مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٢٥٣٨
[45] تاريخ المنح: ١٤٣١/١٢/٢٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٠/١٢/٠١ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: روي - اوبيرجير ماجالي

[73] مالك البراءة : انستيتيوت فرانسيس دو بترول
عنوانه: ١ أند ٤ افينيو دى بويس- بريو ٩٢٨٥٢ رويل مالمايسون سيديكس، فرنسا
جنسيته: فرنسية

[74] الوكيل: احمد نجدت بازارباشي

[21] رقم الطلب: ٧٢٨٠٧٢٣

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٩١/١٢/١٩ هـ
الموافق : ٢٠٠٧/١٢/٢٩ م

[30] بيانات الأسبقية:

FR	١١٤٠٥	٢٠٠٦/١٢/٢١م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) : C07C 4/06

[56] المراجع:

US	٦٤٣٦٢٨٠	٢٠٠٢/٠٨/٢٠م
US	٦٧١٢٩٥٥	٢٠٠٤/٠٣/٣٠م

اسم الفاحص: بندر بن عتيق بن سنيد

[54] اسم الاختراع: عملية للتحويل الهيدروجيني للطين من مواد أولية هيدروكربونية ثقيلة في وجود طور مشتت و أكسيد مكون من الألومنيا بصفة أساسية

Process for the Hydroconversion in a Slurry of Heavy Hydrocarbonaceous Feedstocks in the Presence of a Dispersed Phase and an Alumina-Based Oxide

[57] الملخص: يرتبط الاختراع بعملية لتحويل المواد الأولية الهيدروكربونية الثقيلة heavy hydrocarbonaceous feedstocks المنفذة في مفاعل طين (ردغة) رقيق القوام في وجود الهيدروجين hydrogen وفي وجود تكوين حفاز catalytic composition المحصلة بواسطة :

- حقن مادة أولية ممهدة حفاز catalytic precursor من معدن واحد على الأقل من المجموعة السادسة ب (VIB) و/أو المجموعة الثامنة (VIII) في جزء على الأقل من المواد الأولية المراد معالجتها في غياب مادة (قوام) أكسيدية oxide substrate ،
- معالجة حرارية عند درجة حرارة تساوي ٥٤٠٠م أو أقل في وجود سلفيد الهيدروجين (H2S) لكي يكون العامل الحفاز المتناثر(المتفرق) المحتوي على الكبريت ،
- إحضار العامل الحفاز المذكور في تلامس مع جزيئات من أكسيد الألومينا الخالية من السيليكا ، جزيئات الأكسيد المذكورة تتضمن على بنية مسامية متعددة الأنماط مؤلفة من عدد من الكتل المتجاورة وكل يكون من عدد من الصفائح الابرية الشكل، الصفائح لكل كتلة توجه قطرياً في تناسب مع بعضها البعض ونسبيا مع مركز الكتل، الجزيئات المذكورة لديها شكل غير كروي غير منتظم و يعد أساساً في شكل الكسورات (الشظايا) المحصلة بواسطة سحق كريات الألومينا alumina balls ،
- إدخال التكوين الحفاز المحصل داخل المفاعل .

عدد عناصر الحماية (١٦)

عملية للتحويل الهيدروجيني للطين من مواد أولية هيدروكربونية ثقيلة في وجود طور مشتت و أكسيد مكون من الألومينا بصفة أساسية

Process for the Hydroconversion in a Slurry of Heavy Hydrocarbonaceous Feedstocks in the Presence of a Dispersed Phase and an Alumina-Based Oxide

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يرتبط الاختراع بعملية لتحويل المواد الأولية الثقيلة heavy feedstocks المنفذة في مفاعل طين(ردغة) رقيق القوام slurry reactor.

عملية معالجة الطين رقيق القوام المستخدم لأجل التحويل الهيدروجيني hydro conversion لنواتج (أجزاء) الهيدروكربون الثقيلة heavy hydrocarbon عبارة عن عملية معروفة لذوي الخبرة في المجال وتمكن من التكرير الهيدروجيني hydro refining للمواد الأولية الثقيلة في وجود مادة أولية ممهدة حفازة catalytic precursor قابلة للذوبان المراد الحصول عليها. في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣.٢٣١.٤٨٨، يطالب المخترعون بأن المعادن(الفلزات) تحقن في هيئة عضوية معدنية ، في وجود الهيدروجين hydrogen و/أو كبريتيد الهيدروجين H_2S ، تشكل طور حفاز catalytic phase متناثر(متفرق) بنحو دقيق لتسمح بتكرير هيدروجيني للمتبقي (الراسب) residue بعد الحقن داخل المادة الأولية . الطور الحفاز له حجم دقيق جداً ويمر عبر منطقة التفاعل بالسائل. وفي براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤.٢٤٤.٨٣٩، سي.ال. الديريدج و آر بيردن تم وصف طور حفاز ، وبخاصة للتحويل الهيدروجيني hydro conversion للمتبقيات (الرواسب)،المحضرة من مادة أولية ممهدة للحفاز قابلة للذوبان في زيت والذي ينحل بالحرارة ، يتلامس مع مادة أولية محتوية على كربون كونرادسون Conradson عند درجة حرارة عالية وفي وجود الهيدروجين و H_2S.

براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤.٣٧٦.٠٣٧ و ٤.٣٨٩.٣٠١ (شيفرون chevron) تصف ملامسة زيت وهيدروجين في وجود حفاز هدرجة متناثر(متفرق) hydrogenation catalyst

وجزيئات مسامية لا تحتوي على مركبات الهدرجة و بتفضيل منخفضة في التكلفة . المادة الصلب المسامية مثاليا عبارة عن حفاز FCC مستهلك بحجم جزيئ من ١٠ إلى ٥٠ ميكرون microns. يفضل أن تبقى الجزيئات في طبقة مقيدة (محددة) من أن تسحب مع المادة الأولية. يذكر المؤلفون تأثير متعاون (تآزري) بين الحفاز المتناثر(متفرق) والجزيئات المسامية ، التي تسمح بتقليل (إختزال) محتويات المعادن metals و المواد الأسفلتية asphaltenes في المتدفقات. في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤.٩٣٧.٢١٨ و ٦.٣٨٤.٠٩١ من شركة انتيفيب Intevep Company، عملية تحويل بالهدرجة تقدم بحيث تستخدم حفاز معاد توليده

في الموضع (الموقع) (ذلك حيث يقال في مفاعل طين(ردغة) رقيق القوام فعلي) مشتمل على طور نشط ومادة مقاومة للصهر.

تبعاً لهذه البراءات، الميزة عبارة عن تكوين حفاز معاد توليده. في منطقة التفاعل،يتفاعل الملح العضوي المعدني organometallic salt بالمادة المقاومة للصهر ليكون مسامي مثبت (مدعم) له نشاط جيد في HDM (المعالجة المعدنية الهيدروجينية)، HDS (hydrodesulphuration)(معالجة إزالة الكبريت) و HDN (معالجة بالهدرجة و إزالة النيتروجين hydrodenitrogenation).

