مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٣٠٣٧
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٤/٠٣/٠١ هـ
الموافـــق: ٢٠١٣/٠١/١٣ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: كوزان جون، ديكرو أوليفي، دوبيسشير كونتان، لو بيلتي فابين

[73] مالك البراءة : آي أف بي
عنوانه: ١ و ٤ أفينيو دو بوا بريو- روي ماليزون سيديكس ٩٢٨٥٢، فرنسا
جنسيته: فرنسية

[74] الوكيل: ناصر علي كدسة

[21] رقم الطلب: ١٠٩٣٠٠٢٣٧

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٣٠/٠٤/٢٦ هـ
الموافق : ٢٠٠٩/٠٤/٢٢ م

[30] بيانات الأسبقية:

FR	٠٨/٠٢٣٤٥	٢٠٠٨/٠٤/٢٥م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) : B01D 15/00, 53/02

المراجع:

[56]

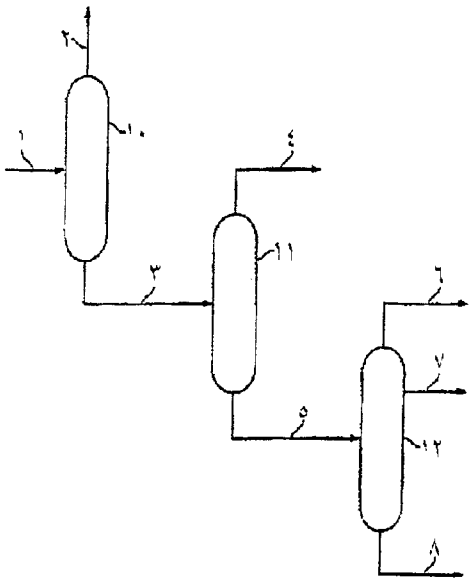
EP	٠٩٤٨٩٩٥	١٩٩٩/١٠/١٣م
EP	١٠٥٣٠٥٣	٢٠٠٠/١١/٢٢م
US	٦٥٥١٥٦٦	٢٠٠٣/٠٤/٢٢م

اسم الفاحص: محمد بن ناصر الذروي

[54] اسم الاختراع: إزالة مركبات كلورين من أجزاء هيدروكربون

Elimination of chlorine compounds from hydrcarbon cuts

[57] الملخص: يتعلق الاختراع بعملية (process) للتنقية بإزالة chlorine في شكل hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية باتصال في وجود hydrogen على الأقل جزء من الصبيب (effluent) من منطقة تهذيب (reforming zone)، إنتاج aromatics، dehydrogenation، isomerisation أو hydrogenation، يشمل الجزء المذكور من الصبيب (effluent) olefins، hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية، في منطقة إزالة (elimination zone) تشمل ترتيب مسلسل من كتلتين، الكتلة الأولى هي كتلة تشمل على الأقل فلز (metal) واحد من المجموعة VIII مترسب على ناقل معدني (mineral carrier) والكتلة الثانية هي عامل امتزاز (adsorbent) hydrogen chloride.



الشكل (١)

عدد عناصر الحماية (٩) عدد الأشكال (١)

إزالة مركبات كلورين من أجزاء هيدروكربون

Elimination of chlorine compounds from hydrcarbon cuts

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بعملية (process) للتنقية بواسطة إزالة chlorine في شكل hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية.

سوف نصور الاختراع الحالي في حالة عملية للتنقية بواسطة إزالة chlorine على جزء من صبيب (effluent) من منطقة تهذيب (reforming zone).

إن أحد أغراض التهذيب الحفازي (catalytic reformins) هو الحصول على hydrocarbons ذات رقم octane متزايد. من المعروف أن رقم octane من hydrocarbon أعلى بنسبة متزايدة حيث يكون متفرعا، دائريا وaromatic بالطبع. بهذه الطريقة تتحسن تفاعلات التدوير (cyclisation) وaromatisation من أجل hydrocarbons.

عادة تحدث تفاعلات تدوير وaromatisation من أجل hydrocabron في وجود حفازات مختلفة ثنائية فلزية مكلورة (chlorinated bimetallic heterogeneous catalysts). إن الحفازات المكلورة قاعدتها alumina وتشمل في الأغلب platinum وفلز آخر مثل tin، rhenium أو iridium. إن وجود chlorine في هذه الحفازات مهم، بالإضافة إلى alumina، لضمان حامضية كلية للنظام والاشتراك في إعادة نشر platinum بمرور الوقت، وبذلك يصبح من الممكن تثبيت النشاط الحفازي للحفاز.

