة داخلية رقيقة من FeSn على كبريتيد الحديد تحت راسب اسمك من FeSn₂. ويوجد كذلك بعض القصدير tin الذي لم يتفاعل. واثبتت الطبقتان FeSn و FeSn₂ الكبريت المتبقي في المعدن الكبريتيدي ليمنع التحرر لاحقا من السطح المعدني.

تبين هذه النتائج أن قصديريداات الحديد ثابتة في وجود كميات قليلة من H₂S. وتبين النتائج كذلك أنه يمكن استخدام طلاء واق من القصدير tin مباشرة على سطح فولاذي كبريتيدي sulfided steel من مثل في تحويل نظام مفاعل من مرفق كبريتي إلى مرفق خال من الكبريت. وقد يوفر القصدير tin حماية من انتزاع الغاز ووسيلة لنزع الكبريت من نظام مفاعل للاستخدام في عمليات حساسة تجاه الكبريت.

على الرغم من أن الاختراع ذكر آنفا على اساس نماذج مفضلة، الا انه مما ينبغي ان يفهم انه يمكن ان تستخدم متنوعات ومعدلات. وستوضح مثل هذه المتنوعات والمعدلات للنماذج المفضلة الأنفة ستوضح لأولئك المتمرسين في التقنية، التي تعد ضمن نطاق الاختراع كما حدد بعناصر الحماية الآتية.

عناصر الحماية

- ١- طريقة في تهنيز فحوم هيدروجينية reforming hydrocarbons تشمل (i) معالجة نظام مفاعل تهنيز reforming، يشتمل سطح واحد منه، على الأقل، على كبريتيد معدن metal sulfide أو كبريتيدات metal sulfides، يعرض للفحوم الهيدروجينية hydrocarbons، بطلاء جزء، على الأقل، من سطح نظام مفاعل التهنيز reforming المذكور الذي يتضمن كبريتيد المعدن metal sulfides (كبريتيدات metal sulfides) بمادة مقاومة للتفحم أكثر من الجزء المذكور قبل عملية الطلاء، مفاعلة المادة المذكورة بكبريتيد المعدن metal sulfide الموجود على السطح المذكور وتثبيت أو انتزاع جزء، على الأقل، من كبريت كبريتيد المعدن metal sulfide (كبريتيدات) من نظام المفاعل، و (ii) تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons في نظام المفاعل المذكور في ظروف الكبريت فيها قليل.

- ٢- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث تشتمل المادة المذكورة المقاومة للتفحم على النحاس copper، أو القصدير tin، أو الزرنيخ arsenic، أو أنتيمون antimony، أو البزموت bismuth، أو الكروم chromium، أو الجرمانيوم germanium، أو الإنديوم indium، أو السليونيوم selenium، أو التلوريوم tellurium، أو النحاس الأصفر brass.

- ٣- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ٢، بحيث تشتمل المادة المذكورة المقاومة للتفحم على القصدير tin، أو الزرنيخ arsenic، أو أنتيمون antimony أو البزموت bismuth.

- ٤- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث تشتمل المادة المذكورة المقاومة للتفحم على القصدير tin.

- ١ -٥ طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١،
 ٢ حيث تشمل خطوة التهنيز reforming المذكورة إجراء تهنيز reforming بوجود حفاز
 ٣ زيوليتي ذي مسام ضخم بما في ذلك معدن قلوي او قلوي ترابي an alkali or alkaline
 ٤ earth metal محمل بمعدن واحد أو أكثر من معادن المجموعة ٨.

- ١ -٦ طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ٥،
 ٢ بحيث يتماس تلقيم نقطة مع حفاز زيوليتي zeolite catalyst ذي مسام ضخم بما فيه معدن
 ٣ قلوي او قلوي ترابي an alkali or alkaline earth metal ومشحون بمعدن واحد أو أكثر من
 ٤ معادن المجموعة ٨، وبحيث يكون لجزء، على الأقل، من نظام المفاعل مقاومة للتفحم
 ٥ أعظم من مقاومة الفولاذ المطاوع mild steel في ظروف الكبريت فيها قليل.

- ١ -٧ طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١،
 ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل، جزء منه، على الأقل، له مقاومة تجاه التفحم
 ٣ أعظم من مقاومة الفولاذ المطاوع وذلك في ظروف الكبريت فيها قليل.

- ١ -٨ طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١،
 ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل، جزء منه، على الأقل، له مقاومة تجاه التفحم
 ٣ أعظم من مقاومة انواع الفولاذ المؤلمنة aluminized steel، وذلك في ظروف الكبريت
 ٤ فيها قليل.

- ١ -٩ طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١،
 ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل، جزء منه، على الأقل، له مقاومة تجاه التفحم
 ٣ أعظم من مقاومة انواع الفولاذ السبيكية alloy steels، وذلك في ظروف الكبريت فيها
 ٤ قليل.