اكتشف طالب البراءة بنحو مدهش بأن إضافة أكسيد مكون أساسيا من الألومينا alumina-based oxide ذا نسيج متعدد النمط ، من النوع شستنوت-بيور chestnut-bur، المؤلف من من عدد من الكتل المتجاورة(المتراكبة) ، كل يكون من عدد من الصفائح إبرية الشكل ، إلى الحفاز الكبريتي sulphurated catalyst المتناثر(متفرق) المذكور، في عملية معالجة الطين(ردغة) رقيق القوام لتحويل هيدروجيني hydro conversion للمواد الأولية الهيدروكربونية الثقيلة المشتملة على معادن metals، تمكن من الحصول على أداء محسن فيما يعرف بإزالة الأسفلت deasphalting و إزالة المعدن demetalization، ولكن أيضاً فيما يعرف بثبات المتدفقات.

الوصف العام للاختراع

يرتبط الاختراع بعملية لتحويل المواد الأولية الهيدروكربونية الثقيلة، المنفذة في مفاعل طين(ردغة) رقيق القوام في وجود الهيدروجين hydrogen و في وجود المركب الحفاز المحصل بواسطة :

- حقن مادة أولية ممهدة للحفاز catalytic precursor من معدن واحد على الأقل من المجموعة السادسة ب (VIB)و/أو المجموعة الثامنة (VIII) في جزء على الأقل من المواد الأولية المراد معالجتها في غياب مادة أكسيدية oxide substrate ،
- معالجة حرارية عند درجة حرارة تساوي ٤٠٠°م أو أقل في وجود سلفيد الهيدروجين (H_2S) لكي يكون العامل الحفاز المتناثر(المتفرق) المحتوي على الكبريت ،
- إحضار العامل الحفاز المذكور في تلامس مع جزيئات من أكسيد الألومينا الخالية من السيليكا ، جزيئات الأكسيد المذكورة تتضمن على بنية مسامية متعددة الأنماط مؤلفة من عدد من الكتل المتجاورة وكل يكون من عدد من الصفائح الابرية الشكل، الصفائح لكل كتلة توجه قطرياً في تناسب مع بعضها البعض ونسبيا مع مركز الكتل، الجزيئات المذكورة لديها شكل غير كروي غير منتظم و يعد أساساً في شكل الكسورات (الشظايا) المحصلة بواسطة سحق كريات الألومينا alumina balls،
- إدخال التكوين الحفاز المحصل داخل المفاعل .

وبتفضيل يتم إحضار الحفاز الكبريتي و المتناثر(متفرق) في تلامس مع الجزيئات المذكورة من أكسيد الألومينا بحقن جزيئات الأكسيد داخل مادة أولية محتوية على حفاز كبريتي متناثر(متفرق) sulphurated dispersed catalyst.

في مثال مفضل للاختراع، يتم الحصول على جزيئات الأكسيد المذكورة المؤلفة بصفة أساسية من الألومينا بسحقها بواسطة كريات ألومونيا alumina balls و تحضر بعملية تضم الخطوات التالية:

أ- تحبب من بودرة ألومينا alumina powder نشطة متضمنة على بنية ضعيفة البلورة poorly crystallized و/أو غير مبلورة amorphous ، لكي يحصل على كتل في شكل كريات (خرز) beads،

ب- إنضاج الكريات المذكورة في بيئة رطبة بين٦٠ و ١٠٠°م ومن ثم التجفيف ؛

ج- الغربلة(الهز) لكي يتم إستخلاص (إستعادة) جزء من الكريات المذكورة ،

د- سحق الجزء المذكور؛

هـ- كلسنة(حرق) calcination جزء على الأقل من الجزء المسحوق المذكور عند درجة حرارة بين ٢٥٠ و ٩٠٠°م،

و- تشريب بالحمض acid impregnation ومعالجة حرارية مائية hydrothermal عند درجة حرارة ما بين ٨٠ و ٢٥٠°م.

ز-تجفيف ومن ثم كلسنة عند درجة حرارة بين ٥٠٠ و ١١٠٠ درجة مئوية.

إن إجراء هذه الخطوات (المراحل) بالترتيب يمكن من الحصول على تنفيذ هذه الخطوات يكون من الممكن الحصول على جزيئات أكسيد oxide particles لها قوة (إجهاد) ميكانيكية mechanical محسنة.

الأكسيد المكون بصفة أساسية من الالومونيا alumina-based oxide لا يحتوي على معادن حفازة . والأكثر من ذلك، لا يحتوي عناصر مثل سيليكا silica (SiO_2)، سيليكا -الومونيا silica-alumina ، ثاني أكسيد تيتانيوم titanium dioxide (TiO_2)، زيوليتات zeolites أو مواد طفلية ، وحدها أو كخليط. تكون هذه العناصر فعليا قادرة على زيادة مميزة في الحموضة acidity السطحية للأكسيد المذكور. تحت شروط التفاعل، هذه الحموضة تكون غير مقبولة حيث أنها تولد فحم الكوك بكمية معقولة وتغلق مسامية أكسيد الألومينا alumina-based oxide ، الذى ربما لم يعد يؤدي وظيفته .

من ناحية أخرى، يمكن أن يحتوي أكسيد الألومينا alumina-based oxide على عناصر التي لا تولد الحموضة، مثل الفلزات الأرضية النادرة ، الفلزات القلوية الأرضية ، أو حتى الفسفوروز phosphorus عندما يستقدم بتركيز لأقل من ٢٪ من الوزن.

تبعاً للاختراع ، جزيئات أكسيد الألومينا ، المحصلة بالسحق ، بصفة أساسية في هيئة غير كروية وغير منتظمة ، لها الخواص التالية:

- الفقد بالإشعال المقاس بواسطة الكلسنة (الحرق) calcination عند درجة حرارة تساوي ١٠٠٠°م يقع بين ما يقرب من ١ و ١٥٪ من الوزن،
- مساحة السطح الخاصة ما بين ٧٥ و ٢٥٠م٢/جم،
- الحجم المسامي الكلي ما بين ما يقرب من ٠.٥ و ٢ سم٣/جم،
- توزيع المسام، محددا بتقنية قياس مسامية Hg، بحيث أن :
- ٪ للحجم المسامي الكلي في المسامات بقطر متوسط أقل من ١٠٠ أنجستروم (Å): بين صفر و١٠،
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ما بين ١٠٠ و أ ١٠٠٠Å : بين ٤٠و٨٠،
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ١٠٠٠ و ٥٠٠٠ Å : بين ٥ و ٦٠، وبتفضيل بين ٨ و ٣٥ ؛
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ٥٠٠٠ و ١٠٠٠٠Å : بين ٣ و ٥٠، وبتفضيل بين ٥ و ٣٠ ؛
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠٠ Å : بين ٥ و ٢٠.

في طريقة مفضلة ، فإن النسبة المئوية ، لحجم المسام الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠Å يكون أكبر من ٢٠٪ و القطر المتوسط لمسامات بقطر أكبر من ١٠٠٠Å يقع بين ٤٠٠٠ و ٦٠٠٠Å.

تبعاً للاختراع، الحجم المتوسط لجزيئات الأكسيد يقع بين ١٠ و ١٠٠٠ ميكرون microns، بفضل بين ١٠٠ و ٨٠٠ ميكرون .

التركيز لجزيئات الأكسيد في المادة الأولية الثقيلة يقع بين ٠.١ و ٢٠٪ من الوزن، ويفضل بين ٠.٥ و ١٠٪ بوزن.

يحقن المادة أولية ممهدة للحفاز catalytic precursor داخل التكوين الحفاز المحتوي على الأقل معدن metal حفاز catalytic واحد أو مركب معدني واحد على الأقل من المجموعة السادسة ب VIB و/او المجموعة الثامنة VIII (المجموعات ٨، ٩ و ١٠ لمجموعة الرموز الجديدة من الجدول الدوري للعناصر)، اختيارياً مع عنصر معالجة واحد على الأقل من المجموعة المكونة من الفسفوروز phosphorus، البورون boron والهالوجينات halogens.