لا تعتبر إضافة chlorine حلا، مع هذا، نظرا لعيوبها. في الواقع، مع مرور الوقت، وجد فصل chlorine، خصوصا في شكل hydrogen chloride. ظهر هذا الفصل أولا في الحاجة الدائمة إلى استكمال الحفاز مع chlorine. هذا يؤدي أيضا إلى وجود hydrogen chloride ومركبات chlorine أخرى في الصبيب الغازي والسائل الخارج من عملية التهذيب الحفازي، وقد ينتج عن هذا مشكلة متعلقة بصدأ المنشأة، مشكلة متعلقة بتكوين ترسيبات أو أملاح قاعدتها chlorine أو مشكلة متعلقة بالتلوث المتسارع للحفازات الموجودة لاحقا في العملية، على سبيل المثال حفازات benzene hydrogenation.

ينتج أيضا عن التهذيب الحفازي hydrogen. أثناء تكرير البترول يعتبر hydrogen بصفة خاصة منتج ثمين، خصوصا لاستخدامه في المعالجات المائية التي يجرى تطويرها كثيرا بهدف تحسين الحماية البيئية.

كدفق خارج من التهذيب الحفازي التقليدي الذي يتم تحت ضغط حوالي ٢ ميجا بسكال أو أعلى بالطبع، يتكون الصبيب الغازي في أغلبه من hydrogen، hydrocarbons خفيفة مثل methane، ethane، إلخ، وبوجه عام كميات صغيرة من hydrogen chloride وماء. لذلك فإنه من المهم القدرة على إزالة كل المقادير الصغيرة من hydrogen chloride من هذا الصبيب، على سبيل المثال مواد صلبة قاعدتها alumina، ثم إعادة التدوير وبذلك يستخدم hydrogen المنقى، الموجود في معمل التكرير.

علاوة على هذا، جرى مؤخرا استنباط عمليات تجديد أو استرجاع وتطورت كثيرا في الواقع العملي. تعمل هذه العمليات تحت ضغط حوالي ٠,٣ إلى ١,٥ ميجا بسكال أو أقل.

كدفق خارج من عملية التهذيب الحفازي المتجدد، بالإضافة إلى hydrogen، اكتشفت أيضا hydrocarbons خفيفة، مقادير قليلة من hydrogen chloride وماء، مقادير قليلة من hydrocarbons غير مشبعة مثل ethylene، propylene، butenes، butadiene، إلخ. إن hydrocarbons غير المشبعة، في وجود chlorine وعند الاتصال مع مادة ممتزة، تتحول جزئيا على الأقل إلى مركبات chlorine عضوية تكون نذائر oligomers (precursors) ذات كتل جزيئية عالية. قد تنشأ عن هذه "الزيوت الخضراء (green olis)" إعاقات في المنشأة. بذلك، وجد خفض جوهري في عمر استخدام العامل الممتز، وصل في حالات معينة إلى ٤ إلى ٥ مرات.

لوحظت هذه الظاهرة أيضا بالنسبة للمواد الصلبة بقاعدة alumina المخصصة لإزالة chlorine في الصبيب السائل من التهذيب الحفازي الذي لا يزيل تماما مركبات chlorine العضوية الموجودة وقد ينتج عنه أيضا تكوين مركبات chlorine عضوية في وجود diolefins/monoolefins و hydrogen chloride.

إن الغرض من الاختراع الحالي هو اقتراح عملية محسنة للإزالة الفعالة لمركبات chlorine و hydrogen chloride، بوجه خاص، الموجودة في غاز أو سائل. غرض آخر للاختراع الحالي اقتراح عملية تستعمل تركيبة تخفض جوهريا أو تكبح بالفعل تكوين oligomers وخصوصا

chlorinated oligomers يشار إليها بمصطلح "الزيوت الخضراء (green oils)"، بعد عمليات التهذيب المسترجع أو المتجدد.

إن الميزة للاختراع الحالي في كبح مركبات chlorine تجعل من الممكن بوجه خاص تفادي التكوين المؤذي من NH_4Cl ومشاكل للصدأ المتصلة مع chlorine.

ميزة أخرى للاختراع الحالي هي أن كبح مركبات chlorine تجعل من الممكن حماية الحفازات للوحدات اللاحقة، خصوصا حفاز وحدة benzene hydrogenation.