- ١٠- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، ١
تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل وفي ظروف الكبريت فيها قليل، جزء، على ٢
الأقل، من أنبوب فرن نظام المفاعل في حالة تماس مع الفحوم الهيدروجينية ٣
hydrocarbons له مقاومة تجاه التفتح اعظم من مقاومة انواع الفولاذ المطاوع miled ٤
steels. ٥

- ١١- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، ١
تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل، وفي ظروف الكبريت فيها قليل، جزء، على ٢
الأقل، من نظام المفاعل في تماس مع الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons مكونة من ٣
سبيكة Cu-Sn أو سبيكة Cu-Sb. ٤

- ١٢- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، ١
بحيث توفر المادة المذكورة على شكل طلاء معدني، أو كساء، أو دهان، أو طلاء آخر ٢
تجاه مادة تشييد قاعدة. ٣

- ١٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث يستخدم الطلاء القصديري بالطلاء الكهربائي، ١
أو الترسيب البخاري أو النقع في حمّام معدني مصهور. ٢

- ١٤- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، ١
بحيث تكون المادة المذكورة فعّالة في الاحتفاظ بمقاومتها تجاه التفتح بعد الأكسدة. ٢

- ١٥- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١، ١
بحيث تكون المقاومة المذكورة بعد التهنيز reforming كفيلاً بأن يكون القسم أقل من ٢
١,٥ ملم/سنة. ٣

- ١٦- طريقة في وقاية نظام مفاعل تشمل (i) معالجة نظام مفاعل، يشتمل سطحاً واحداً منه،
 ٢ على الأقل، على كبريتيد معدن metal sulfide أو كبريتيدات معادن metal sulfides،
 ٣ يعرض للفحوم الهيدروجينية hydrocarbons، بطلاء جزء، على الأقل، من سطح نظام
 ٤ المفاعل المذكور مشتملاً على كبريتيد المعدن metal sulfide(s) (كبريتيدات) بمادة أكثر
 ٥ مقاومة تجاه التآكل من الجزء المذكور السابق للطلاء، ومفاعلة المادة المذكورة مع
 ٦ كبريتيد المعدن metal sulfide على السطح المذكور وتثبيت أو إزالة جزء، على الأقل،
 ٧ من كبريت كبريتيد المعدن metal sulfide(s) (كبريتيدات) من نظام المفاعل، و (ii)
 ٨ مفاعلة فحم هيدروجيني reacting hydrocarbons في نظام المفاعل المذكور في ظروف
 ٩ درجة الحرارة فيها مرتفعة وفي ظروف الكبريت فيها قليل.

- ١٧- طريقة في معالجة نظام مفاعل وفقاً لعنصر الحماية ١٦، بحيث تشتمل المادة المذكورة
 ٢ المقاومة للتآكل على نحاس copper، أو قصدير tin، أو زرنيخ arsenic، أو أنتيمون
 ٣ antimony، أو بزموت bismuth، أو كروم chromium، أو جرمانيوم germanium، أو
 ٤ إنديوم indium، أو سينيوم selenium، أو تلوريوم tellurium، أو صفر brass.

- ١٨- طريقة في معالجة نظام مفاعل وفقاً لعنصر الحماية ١٧، حيث تشتمل المادة المذكورة
 ٢ المقاومة للتآكل على قصدير tin، أو زرنيخ arsenic، أو أنتيمون antimony، أو بزموت
 ٣ bismuth.

- ١٩- طريقة في تهييب reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٨،
 ٢ حيث تشتمل المادة المذكورة المقاومة للتآكل على قصدير tin.

- ٢٠- طريقة في تهييب reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،
 ٢ تتضمن تهييباً reforming في نظام مفاعل، جزء منه، على الأقل، له مقاومة تجاه
 ٣ التآكل اعظم من مقاومة الفولاذ المطاوع mild steel، وذلك في ظروف الكبريت فيها

- ٤ قليل.
- ١ ٢١- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،
- ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل، جزء منه، على الأقل، له مقاومة تجاه
- ٣ التفحم اعظم من مقاومة انواع الفولاذ المؤلمنة aluminized steels، وذلك في ظروف
- ٤ الكبريت فيها قليل.
- ١ ٢٢- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،
- ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل وفي ظروف منخفضة نسبة الكبريت، جزء
- ٣ منه، على الأقل، له مقاومة تجاه التفحم اعظم من مقاومة انواع الفولاذ السبيكية alloy
- ٤ steels.
- ١ ٢٣- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،
- ٢ تتضمن تهنيزا reforming في نظام مفاعل في ظروف الكبريت فيها قليل، جزء، على
- ٣ الأقل، من نظام المفاعل في تماس مع الفحوم الهيدروجينية hydrocarbons وهو سبيكة
- ٤ Cu-Sn أو سبيكة Cu-Sb.
- ١ ٢٤- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية
- ٢ (١٦)، بحيث توفر المادة المذكورة على شكل طلاء معدني، أو كساء، أو دهان، أو
- ٣ طلاء آخر على مادة تشييد قاعدة.
- ١ ٢٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١٦، بحيث يستخدم الطلاء القصديري بالطلاء الكهربائي،
- ٢ أو الترسيب البخاري أو النقع في حمّام مصهور.
- ١ ٢٦- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،

- ٢ بحيث تكون المادة المذكورة فعّالة في الاحتفاظ بمقاومتها تجاه التفحم بعد الأكسدة.
- ١ ٢٧- طريقة في تهنيز reforming فحوم هيدروجينية hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية ١٦،
- ٢ بحيث تكون المقاومة المذكورة بعد التهنيز reforming كافية بأن يكون القصر أقل من
- ٣ ١,٥ ملم/سنة.