يمكن أن يختار من مكونات معدنية عضوية organometallic التي تكون قابلة للذوبان في مادة أولية هيدروكربونية hydrocarbonaceou feedstock، مثل نفثينات naphthenates، اوكتواتات octoates، على سبيل المثال الموليبدنيوم molybdenum أو يفضل الاختيار من المركبات التي تكون قابلة للذوبان في طور مائي aqueous phase.

في طريقة مفضلة، المادة أولية ممهدة الحفاز يكون ملح أو حمض acid قابل للذوبان في الطور المائي ، مثل هيبتاموليبدات امونيوم ammonium heptamolybdate، حمض فوسفوموليبديك phosphomolybdic acid ، نيترات النيكل nickel nitrate أو أسيتات النيكل nickel acetate.

بتميز، يمكن أن يمثل أيضاً مركب مخلوط بنوع الأنيون المخلط المتعدد heteropolyanion يشتمل ، في نفس الوقت ، موليبدنيوم ، نيكل و فوسفوروز ، أو في نفس الوقت موليبدنيوم ،

كوبالت وفوسفوروز. هذا يمكن أن يكون على سبيل المثال لكن ليس في طريقة محددة، مركب له البنية المناظرة للصيغة $H_xPCo(Ni)Mo_{11}O_{40}^{(7-x)}$.

تبعاً لإجراء مفضل للاختراع، المادة أولية ممهدة للحفاز يكون قابل للذوبان في الطور المائي ويحقن بجزء على الأقل للمادة الأولية في هيئة مستحلب في غياب جزيئات الأكسيد.

مهما كانت هيئة المادة أولية ممهدة للحفاز المحقون في جزء على الأقل من المادة الأولية ، ومن ثم يعالج حرارياً عند درجة حرارة أقل من أو مساوية لـ ٤٠٠°م، و الأفضل بين ٢٥٠ و ٤٠٠°م، في وجود H2S يذاب في المادة الأولية ، لكي يعزز إنحلال المادة الأولية الممهدة للحفاز في طور الكبريتيد sulphide phase، حيث يكون طور نشط.

يمكن أن يشتق H_2S على سبيل المثال من H_2S محتوي في الهيدروجين المعاد تدويره في مفاعل طين(ردغة) رقيق القوام ، من الإنحلال الحراري للجزيئات المحتوية على الكبريت العضوي المتواجدة في المادة الأولية .

جزيئات أكسيد الألومينا توضع في تلامس مع المادة الأولية ، والأفضل بالحقن ، بعد تكون طور الكبريتيد للمعدن الحفاز .

بهذه الطريقة، يكون النظام الحفاز من حفاز متناثر(متفرق) وأكسيد ، كل لديه وظيفته الخاصة ، ولا تعزز التفاعلات بين الأكسيد وطور الكبريتيد الحفاز . لذا، من ناحية ، التشتت الدقيق للطور الحفاز يجعل من الممكن تعزيز الهدرجة وتحويل البنيات الخشنة الهيدروكربونية بدون إمكانية الوصول للضرر نتيجة لوجود المادة ، وعلى الجانب الأخر، الأكسيد يمكن أن يعمل كحاجز (مصيدة) للمواد الأسفلتية asphaltenes بدون تعديل المسامية بأية طريقة بترسيب الطور الحفاز .

الشروط المفضلة للتحويل الهيدروجيني hydroconversion في الطين(الردغة) رقيق القوام عامة تكون كما يلي :

- الضغط الكلي يكون بين ١ و ٥٠ MPa ، الأفضل ٢-٣٠ MPa،

- ضغط الهيدروجين الجزئي ما بين 1 و ٥٠ MPa، الأفضل ٢-٣٠ MPa ،
- درجة حرارة ما بين ٣٠٠ و ٦٠٠°م ، الأفضل بين ٣٥٠ و ٥٠٠°م ،
- زمن بقاء المواد الهيدروكربونية السائلة في منطقة التفاعل ما بين ٥ دقائق و ٢٠ ساعة ، الأفضل ما بين ١ ساعة و ١٠ ساعات.

المواد الأولية الثقيلة المعالجة بعملية الاختراع هي مواد أولية هيدروكربونية ثقيلة مثل المقطرات أو بمتبقيات (رواسب) من التقطير الفراغي للبترول. هذا يمكن أيضاً أن يكون فحم أو الكوك المقدم كمعلق في أجزاء سائل بترولي .

وبتحديد أكبر ، تناسب العملية بنحو خاص لمعالجة الأجزاء (النواتج) البترولية مثل متبقيات بيئية محصلة بالتقطير الجوي ، في أسفل العمود أو جزء لهذه المتبقيات ، أو متبقيات من التقطير الفراغي ، (أسفل العمود). تتميز هذه الأجزاء عامة بدرجة غليان أكبر من ٥٤٠°م لـ ٨٠٪ على الأقل من الوزن من مركبات المادة الأولية المتضمنة على نقاط غليان بدائية أعلى من ٣٠٠°م. هؤلاء عامة لديهم لزوجة أقل من ٤٠٠٠٠ سنتي بواز cSt عند ١٠٠°م والأفضل أقل من ٢٠٠٠٠ cSt عند ١٠٠°م ، محتوي معدني من النيكل و الفناديوم Ni+V أكبر من ١ جزء/ مليون من الوزن ، ومحتوي أسفلتي (مترسب في هيبتان heptane) لأكبر من ٠.١٪ من الوزن.

متى تكونت ، فإن الحفاز المتناثر(متفرق) وجزيئات الأكسيد ، تؤلف فعليا من الألومينا ، يكون التكوين الحفاز الذي يدور مع طور هيدروكربوني في المفاعل و، في المخرج ، عند تراكيز ما بين ١٠و١٠٠٠ جزء /مليون من الوزن معتمدا على المادة الأولية الثقيلة ، والأفضل مابين ٥٠ و ٥٠٠ جزء /مليون من الوزن للمعدن الحفاز أو المعادن (بتركيز يعبر عن المعدن العنصري أو المعادن)، بين ٠.١ و ٢٠٪ من الوزن، الأفضل بين ٠.٥ و١٠٪ من الوزن لأكسيد يحتوي غالباً الومينا ، يعزز بدون أي تفاعل بين اثنين . التراكيز للطور النشط ولأكسيد الطور الهيدروكربوني تكون مطابقة عند المدخل والمخرج للمفاعل.

في مثال، جزء من المتدفقات المحولة يمكن أن يعاد تدويره بإتجاه تدفق وحدة تشغيل عملية التحويل الهيدروجيني . هذه المتدفقات المعاد تدويرها تحتوي على جزء من التكوين الحفاز الذي يعاد تدويره أيضاً.