يصف طلب براءة الاختراع EP 1053053 عملية لإزالة، خفض و/أو كبح مركبات halogen الموجودة في غاز أو سائل، حيث يتصل الغاز أو السائل مع تركيبة ناتجة من ترسيب على alumina على الأقل مركب واحد يشمل على الأقل عنصر واحد مختار من فلزات alkali، ثم بعد عملية الترسيب تكلس alumina عند درجة حرارة على الأقل ٦٠٠°مئوية.

يصف طلب براءة الاختراع EP 0948995 عملية لإزالة مركبات halogen الموجودة في غاز أو سائل حيث يتصل الغاز أو السائل مع تركيبة تشمل alumina و/أو alumina مميأة وعلى الأقل عنصر فلزي واحد مختار من المجموعة المتكونة من فلزات المجموعات VIII، IB و/أو IIB.

الوصف العام للاختراع

يتعلق الاختراع بعملية التنقية بإزالة chlorine في شكل hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية باتصال في وجود hydrogen على الأقل جزء من الصبيب من منطقة تهذيب، إنتاج aromatics، dehydrogenation، isomerisation أو hydrogenation، يشمل الجزء المذكور من الصبيب olefins، hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية، في منطقة إزالة تشمل ترتيب مسلسل من كتلتين، الكتلة الأولى هي كتلة تشمل على الأقل فلز واحد من المجموعة VIII مترسب على ناقل معدني والكتلة الثانية هي عامل امتزاز hydrogen chloride.

في هذا السياق تقابل المجموعة VIII المجموعة VIII طبقا لتصنيف CAS المقابل لفلزات العمود ٨ إلى ١٠ طبقا لتصنيف IUPAC الجديد:

(CRC Handbook of Chemistry and Physics, publisher CRC Press, editor D R Lide, 81st edition, 2000-2001.

في سياق هذا الطلب فإن المصطلح olefin يقابل monoolefins و/أو diolefins.

يتعلق الاختراع بعملية للتنقية بإزالة chlorine في شكل hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوي باتصال في وجود hydrogen على الأقل جزء من الصبيب من منطقة تهذيب، إنتاج aromatics، dehydrogenation، isomerisation أو hydrogenation، يشمل الجزء المذكور من الصبيب olefins، hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوي، في منطقة إزالة تشمل ترتيب مسلسل من كتلتين، الكتلة الأولى هي كتلة تشمل على الأقل فلز واحد من المجموعة VIII مترسب على ناقل معدني والكتلة الثانية هي عامل امتزاز hydrogen chloride.

طبقا لجانب مغاير مفضل يدور الصبيب من منطقة التهذيب من خلال فاصل غاز- سائل، يؤدي الفاصل المذكور إلى تدفق غاز غني مع hydrogen (A) وصبيب سائل (B)، يمرر الصبيب السائل المذكور إلى منطقة تثبيت، تؤدي منطقة التثبيت المذكورة إلى على الأقل قسمين، القسم الخفيف الأول (C) والقسم الثقيل الأول (D)، يمرر القسم الثقيل الأول المذكور إلى عمود تكسير يؤدي إلى إنتاج على الأقل قسمين، قسم خفيف ثان (E1) يؤخذ عند قمة العمود، اختياريا قسم (E2) يؤخذ بين قمة العمود ومورد العمود، يمكن تمرير القسمين (E1) و(E2) إلى منطقة benzene hydrogenation، وقسم ثقيل ثان (F). توضع منطقة التنقية على أي تدفق قادم من الفاصل الغاز- السائل، عمود التثبيت أو عمود التكسير.

طبقا لجانب مغاير مفضل من الاختراع توضع منطقة التنقية على تدفق الغاز الغني مع hydrogen (A)، الصبيب السائل (B) أو على الأقل واحد من القسمين (E1) أو (E2).

طبقا لجانب مغاير يضاف hydrogen في عملية الاتصال على منطقة الإزالة لعلى الأقل جزء من الصبيب من منطقة تهذيب، إنتاج aromatics، dehydrogenation، isomerization أو hydrogenation.

إن الكتلتان من منطقة التجميع عموما سواء تشحن في نفس المفاعل أو في مفاعلين مختلفين. في حالة شحن الكتلتان في نفس المفاعل تكون الكتلة الأولى عموما هي الكتلة الحفازة وتكون الكتلة الثانية عموما هي عامل امتزاز hydrogen chloride.