تحضير الأكسيد المكون بصفة أساسية من الألومينا alumina-based oxide

الأكسيد المكون بصفة أساسية من الألومينا لديه بناء مسامي يتكون من عدة كتل موضوعة بجانب بعضها، كل يكون من عدة صفائح أبرية الشكل، الصفائح لكل كتلة توجه عامة قطرياً الواحد مع الآخر وفي علاقة مع مركز الكتلة، الأكسيد المذكور لديه شكل غير منتظم وغير كروي وأساساً يوجد في هيئة الكتل المحصلة بسحق كريات الومينا ، وتعد بعملية تحتوي على الخطوات التالية:

أ- تحبب من بودرة ألومينا نشطة متضمنة على بنية ضعيفة البلورة و/أو غير مبلورة ، لكي يحصل على كتل في شكل كريات (خرز) ،

ب- إنضاج الكريات المذكورة في بيئة رطبة بين٦٠ و ١٠٠°م ومن ثم التجفيف ؛

ج- الغربلة(الهز) لكي يتم إستخلاص (إستعادة) جزء من الكريات المذكورة ،

د- سحق الجزء المذكور،

هـ- كلسنة(حرق) جزء على الأقل من الجزء المسحوق المذكور عند درجة حرارة بين ٢٥٠ و ٩٠٠°م،

و- تشريب بالحمض ومعالجة حرارية مائية عند درجة حرارة ما بين ٨٠ و ٢٥٠°م.

ز-تجفيف ومن ثم كلسنة عند درجة حرارة بين ٥٠٠ و ١١٠٠ درجة مئوية.

وفقا للاختراع ، فإن الحجم المتوسط لجزيئات الأكسيد تقع ما بين ١٠ و١٠٠٠ ميكرون والأفضل بين ١٠٠ و ٨٠٠ ميكرون .

أ- الخطوة الأولى، تلقب التحبب تهدف عند تكوين كتل كروية غالباً من بودرة الومينا نشطة متضمنة على حفاز ضعيف البلورة و/أو بنية غير مبلورة كما للطريقة الموصوفة في البراءة

الفرنسية رقم ١٤٣٨٤٩٧ . هذه الطريقة تؤلف من ترطيب الالومينا النشطة المتضمنة على بنية ضعيفة البلورة و/أو بناء غير مبلورة بمساعدة محلول مائي، وثم تكتل في وسيلة تكون الحبيبات أو الكريات . في نمط مفضل، واحد أو أكثر من عوامل تكوين المسامات تضاف خلال التحبب. العوامل المكونة للمسام هي تلك التي يمكن أن تستخدم عبارة عن خشب مطحون، فحم نباتي charocal، السليلوز cellulose، المواد النشوية starches، النفثالين naphthalene و، في شكل عام، كل المركبات العضوية يمكن التخلص منها بالكلسنة(الحرق) .

الألومينا ذات البنية ضعيفة البلورة يفهم بأنها تعني ألومينا حيث أن الشعاع السيني يعطي مخطط متضمن فقط على واحد فقط من أو قليل من خطوط التدفق المناظرة لأطوار بلورية من مركبات ألومينا إنتقالية منخفضة درجة الحرارة و تشمل بصفة أساسية الأطوار كهي khi، رهو rho، ايتا eta، جاما gamma وأطور جاما زائفة pseudogamma phases ومخاليط مشتقة منهم.

الألومينا النشطة المستخدمة عامة تحصل عن طريق إزالة الهيدرة السريعة لهيدروكسيدات ألومنيوم على سبيل المثال بيريت bayerite، هيدراجيليت hydrargillite أو جيبسيت gibbsite، نوراسترنديت nordstrandite أو أكسي هيدروكسيدات الومنيوم aluminium oxyhydroxides مثل بوهيميت boehmite وديأسبور diaspore. يمكن إجراء إزالة الهيدرة هذه في أي جهاز مناسب بمساعدة تدفق من الغاز الساخن. درجة الحرارة المدخلة للغازات في الجهاز عادة يتغير مما يقرب من ٤٠٠°م إلى ١٢٠٠°م وزمن التلامس للهيدروكسيد hydroxide أو الأوكسي هيدروكسيد oxyhydroxide مع الغازات الساخنة تقع غالباً بين جزء من ثانية و ٤ إلى ٥ ثواني.

مساحة السطح المحددة المقاسة بطريقة BET لألومينا نشطة المحصلة بإزالة هيدرة سريعة للهيدروكسيدات أو الأكسي هيدروكسيدات عامة تتباين بين ما يقرب من ٥٠ و٤٠٠ م٢/جم، والقطر للجزيئات عامة يقع بين ٠.١ و٣٠٠ ميكرومتر والأفضل بين ١ و١٢٠ ميكرومتر. الفقد

بالاشعال المقاس بالكلسنة عند ١٠٠٠°م عامة يتباين بين ٣ و١٥٪، حيث تناظر نسبة مولارية لـ H_2O/Al_2O_3 ما بين ٠.١٧ و ٠.٨٥.

كما لمثال واحد خاص، من المفضل أن يستخدم الومنيا نشطة مشتقة من إزالة هيدرة (تميه)سريعة لهيدرات باير(هيدرارجيليت) Bayer hydrate (hydrargillite) التي هي عبارة عن هيدروكسيد الومنيوم aluminium hydroxide صناعي سهل المنال وقليل جداً في التكلفة. هذه الألومينا النشطة معروفة جيداً للشخص الخبير في المجال، طريقة إعدادها وصفت بنحو خاص في البراءة الفرنسية رقم ١١٠٨٠١١ .

الألومينا النشطة المستعملة يمكن أن تستخدم كما هي أو بعد معالجتها بحيث محتوى الصودا لها يعبر عن Na_2O يكون أقل من ١٠٠٠ جزء/مليون من الوزن . الألومينا النشطة المستعملة يمكن أن تطحن ground أو لا تطحن .

ب- الكتل الكروية المحصلة ومن ثم تنضج في هواء رطب عند درجة حرارة منخفضة و الأفضل بين ٦٠ وتقريباً ١٠٠°م متبوعة بإجراء التجفيف عامة بين ١٠٠ و ١٢٠°م.

جـ- عند هذه المرحلة، الكتل، غالباً في شكل الخرز، لديها قوة ميكانيكية كافية للهز(الغربلة) بحيث يمكن إختيار مدى الحجم الجسيمي الذي يكون مناسب للحجم الجسيمي النهائي المطلوب . لذلك ،مثلا ، لكي يحصل على أكسيد نهائي داخل مدى الحجم لـ ٢٠و١٠٠٠ ميكرون ، جزء من الخرز سوف ينخل (يغربل) ويختار في المدى من ١٠٠٠-٢٠٠٠ ميكرون .

د- لاحقا ، جزء من الخرز (الكريات) في مدى الحجم المختار يعرض للسحق. تنفذ هذه العملية في أي نوع جهاز سحق معروف للشخص الماهر في المجال والأفضل في مطحنة للكريات . و لديها فترة إمتداد زمني ما بين ٥ و٦٠ دقائق، الأفضل بين ١٠ و ٣٠ دقيقة.

التالي لخطوة السحق، أكسيد الالومنيا يكون أساساً في هيئة أجزاء بشكل غير منتظم جدا و غير كروي . لكي تحدد الصورة المحصلة بنحو أمثل ، يمكن ذكر أن الأجزاء يمكن أن تكون في صورة كريات مكسورة ، بدون وجود أوجه كسر نظيفة جدا ، أو يمكن أن تكون في صورة مواد

صلبة التي الشكل الهندسي الأقرب لها يكون متعدد أوجه غير منتظم / ليس بالضرورة يحتوي أوجه مستوية. التعبير " بصفة أساسية " يعني أكبر من٥٠٪ من الوزن ، الأفضل٦٠٪ على الأقل من الوزن، من الكتل الكروية فعليا يجتاز تعديل شكلهم خلال السحق، الجزء المتكامل يمثل الكتل الكروية التي تظل سليمة. في الحقيقة، من المعروف جيداً، حيث أن السحق هو عملية غير كافية لكفاءة أقل ، وهي شائعة للجزء الغير مأخوذ في الاعتبار من الحبيبات المراد عدم سحقها .

هـ- بعد السحق، بعض الكتل على الأقل تكلسن عند درجة حرارة ما بين تقريباً ٢٥٠°م وتقريباً ٩٠٠°م، الأفضل بين ٥٠٠ و ٨٥٠°م. الجزء الغير مكلسن عاما يناظر " بعيدا عن مواصفات المواد الناعمة . في نمط مفضل، الجزء المسحوق الكلي يكلسن.

و- الأكسيد و من ثم يعالج بتشريب بالحمض acid impregnation متبوعا بمعالجة هيدروجينية حرارية كما للطريقة الموصوفة في البراءة الأمريكية رقم ٤٥٥٢٦٥٠، التي يمكن أن تطبق كلياً في العملية الحالية، حيث يقال:

- تعالج الكتل المسحوقة في وسط مالي يضم خليط لحمض واحد على الأقل يجعل من الممكن إذابة جزء على الأقل من الالومينا للأكسيد ومركب واحد على الأقل يوفر أنيون anion قادر على الاتحاد بأيونات الالومنيوم aluminium ions في المحلول، المركب الأخير يعد مميزا كيميائيا عن الحمض السابق ذكره،
- الكتل المسحوقة المعالجة بتلك الطريقة تعرض بتزامن أو لاحقا لمعالجة هيدروجينية حرارية (أو معالجة في معقام).

الحمض الذي يمكن من إذابة جزء على الأقل من الومينا الأكسيد يكون أي حمض، يوضع في تلامس بكتل الالومينا النشطة المحددة سلفا ، يوضع جزء على الأقل من أيونات الالومنيوم في محلول. يذيب الحمض ٠.٥٪ على الأقل و١٥٪ على الأكثر من الوزن للالومينا في الكتل. تركيزه في وسط المعالجة المائي يكون أقل من ٢٠٪ والأفضل بين ١٥.١٪ من الوزن .

الأحماض القوية مثل حمض النيترك nitric acid، حمض الهيدروكلورايك hydrochloric acid، حمض بيركلوريك perchloric acid أو حمض كبريتيك sulphuric acid تستخدم بتفضيل، أو الأحماض الضعيفة مثل حمض الأسيتك acetic acid، تستخدم عند تركيز مين بحيث محلولها المائي يتضمن درجة أس هيدروجيني (حموضة و قلوية) pH أقل مما يقرب من ٤.

يفهم بأن المركب المزود لأنيون قادر على الاتحاد بايونات الالومنيوم في المحلول يكون أي مركب قادر الإطلاق (التحرر) ، في محلول، أنيون anion A(-n) قادر على تكوين مع منتجات كاتيونات cations الألمنيوم Al(+3) التي فيها النسبة الذرية (A/Al) تكون أقل من أو تساوي ٣. أحد الحالات الخاصة لهذه المركبات يمكن أن توضح بأملاح قاعدية وفقا للصيغة العامة $Al_2(OH)_XA_Y$ والتي فيها $0<X<6$ ، $ny<6$ و n يمثل عدد المواد الأولية في الأنيون أ A.

التركيز لهذا المركب في وسط المعالجة المائية يعد أقل من ٥٠٪ من الوزن والأفضل بين ٣٪و ٣٠٪ .

المركبات المستخدمة بتفضيل تكون قادرة على إطلاق الأنيونات في المحلول anions مختارة من المجموعة المكونة من نيترات nitrate ، كلوريد chloride ، سلفات sulphate ، بيركلورات perchlorate، كلوراسيتات chloroacetate، ثنائي كلورواسيتات dichloroacetate، ثلاثي كلورواسيتات trichloroacetate، بروموا سيتات bromoacetate، انيونات ثنائي بروماسيتات dibromacetate anions وانيونات anions وفقا للصيغة العامة $RCOO^{(-)}$، والتي فيها R عبارة عن شق يؤخذ من المجموعة المشتملة على الهيدروجين H ، CH_3 ، C_2H_5 ، CH_3CH_2 و $(CH_3)_2$ CH .

المركبات القادرة على إطلاق الأنيون A(-n) في محلول يمكن يؤدي هذا الإطلاق إما مباشرة، على سبيل المثال بالتفكك، أو غير مباشر، على سبيل المثال بالتحلل المائي (الحلمأة) hydrolysis. يمكن أن تختار المركبات بخاصة من المجموعة التي تضم: أحماض غير عضوية inorganic acids أو عضوية organic، انهيدرات anhydrides، أملاح عضوية organic وغير

عضوية inorganic و أسترات esters. من بين الأملاح الغير عضوية inorganic ، يمكن ذكر أملاح معدنية قلوية alkali metal salts أو أملاح معدنية قلوية أرضية alkaline-earth metal salts مذابة في وسط مائي، مثل الصوديوم sodium، البوتاسيوم potassium، الماغنسيوم magnesium أو الكالسيوم calcium، أملاح الأمونيوم ammonium salts، أملاح الألمنيوم aluminium salts والأملاح الأرضية النادرة rare-earth salts.

هذه المعالجة الأولية يمكن إجراؤها بالتشريب الجاف للكتل أو عن طريق غمس (غمر) الكتل في محلول الحمض المائي. يفهم بأن التشريب الجاف يعني جلب كتل الألومينا في تلامس مع حجم من المحلول لأقل من أو مساوي للحجم الكلي للمسامات في الكتل المعالجة.

كما لمثال مفضل بنحو خاص، خلائط من حمض نيتريك nitric وحمض اسيتك acetic acid أو حمض نيترك nitric وحمض فورميك formic acid يستخدم كوسط مائي.

المعالجة الهيدروحرارية تنفذ عند درجة حرارة ما بين تقريباً ٨٠ وتقريباً ٢٥٠°م، لفترة من الوقت بين تقريباً ٥ دقائق و ٣٦ ساعة تقريباً.

هذه المعالجة الهيدروحرارية لا تحدث أي فقد في الألومينا .

درجة حرارة ما بين ١٢٠ و ٢٢٠°م لفترة وقت ما بين ١٥ دقائق و ١٨ ساعة تستخدم بتفضيل .

هذه المعالجة تشكل معالجة هيدروحرارية hydrothermal لكتل الألومينا النشطة التي تسبب تحويل جزء على الأقل منها إلى بوهيميت boehmite . هذه المعالجة الهيدروحرارية hydrothermal (المعالجة في المعقام) يمكن ينفذ إما تحت ضغط بخار مشبع، أو تحت ضغط بخار ماء جزئي لـ ٧٠٪ على الأقل لضغط بخار مشبع مناظر لدرجة حرارة المعالجة.

إتحاد الحمض الذي يذيب جزء على الأقل من الالومينا وأنيون الذي يمكن من تكوين المنتجات الموصوفة سلفا خلال المعالجة الهيدروحرارية يتضمن تكوين بوهميت خاص، هذا يمثل مادة أولية ممهدة لصفائح أبرية الشكل للأكسيد ، النمو لها يزيد قطرياً من بذور البلورة crystallization seeds.

إضافياً ، التركيز للحمض والمركب في خليط المعالجة وظروف المعالجة الهيدروحرارية المستخدمة تكون بحيث لا يحدث أي فقد في الألومينا . الزيادة في المسامية اللاحقة للمعالجة لذلك تكون نتيجة لتمدد الكتل خلال المعالجة وليس لفقد الالومينا .