طبقا لجانب مغاير توضع الكتلتان في نفس المفاعل وتوضع الكتلة الأولى عموما عند قمة منطقة التجميع، وتحتل عندئذ حجم يقابل عموما ١٠ إلى ٦٠٪ من الحجم الإجمالي للمنطقة المذكورة.

طبقا لجانب مغاير حيث تكون الكتلة الثانية مشبعة يتم تفريغها منفصلة مع تحويل الشحنة المعالجة تجاه مفاعل ثالث يشمل عامل امتزاز hydrogen chloride. هذا يجعل من الممكن ضمان استمرار العملية.

يفضل أن الفلز من المجموعة VIII المختار يكون palladium و/أو platinum. يترسب هذان الفلزان على الناقل باستخدام الطرق المعروفة للماهر في الفن، بالتحديد بالتشريب مع محاليل مائية من أملاح palladium و platinum قابلة للذوبان. على سبيل المثال، عندما يكون الفلز من المجموعة VIII هو palladium، يمكن إدخاله بواسطة إجراءات تتضمن التشرب بمحلول مائي أو عضوي من نذير palladium. قد يكون هذا النذير، على سبيل المثال، مركب معدني مثل palladium chloride، palladium nitrate، palladium tetramine dihydroxide، palladium tetramine chloride، أو مركب فلزي عضوي مثل palladium bis z-alkyl أو palladium bis-acetylacetonate. يفضل أن يترسب palladium في هيئة غلاف، يعني عند سطح حبيبات الحفاز، على سبيل المثال كرات أو انبثاقات أسطوانية، مع الاختراق في الحبيبات التي تتألف من طبقة محيطية لا تتجاوز على سبيل المثال ٨٠٪ من نصف قطر الكرات أو الأسطوانات. يكون سمك الغلاف عموما بين ١٠٠ و٧٠٠ ميكرومتر.

بعد إدخال العناصر المختلفة يجفف الحفاز عموما عند حوالي ١٢٠°مئوية ثم يتكلس عند درجات حرارة بين ١٥٠ و٧٠٠°مئوية.

يكون محتوى palladium أو platinum عموما بين ٠,١ و١٪ من الوزن ويفضل بين ٠,٢ و٠,٦٪ من الوزن.

يمكن انتقاء الناقل المعدني من alumina، silica، silica alumina، silica magnesia، titanium oxide، aluminosilicates من نوع zeolites، وتستخدم كل هذه المواد الصلبة، وحدها أو في خليط منها، يفضل استخدام alumina.

يمكن انتقاء الكتلة الثانية من المواد المعروفة بفعاليتها في امتزاز hydrogen chloride. يمكن تكونها من مركب واحد أو أكثر من فلز قلوي أو فلز أرضي قلوي مترسب على alumina ذات مساحة سطح معينة تكون عموما بين ٥٠ و٤٠٠ م^2/ جم.

وقد تتشكل أيضا من oxides مختلطة، خصوصا المعتمدة على copper و/أو zinc.

يكون محتوى الفلز القلوي أو الفلز الأرضي القلوي عموما بين ٠,٥٪ و ٧٠٪ من الوزن، ويفضل بين ٢٪ و ٣٥٪ من الوزن بالنسبة لإجمالي وزن التركيبة.

يمكن إجراء ترسيب عناصر الفلز القلوي والفلز الأرضي القلوي بأي طريقة معروفة للماهر في الفن، على سبيل المثال تشريب alumina مع محلول مائي من أملاح فلز قلوي أو فلز أرضي قلوي قابلة للذوبان. بعد التشريب تتجفف الكتلة وتتكلس في طريقة مناسبة، تكون درجة حرارة التكلس عموما بين ٣٠٠ و ٩٠٠°مئوية.

قد تكون الكتلة الثانية في أي شكل يسمح بأعلى مستوى من قابلية الوصول وبذلك أكبر طاقة ممكنة لامتزاز hydrogen chloride. على سبيل المثال، تستخدم كرات أو انبثاقات من أي شكل، على سبيل المثال شكل ثلاثي الفصوص. يكون متوسط قطر الكرات والانبثاقات في أدنى حد ممكن، على سبيل المثال بين ١ و ٥ مم، مع العناية بعدم التسبب في هبوط ضغط كبير زائد في المفاعل.