و- أخيراً، الكتل المسحوقة ومن ثم تجفف اختيارياً عند درجة حرارة عامة بين تقريباً ١٠٠ و ٢٠٠°م لفترة كافية لإزالة الماء الذي يكون غير مرتبط كيميائيا . الكتل ومن ثم تعرض للتنشيط الحراري عند درجة حرارة بين تقريباً ٥٠٠°م وتقريباً ١١٠٠°م لفترة ما بين تقريباً ١٥ دقيقة و ٢٤ ساعة.

أكسيد الألومينا المحصل بتلك الطريقة ، أساسياً في شكل غير كروي وغير منتظم ، عامة لديه الخصائص التالية: الفقد بالاشعال عند الكلسنة عند درجة حرارة ١٠٠٠°م تقع بين تقريباً ١ وتقريباً ١٥٪ من الوزن ، المساحة السطحية النوعية تقع بين تقريباً ٨٠ وتقريباً ٣٠٠م٢/جم ، و الحجم المسامي الكلي يقع بين تقريباً ٠.٤٥ وتقريباً ١.٥سم٣/جم.

كتل الألومينا المسحوقة الناتجة، علاوة على ذلك، في شكل مفضل، لديها الخصائص التالية:

- مساحة السطح النوعية تكون ما بين ٧٥ و ٢٥٠م٢/جم،
- الكثافة المحشوة بين ما يقرب من ٠.٢٥ و ٠.٦٥ جم/سم٣،
- الحجم المسامي الكلي يكون بين ٠.٥ و ٢ سم٣/جم،
- توزيع المسام، محددا بتقنية قياس مسامية Hg، بتفضيل يميز كما يلي :
- ٪ للحجم المسامي الكلي في المسامات بقطر متوسط أقل من ١٠٠ أنجستروم (Å): بين صفر و١٠،
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ما بين ١٠٠ و ١٠٠٠ Å : بين ٤٠و٨٠،
- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ١٠٠٠ و ٥٠٠٠ Å : بين ٥ و ٦٠، وبتفضيل بين ٨ و ٣٥ ؛

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ٥٠٠٠ و ١٠٠٠٠Å : بين ٣ و ٥٠، وبتفضيل بين ٥ و ٣٠ ؛

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠٠ Å : بين ٥ و ٢٠.

العملية السابق ذكرها لإعداد أكسيد الومينا تمكن بنحو خاص من ضبط توزيع الأحجام المسامية وفقا لحجم المسامات. وبخاصة، تمكن من زيادة نسبة المسامات الواقعة بين ١٠٠ و ١٠٠٠Å، ليقلل من نسبة المسامات أقل من ١٠٠Å وليقلل نسبة المسامات لأكبر من ٥٠٠٠Å بتعديل خفيف في نسبة المسامات الواقعة بين ١٠٠٠ و٥٠٠٠Å.

في شكل مفضل، النسبة المئوية لحجم المسام الكلي في المسامات ذات قطر متوسط أكبر من ١٠٠٠ Å تكون أكبر من ٢٠٪ والقطر المتوسط للمسامات ذات قطر أكبر من ١٠٠٠Å تقع بين ٤٠٠٠ و ٦٠٠٠Å.

الوصف التفصيلي

مثال ١: إعداد كتل الومينا ، أكسيد A (كما للاختراع)

المادة الخام هي الومينا محصل عليها بإنحلال سريع جدا للهيدرارجيليت hydrargillite في تيار من الهواء الساخن (١٠٠٠°م=T). المنتج المحصل يتكون من خليط الومينات إنتقالية : الومينات (خي) و(رهو) aluminas (khi) and (rho). مساحة السطح النوعية لهذا المنتج تكون ٣٠٠م٢/جم والفقد بالاشعال (LOI) يساوي ٥ ٪.

الألومينا (بعد السحق) يكون في شكل بودرة بقطر متوسط للجزيئات يساوي ٧ ميكرومتر .

يخلط هذا الالومينا بخشب مطحون كعامل مكون للمسام (١٥٪من الوزن) وثم يكون في جهاز التحبب أو تكون الكريات الصغيرة لفترة زمنية مهيأة للحجم الجزيئي المطلوب . الكتل المحصلة تعرض لخطوة نضوج بإمرار بخار عند ١٠٠°م لـ ٢٤ ساعة وثم يجفف . لاحقا ينخل ، ومن ثم يسحق ويكلسن أخيراً.

هذه الكريات (الخرز) ومن ثم تشرب جافة مع محلول حاوياً على سبيل المثال خليط لحمض نيتريك nitric acid وحمض اسيتيك acetic acid في طور مائي في أسطوانة(برميل) تشريب . بمجرد التشريب ، تقدم في المعقام لما يقرب من ٢ ساعة عند درجة حرارة ٢١٠°م وعند ضغط يساوي ٢٠.٥ بار bar.

٥ كتل الألومينا المسحوقة كما للاختراع تحصل عند مخرج المعقام ، وتجفف لمدة ٤ ساعات عند ١٠٠°م ويكلسن لساعتين عند ٦٥٠°م.

الكتل لديها حجم ما بين ٢٠٠ و٥٠٠ ميكرون. حجمهم المسامي يساوي لـ ٠.٩٥ سم^{٣}/جم. مساحة السطح النوعية للأكسيد تكون ١٣٠م^{٢}/جم.

التوزيع المسامي ، محددا بتقنية قياس مسامية Hg(كل قياسات بالزئبق Hg في هذا السياق تتم ١٠ وفقا للطريقة القياسية ٩٢-٤٢٨٤ بزاوية بلل تساوي ١٤٠°م)، وتتميز كمايلي:

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أقل من ١٠٠Å تكون ٠.٢٠،،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ما بين و١٠٠ و١٠٠٠Å :تكون ٧٥،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ١٠٠٠و٥٠٠٠Å: ١٢.٥،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ٥٠٠٠و١٠٠٠٠Å:٦،

١٥ -٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠٠Å :٦.٥٪

-٪ للحجم المسامي الكلي النسبي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠Å يكون ٢٥٪ و القطر المتوسط للمسامات أكبر من ١٠٠٠Å مساوي لـ ٥٠٠٠Å.

مثال ٢: إعداد لأكسيد الومينا مسحوق ، أكسيد B (ليس كما للاختراع)

المادة الخام تمثل نسيج مؤلف من بوهيميت boehmite أو الومينا جل(هلام ألومينا) alumina ٢٠ gel يسوق تحت الاسم فيرسال٢٥٠ Versal 250 من إنتاج شركة لا روش La Roche Company. هذا الجل gel يخلط بمحلول مائي حاوياً ٥٢.٧٪ حمض نيتريك nitric acid (١٪ من الحمض بالوزن لكل جرام للجل الجاف) وثم يخلط ل٢٠دقيقة في خلاط Z-blade (أوستين

إم إكس ٢). العجينة ومن ثم تخلط مع محلول مائي حاوياً ٢٠.٣٪ أمونيا ammonia (٤٠ مول٪ للامونيا لكل مول للحمض) لمدة ٥ دقائق في نفس المازج(الخلاط) . لاحقا لهذا الخلط ، العجينة المحصلة تمرر خلال لقمة لولبة متضمنة على فتحات أسطوانية أقل من أو تساوي ١ مم على مكبس بثق (ريتما Retma) . المنبثقات تجفف طوال الليل عند ١٢٠°م وثم تكلسن عند ٧٥٠°م لساعتين في تدفق هواء رطب حاوياً ٢٠٠ جم من الماء/كجم من الهواء الجاف ويسحق أخيراً لكي يحصل على حجم جزيئي للأجزاء بين ٢٠٠ و ٥٠٠ ميكرون.

فوق ذلك ، أكسيد الألومينا هذا لديه مساحة سطحية نوعية تساوي ١٩٠م^{٢}/جم، حجم مسامي كلي يساوي ٠.٩٥ سم^{٣}/جم وتوزيع مسامي ثنائي النموذج. التوزيع المسامي، محددا بتقنية قياس مسامية Hg تتميز كالتالي:

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ١٠٠Å:٥،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين١٠٠و ١٠٠٠Å:٧٥،

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين١٠٠٠و ٥٠٠٠Å:١٢،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين٥٠٠٠و ١٠٠٠٠Å:٦،

-٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠٠وÅ:٢، الحجم المسامي الكلي النسبي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠Å يعد ١٥٪ والقطر المتوسط للمسامات أكبر من ١٠٠٠Å يعد مساوياً لـ ٣٠٠٠Å

أكسيد الومينا alumina oxide هذا لا يعد لديه بناء مسامي لنوع كستناء خشن.

مثال ٣: مقارنة لأداء تحويل هيدروجيني لمتبقيات (رواسب) ،في حالة طين(ردغة) رقيق القوام slurry mode، في مفاعل عجنة

الأداء، فيما يعرف بالتحويل الهيدروجيني لمتبقي (راسب) في حالة طين(ردغة) ، حينما يؤخذ في الاعتبار إضافة أكسيد الومينا A (كما بالاختراع) أو B (ليس كما للاختراع) يقارن في مفاعل عجنة .

يستخدم أوكتوات الموليبدنيوم كمادة أولية ممهدة حفاز . ويخلط مع المادة الأولية بكمية تقرب من ٣٠٠ جزء /مليون من الموليبدنيوم Mo .

المادة الأولية المستخدمة عبارة عن متبقي جوي زواتا (AR) ، غني بالمعادن ، الخصائص لها تكون كما يلي :

شحنة	AR ZUATA
الكثافة النوعية Spec.grav	١.٠٤٥
كبريت sulphur (٪ من الوزن)	٤.٣٥
نيتروجين nitrogen (جزء / مليون من الوزن)	٩٠٠٠
الكثافة Viscosity (cSt)	٩٠٠
درجة حرارة اللزوجة Viscosity temperature (°C)	١٢٥
كربون كونرادسون Conradson carbon (٪من الوزن)	١٩.٩٥
أسفلت مكون من ٧ ذرات كربونC7 asphaltenes(٪ من الوزن)	١٣
النيكل Ni(جزء /مليون من الوزن)	١٣٤
الفناديوم V(جزء /مليون من الوزن)	٦٦٠
DS : PI°C	٢٩٥
DS: 5% vol.°C	٣٧٥
DS:10% vol°C	٤١٩.٥
DS: 30% vol°C	٥٤٠
DS: 48% vol °C	٦١٣.٥
DS: 60% vol°C	–

٥ شروط التحويل الهيدروجيني في مفاعل العجنة تكون كالتالي:

- درجة حرارة : ٤١٠°م

- H_2 ضغط : ١٥٠ بار

- زمن البقاء =٥ .١ ساعة

للتجربة ١ كما بالاختراع، الاختبار في المعقام ينفذ في خطوتين:

- خطوة لتحويل المادة أولية ممهدة الحفاز في طور كبريتيد في غياب أكسيد الالومينا :

يتم خلط أكتوات الموليبدنيوم بالمادة الأولية AR في غياب DMDS (ثنائي ميثيل ثاني كبريتيد dimethyldisulphide)، عند ضغط هيدروجين يساوي١٠٠ بار . يسخن كل شئ لـ ٣٥٠°م لساعة واحدة: درجة الحرارة هذه تمكن تحلل DMDS ، حيث يولد بهذه الطريقة ضغط جزئي H_2S بدون تفاعلات تحول حرارية. تسمح هذه الخطوة بحدوث كبرتة الموليبدنيوم وتكون MOS_2 ، ويشتت في المادة الأولية.

- المفاعل ثم يبرد لدرجة حرارة أقل من ١٠٠°م،يتم فصل الهيدروجين H_2 وكبريتيد الهيدروجين بواسطة النيتروجين ، من الممكن فتح المفاعل أثناء التقليب ، و يضاف الأكسيد A بكمية تساوي ٢٪ من الوزن بالنسبة للمادة الأولية .

- خطوة التحول الهيدروجيني ومن ثم تبدأ تحت الشروط المذكورة سلفا : درجة حرارة : ٤١٠°م ضغط جزئي للهيدروجين : ١٥٠ بار ، زمن البقاء :١.٥ ساعة .

في تجربة ٢، اوكتوات الموليبدنيوم Mo octoate والأكسيد B تضاف لمادة أولية محتوية على ٣٠٠ جزء /مليون من الموليبدنيوم في كمية من ٢٪ من الوزن وكل شئ يوضع مباشرة تحت شروط التحويل الهيدروجيني المطابق للتجربة ١: ٤١٠°م ، ١٥٠ بار ضغط الهيدروجين، زمن البقاء =١.٥ ساعة . يتم إجراء الكبرتة في المفاعل (في الموقع) تحت تأثير ظروف التشغيل المستعملة للتحول الهيدروجيني .

في تجربة ٣ (تجربة المقارنة)، لا يضاف أي أكسيد ، لكن تنفذ التجربة في خطوتين (الكبرتة Sulphuration والتحول الهيدروجيني) كالتجربة ١.

عند نهاية الاختبار، الطور الصلب يفصل من الطور السائل بالترشيح الساخن، ويتم إجراء التحاليل للمعادن و المواد الأسفلتية على الرشيح لكي يتم تحديد HDM٪ (معالجة هيدرومعدنية hydrodemetallation) و HDAsph (هدرجة الأسفلت Hydroasphaltage).

تجربة١ (كما بالاختراع)	حفاز/أكسيد	تحويل (وزن٪)	HDM (وزن٪)	HDAsph
١ (كما للاختراع)	أكتوات الموليبدنيوم/أكسيد A	٥٢	٨٠	٦٢
٢ (ليس كما بالاختراع)	مواوكتدات/أكسيد octoate/oxide B	٥٠	٧٥	٥٩
٣ (ليس كما بالاختراع)	مواوكتوات/- Mo octoate/	٥١	٧٣	٥٨

٥ إضافة الأكسيد A لوسط التفاعل تمكن من تحسين فعالية(أداء)HDM وبتميز فعالية.HDAsph .