إن جزء الصبيب من منطقة التهذيب المطلوب معالجته عموما يحتوي على ٠,١ و ٥٠ جزء في المليون من الوزن مركبات مكلورة تعتبر chlorine. تعمل منطقة الإزالة بوجه عام في وجود hydrogen، يفضل مع نسبة مولارية من hydrogen إلى chlorine أعلى من ٥، يفضل أكثر مع نسبة مولارية من hydrogen إلى chlorine بين ٥ و 10^6، عند درجة حرارة بين ٢٥ و ٣٥٠°مئوية، يفضل بين ٣٥ و ٢٠٠°مئوية، يفضل بين ١٣٠ و ١٨٠°مئوية، وعند ضغط بين ٠,٢ و ٥ ميجا بسكال، يفضل بين ٠,٥ و ٤ ميجا بسكال، يفضل بين ١ و ٣ ميجا بسكال.

إن السرعات الفراغية للغازات المطلوب تنقيتها، المعبر عنها بمعدل تدفق في الساعة لحجم TPN من الغاز مقسوم على حجم الكتلة، GHSV، تكون عموما بين ٥٠ و ٢٠٠٠ ساعة$^{-1}$، ويفضل بين ١٠٠ و ١٠٠٠ ساعة$^{-1}$.

إن السرعات الفراغية للسوائل المطلوب تنقيتها المعبر عنها بمعدل تدفق في الساعة لحجم السائل مقسوم على حجم الكتلة (LHSV) تكون عموما بين ١ و ٥٠ ويفضل بين ٢ و ٤٠ ساعة$^{-1}$.

قد يوجد hydrogen ابتدائيا في شحنة hydrocarbon المطلوب معالجتها. على وجه الخصوص في شحنات سائل في شكل مذاب من ١٠٠ جزء في المليون مولاري. يمكن أيضا إضافة hydrogen في عملية الاتصال في منطقة الإزالة بالنسبة لعلى الأقل جزء

من الصبيب من منطقة تهذيب، إنتاج aromatics، dehydrogenation، isomerisation أو hydrogenation.

شرح مختصر للرسومات

يظهر الشكل ١ معالجة الصبيب من منطقة التهذيب.

الوصف التفصيلي

على الأقل جزء من الصبيب من منطقة التهذيب يدور بواسطة الخط ١ من خلال فاصل السائل- الغاز ١٠، ينتج عن الفاصل تدفق الغاز الغني مع A hydrogen المتدفق بواسطة الخط ٢، وصبيب سائل B متدفق بواسطة الخط ٣، يمرر الصبيب السائل بواسطة الخط ٣ إلى منطقة التثبيت ١١، تؤدي منطقة التثبيت إلى على الأقل قسمين، قسم خفيف أول C متدفق بواسطة الخط ٤ وقسم ثقيل أول D متدفق بواسطة الخط ٥، يمرر القسم الثقيل الأول بواسطة الخط ٥ إلى عمود تكسير ١٢ يؤدي إلى إنتاج على الأقل قسمين، قسم خفيف ثان E1 المأخوذ عند قمة العمود والمتدفق بواسطة الخط ٦، اختياريا القسم E2 المأخوذ بين قمة العمود وامداد العمود ويتدفق بواسطة الخط ٧، يمكن تمرير أي من القسمين E1 و E2 إلى منطقة benzeen hydrogenation، وقسم ثقيل ثان F متدفق بواسطة الخط ٨. توضع منطقة التنقية على أي تدفق من فاصل السائل- الغاز ١٠، عمود التثبيت ١١ أو عمود التكسير ١٢.

مثال ١: مقارن

يستخدم هذا الإجراء alumina محضرة طبقا لطريقة التحضير الموصوفة في طلب براءة الاختراع EP 1053053، وتكون في شكل كرات بمقاس ٢ إلى ٥ مم وبمساحة سطح معينة ٣٤٩ م^2/ جم. يندمج أولا sodium بواسطة ما يشار إليه بالتشريب الجاف لمحلول $NaNO_3$ لإنتاج ٦,٧٪ من الوزن sodium بعد التجفيف عند ١٠٠°مئوية والتكلس عند ٨٢٠°مئوية.

يوضع ١٠٠ سم^3 من الكتلة A في مفاعل أسطواني ويورد إلى المفاعل صبيب سائل (قطارة مهذبة (reformate) عالية الفصل) آتية من فاصل سائل- غاز من وحدة التهذيب. يشار إلى هذا الصبيب B في الوصف.