عناصر الحماية

١ ١- عملية لتحويل المواد الأولية الثقيلة heavy feedstocks المنفذة في مفاعل طين رقيق القوام
٢ (ردغة) في وجود الهيدروجين وفي وجود التكوين الحفاز المحصلة بواسطة :
٣ - حقن مادة أولية ممهدة للحفاز catalytic من معدن واحد على الأقل من المجموعة
٤ السادسة ب (VIB) و/أو المجموعة الثامنة (VIII) في جزء على الأقل من المواد
٥ الأولية الثقيلة المراد معالجتها في غياب مادة أكسيدية oxide substrate ،
٦ - معالجة حرارية عند درجة حرارة تساوي ٤٠٠°م أو أقل في وجود سلفيد الهيدروجين
٧ (H_2S) لكي يكون العامل الحفاز المتناثر(المتفرق) المحتوي على الكبريت في المادة
٨ الأولية ،
٩ - إحضار العامل الحفاز المذكور في تلامس مع جزيئات من أكسيد الألومينا الخالية من
١٠ السيليكا ، من السليكا –الألومينا ، من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO2) ، من الزيوليت و
١١ من الطفل ، وحدها أو في مخلوط ، جزيئات الأكسيد المذكورة تتضمن على بنية مسامية
١٢ متعددة الأنماط المؤلفة من عدد من الكتل المتجاورة وكل يكون من عدد من الصفائح
١٣ الابرية الشكل، الصفائح لكل كتلة توجه قطرياً في علاقة الواحد مع الآخر ونسبيا مع
١٤ مركز الكتل، الجزيئات المذكورة لديها شكل غير كروي غير منتظم و يعد أساساً في
١٥ شكل الكسورات (الشظايا) المحصلة بواسطة سحق كريات الألومينا alumina balls،
١٦ – إدخال التكوين الحفاز المحصل داخل المفاعل .

١ ٢- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، والتي فيها جزيئات الأكسيد oxide particles لديها
٢ الخصائص التالية:

- الفقد بالإشعال المقاس بواسطة التكلّس (الحرق) calcination عند درجة حرارة تساوي ١٠٠٠°م يقع بين ما يقرب من ١ و ١٥٪ من الوزن،

- مساحة السطح الخاصة المقاس بالطريقة BET تكون ما بين ٧٥ و ٢٥٠م٢/جم،

- الحجم المسامي الكلي المحدد بواسطة مقياس مساميةHg ما بين ما يقرب من ٠.٥ و ٢ سم٣/جم،

- توزيع المسام، محددا بتقنية قياس مسامية Hg، بحيث أن :

- ٪ للحجم المسامي الكلي في المسامات بقطر متوسط أقل من ١٠٠ أنجستروم (Å): بين صفر و١٠،

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط ما بين ١٠٠ و ١٠٠٠Å : بين ٤٠و٨٠،

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ١٠٠٠ و ٥٠٠٠ Å : بين ٥ و ٦٠،

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط بين ٥٠٠٠ و ١٠٠٠٠Å : بين ٣ و ٥٠،

- ٪ للحجم المسامي الكلي في مسامات بقطر متوسط أكبر من ١٠٠٠٠ Å : بين ٥ و ٢٠.

٣- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢، حيث النسبة المئوية للحجم المسامي الكلي في المسامات ذات قطر متوسط أكبر من 1000Å تكون أكبر من ٢٠٪ والقطر المتوسط للمسامات ذات قطر أكبر من 1000 Å تقع بين ٤٠٠٠ و ٦٠٠٠ Å.

٤- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، والتي فيها المادة الأولية الممهدة للحفاز catalytic precursor المذكورة عبارة عن مركب معدني عضوي organometallic مذاب في المواد الأولية الهيدروكربونية hydrocarbonaceous feedstock.

٥- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ ، حيث المادة الأولية الممهدة للحفاز المذكورة عبارة عن مركب مذاب في الطور المائي aqueous phase.

٦- عملية وفقاً لعنصر الحماية ٥، حيث المادة الأولية الممهدة للحفاز المذكورة عبارة عن ملح salt أو حمض acid.

٧- عملية وفقاً لعنصر الحماية ٥ ، حيث المادة الأولية الممهدة للحفاز المذكورة عبارة عن مركب مخلط من نوع الأنيوني المتعدد المخلط heteropolyanion المحتوي في نفس الوقت على موليبدنيوم molybdenum، نيكل nickel وفوسفور phosphorus أو في نفس الوقت موليبدنيوم ، كوبالت cobalt وفوسفور .

٨- عملية وفقاً لعنصر الحماية ٦، حيث المادة الأولية الممهدة للحفاز المذكورة تختار من هبتامولبيدات الأمونيوم ammonium heptamolybdate ، حمض فوسفوموليبديك phosphomolybdic acid ، نيترات النيكل nickel nitrate وأسيتات النيكل nickel acetate.

٩- عملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث العامل الحفاز المتناثر(المتفرق) يوجد في المادة الأولية الثقيلة عند تركيز(يعبر بالنسبة للمعدن metal العنصري أو المعادن metals العنصرية ما بين ١٠ و ١٠٠٠ جزء / مليون .

١٠- عملية وفقاً لعنصر الحماية ١ ، حيث جزيئات الأكسيد تحصل بسحق كريات الألومينا alumina balls وتعد وفقا للخطوات التالية:

أ- تحبب من بودرة ألومينا alumina powder نشطة متضمنة على بنية ضعيفة البلورة poorly crystallized و/أو غير مبلورة amorphous ، لكي يحصل على كتل في شكل كريات (خرز) beads،

ب- إنضاج الكريات المذكورة في بيئة رطبة بين٦٠ و ١٠٠°م ومن ثم التجفيف ؛

ج- الغربلة(الهز) لكي يتم إستخلاص (إستعادة) جزء من الكريات المذكورة ،

د- سحق الجزء المذكور ،

هـ- كلسنة(حرق) calcination جزء على الأقل من الجزء المسحوق المذكور عند درجة حرارة بين ٢٥٠ و ٩٠٠°م،

و- تشريب بالحمض acid impregnation ومعالجة حرارية مائية hydrothermal عند درجة حرارة ما بين ٨٠ و ٢٥٠°م.

ز-تجفيف ومن ثم كلسنة عند درجة حرارة بين ٥٠٠ و ١١٠٠ درجة مئوية.

١١- عملية وفقا لعنصر الحماية رقم ١، والتي فيها الحجم المتوسط لجزيئات الأكسيد oxide particles يقع بين ١٠ و ١٠٠٠ ميكرون microns.

١٢- عملية وفقاً لعنصر الحماية ١١ ، والتي فيها الحجم المتوسط لجزيئات الأكسيد تقع بين ١٠٠ و ٨٠٠ ميكرون .

١٣- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ ، حيث يتم إجراء التوصيل (التلامس) المذكور بحقن جزيئات أكسيد ألومينا alumina oxide particles مع الحافز المتناثر(المتفرق) والمعالج بالكبريت sulphurated catalyst.

١٤- عملية وفقا لعنصر الحماية رقم ١، و التي فيها تركيز جزيئات الأكسيد في المادة الأولية الثقيلة يقع بين ٠.١ و ٢٠٪ من الوزن.

١٥- عملية كما لعنصر الحماية ١٤، و التي فيها تركيز جزيئات الأكسيد في المادة الأولية الثقيلة يقع بين ٠.٥ و ١٠٪ من الوزن.

١٦- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم ١، والتي فيها يتم تغذية مفاعل الطين(ردغة) رقيق القوام بواسطة مادة أولية وفيها درجة الغليان أكبر من ٥٤٠°م لأجل ٨٠٪ على الأقل من الوزن لمركبات المادة الأولية المتضمنة على درجات غليان أولية أعلى من ٣٠٠°م، ويشغل تحت الشروط (الظروف) التالية:

- الضغط الكلي ما بين ١ و ٥٠ .MPa،
- ضغط الهيدروجين الجزئي ما بين 1 و ٥٠ MPa،
- درجة الحرارة ما بين ٣٠٠ و ٦٠٠°م،
- زمن البقاء للهيدروكربونات في منطقة التفاعل يكون ما بين ٥ دقائق و ٢٠ ساعة.