خصائص القطارة المهذبة عالية الفصل كما يلي:

تقطير ASTM

نقطة أولية: ٢٠°مئوية

نقطة نهائية: ٢٠٠°مئوية

محتوى monoolefins:

١,٩٪ بالوزن

محتوى diolefins: ١٠٠٠ جزء في المليون بالوزن

محتوى H_2: ٠,١٥٪ جزيء جرامي

محتوى chlorine (من HCl): ٦ جزء في المليون بالوزن (١)

محتوى chlorine (من chlorines عضوية): ٢ جزء في المليون بالوزن (٢)

(١) طريقة التحليل: UOP 588

(٢) طريقة التحليل: ASTM D 4929

تدور القطارة المهذبة عند معدل تدفق ٢ لتر/ ساعة، بما يقابل سرعة فراغية للسائل ٢٠ ساعة$^{-1}$. يعمل المفاعل عند درجة حرارة ١٤٠°مئوية وتحت ضغط ١ ميجا بسكال.

يعمل المفاعل لمدة ١٠٠٠ ساعة.

تقاس محتويات olefins و chlorine في نهاية ٢٠٠ ساعة و ١٠٠٠ ساعة.

تلخص النتائج في الجدول التالي:

التركيزات	بعد ٢٠٠ ساعة	بعد ١٠٠٠ ساعة
chlorine من HCl (جزء في المليون بالوزن)	صفر	١
chlorine من chlorines عضوية (جزء في المليون بالوزن)	٢	٧

يلاحظ امتصاص HCl فقط بواسطة الكتلة عند نهاية ٢٠٠ ساعة. في المقابل، عند نهاية ١٠٠٠ ساعة، يلاحظ ظهور تركيز كبير من chlorines عضوية، ولا يمتص HCl بالكامل. يرجع هذا إلى تشبع الكتلة مع HCl وإن HCl، بدلا من امتزازه، يتفاعل مع olefins الموجودة لتشكيل مركبات chlorine عضوية.

مثال ٢: طبقا للاختراع

تحضر الكتلة B من ٠,٣٪ بالوزن palladium مترسب على alumina. يترسب palladium المشار إليه بالتشريب الجاف من $Pd(NO_3)_2$. تكون alumina في شكل كرات بمقاس متوسط قطر ٣ مم، وذات مساحة سطح معينة ١٢٠ م^2/ جم. بعد التشريب تجفف الكتلة عند ١٢٠°مئوية ثم تتكلس عند ٤٥٠°مئوية. ينتج راسب palladium الذي يظل في شكل غلاف على الكرة. سمك هذا الغلاف ٣٠٠ ميكرون.

تحضر كتلة C ثانية باستخدام طريقة التحضير الموصوفة في طلب براءة الاختراع EP 1053053 تشمل ٦,٧٪ Na بعد تشريب $NaNO_3$ وتكلس alumina عند ٨٢٠°مئوية مكافئة للموصوف في المثال ١.

يوضع ١٠٠ سم^3 من كل من الكتلتين في مفاعل أسطواني، الأولى عند القمة والثانية عند القاع، ينفصل الاثنان بواسطة شبكة معدنية.

تجرى العملية مع نفس الشحنة السائلة وتحت نفس الشروط في المثال ١. يعمل هذا المفاعل لفترة ١٠٠٠ ساعة وتقاس محتويات olefins و chlorine عند نهاية ٢٠٠، ٨٠٠ و ١٠٠٠ ساعة.

تلخص النتائج في الجدول التالي:

التركيزات	بعد ٢٠٠ ساعة	بعد ٨٠٠ ساعة	بعد ١٠٠٠ ساعة
chlorine من HCl (جزء في المليون بالوزن)	صفر	١	٨
chlroine من chlorines عضوية (جزء في المليون بالوزن)	صفر	صفر	صفر

يلاحظ تحول كل chlorines العضوية. مع هذا يظهر أول أثر من HCl عند نهاية ٨٠٠ ساعة، وهذا يعلن اقتران تشبع كتلة تجميع HCl.

مثال ٣: طبقا للاختراع

يتضمن هذا المثال معالجة القسم الخفيف (يشار إليه بالقطارة المهذبة الخفيفة والمحتوي على الجزء الرئيسي من benzene) الصادر من عمود التكسير قبل تمريره إلى منطقة benzene hydrogenation. يشار إلى هذا القسم E1 في الوصف.

تكون خصائص هذا القسم كما يلي:

تقطير ASTM	نقطة أولية: ٣٥°مئوية
	نقطة نهائية: ٧٥°مئوية
محتوى monoolefins:	١٪ بالوزن
محتوى diolefins:	١٠٠٠ جزء في المليون بالوزن
محتوى chlorine (من HCl):	٢ جزء في المليون بالوزن (١)
محتوى chlorine (من chlorines عضوية):	١,٥ جزء في المليون بالوزن (٢)

توضع في المفاعل الأول ١٠٠ سم^3 من كتلة حفازة B palladium كما هو موصوف في المثال ٢.

تشحن في المفاعل الثاني ١٠٠ سم^3 من كتلة تجميع C HCl من المثال ٢.

يمرر معدل تدفق لتر واحد/ ساعة من الشحنة المطلوب معالجتها فوق المفاعلين الموضوعين بالتسلسل، تحت الشروط التالية:

درجة الحرارة: ١٤٠°مئوية

الضغط: ٢,٥ ميجا بسكال

معدل تدفق H_2: ٢٤٠ لتر TPN/ ساعة (يعني تقريبا ١ جزيء جرامي H_2/ جزيء جرامي من الشحنة).

يعمل المفاعلان لفترة ١٠٠٠ ساعة وتقاس محتويات olefins وchlorine عند نهاية ٥٠٠ و ١٠٠٠ ساعة.

تلخص النتائج في الجدول التالي:

التركيزات	بعد ٥٠٠ ساعة	بعد ١٠٠٠ ساعة
olefins (٪ بالوزن)	٠,١	٠,١
chlorine من HCl (جزء في المليون بالوزن)	صفر	صفر
chlroine من chlorines عضوية (جزء في المليون بالوزن)	صفر	صفر

يلاحظ أن كل مركبات chlorine مزالة تماما.

مثال ٤: طبقا للاختراع

يعالج الصبيب الغازي الغني مع hydrogen (يشار إليه A في الوصف) من فاصل وحدة التهذيب، وتكون التركيبة كما يلي:

التركيبة	٪ جزيء جرامي
H_2	٩٢
C_1	١
C_2	١,٢
C_{3+}	١,٣

C_{4-}	٤,٥
olefins	٠,١

تحليل مركبات chlorine:

HCl	٣ جزء في المليون بالحجم
chlorines عضوية	صفر

يتضمن هذا المثال ٤ مقارنة سلوك الكتلة A مع اتحاد الكتلتين B وC.

تتضمن إحدى الحالات استخدام المفاعل المشحون كما في المثال ١ بينما تتضمن الحالة الأخرى استخدام الترتيب من المثال ٢.

تجرى العملية تحت الشروط التالية:

الضغط: ١,٥ ميجا بسكال

درجة الحرارة: ٤٠°مئوية

معدل التدفق الغازي: ٨٠ لتر/ ساعة (GHSV = ٨٠٠ ساعة$^{-١}$)

تلخص النتائج بعد ٢٠٠ ساعة و١٠٠٠ ساعة في الجدول التالي:

	بعد ٢٠٠ ساعة		بعد ١٠٠٠ ساعة	
التركيزات	الترتيب		الترتيب	
الكتل	A	B+C	A	B+C
olefins (جزء في المليون بالحجم)	٥٠٠	١٠>	٥٠٠	١٠>
chlorine من HCl (جزء في المليون بالحجم)	صفر	صفر	٠,٥	٠,٣
chlorine من chlorines عضوية (جزء في المليون بالحجم)	صفر	صفر	٢,٥	صفر

يلاحظ أن الكتلة A من المثال ١، عند نهاية ١٠٠٠ ساعة، تؤدي إلى اختفاء HCl ليس بالامتزاز بل بالإضافة إلى olefins الموجودة. في المقابل، الترتيب من المثال ٢ مع الكتلتين B وC مستمرين في إزالة HCl بالكامل، لتفادي تكوين chlorines عضوية بواسطة hydrogenation كاملة لأجل olefins الموجودة.

عناصر الحماية

١ ١- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine في شكل hydrogen chloride ومركبات
٢ chlorine عضوية باتصال في وجود hydrogen على الأقل جزء من الصبيب (effluent) من
٣ منطقة تهذيب (reforming zone)، يشمل الجزء المذكور من الصبيب (effluent) olefins،
٤ hydrogen chloride ومركبات chlorine عضوية، في منطقة إزالة (elimination zone) تشمل
٥ ترتيب مسلسل من كتلتين، الكتلة الأولى هي كتلة تشمل على الأقل فلز (metal) واحد من
٦ المجموعة VIII مختار من المجموعة المتكونة من platinum و palladium ومترسب على ناقل
٧ معدني (mineral carrier) والكتلة الثانية هي عامل امتزاز (adsorbent) hydrogen chloride،
٨ حيث عامل الامتزاز المذكور (adsorbent) يكون alumina معزز مع فلز قلوي (alkali metal)
٩ أو فلز أرضي قلوي (alkaline earth metal).

١ ٢- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لعنصر الحماية ١ حيث يدور على
٢ الأقل جزء من الصبيب (effluent) من منطقة التهذيب (reforming zone) من خلال فاصل
٣ غاز- سائل (gas-liquid separator)، يؤدي الفاصل (separator) المذكور إلى تدفق
٤ غاز غني مع hydrogen (A) وصبيب سائل (liquid effluent) (B)، يمرر الصبيب السائل
٥ (liquid effluent) المذكور إلى عمود تثبيت (stabilisation column)، يؤدي عمود التثبيت
٦ (stabilisation column) المذكور إلى على الأقل قسمين، القسم الخفيف الأول (first light
٧ cut) (C) والقسم الثقيل الأول (first heavy cut) (D)، يمرر القسم الثقيل الأول (first light
٨ cut) المذكور إلى عمود تكسير (fractionating column) يؤدي إلى إنتاج على الأقل قسمين،
٩ قسم خفيف ثان (second light cut) (E1) يؤخذ عند قمة العمود، يمكن تمرير القسم (E1)
١٠ إلى منطقة benzene hydrogenation، وقسم ثقيل ثان (second heavy cut) (F)،
١١ توضع منطقة التنقية (purification zone) على أي تدفق قادم من الفاصل الغاز- السائل
١٢ (gas-liquid separator)، عمود التثبيت (stabilisation column) أو عمود التكسير
١٣ (fractionating column).

١ ٣- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لعنصر الحماية ٢ حيث يؤدي عمود
٢ التكسير (fractionating column) المذكور إلى إنتاج على الأقل ثلاثة أقسام، قسم خفيف ثان
٣ (second light cut) (E1) مأخوذ عند قمة العمود، قسم (cut) (E2) مأخوذتين بين قمة

العمود ومورد العمود، يمكن تمرير كل من القسمين (E1) و(E2) إلى منطقة benzene hydrogenation، وقسم ثقيل ثان (second heavy cut) (F).

٤- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لعنصر الحماية ٣ حيث توضع منطقة التنقية (purification zone) على تدفق الغاز الغني مع A hydrogen، الصبيب السائل B (liquid effluent) أو على الأقل واحد من القسمين E1 أو E2.

٥- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لواحد من عناصر الحماية ١ إلى ٤ حيث تعمل منطقة الإزالة (elimination zone) في وجود hydrogen مع نسبة مولارية من hydrogen إلى chlorine أعلى من ٥، عند درجة حرارة بين ٢٥ و ٣٥٠°مئوية، عند ضغط بين ٠,٢ و ٥ ميجا بسكال.

٦- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لواحد من عناصر الحماية ١ إلى ٥ حيث الكتلتان من منطقة الإزالة (elimination zone) سواء تشحنان في نفس المفاعل (reactor) أو في مفاعلين (reactors) مختلفين.

٧- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لعنصر الحماية ٦ حيث تشحن الكتلتان في نفس المفاعل (reactor) وحيث تكون الكتلة الأولى كتلة تشمل على الأقل فلز (metal) واحد من المجموعة VIII موضوعة على ناقل معدني (mineral carrier) وتكون الكتلة الثانية عامل امتزاز (adsorbent) hydrogen chloride.

٨- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لعنصر الحماية ٧ حيث عندما تكون الكتلة الثانية مشبعة، تفرغ منفصلة مع تحويل الشحنة المطلوب معالجتها تجاه مفاعل (reactor) ثالث يشمل عامل امتزاز (adsorbent) hydrogen chloride.

٩- عملية (process) للتنقية بإزالة chlorine طبقا لواحد من عناصر الحماية ١ إلى ٨ حيث تشمل الكتلة الأولى على الأقل ناقل معدني (mineral carrier) واحد منتقى من المجموعة المتكونة من alumina، silica، silica alumina، silica magnesia، titanium oxide و aluminosilicates.

شكل ١