مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٢٨٧٢
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٣/٠٣/٣٠ هـ
الموافـــق: ٢٠١٢/٠٢/٢٢ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: نيكولاس الكساندر، بيكارد فلورنت، ديبوستشيرت كوينتين، بوتشي آنيك

[73] مالك البراءة : انستيتيوت فرانسيس دو بترول
عنوانه: ١ و٤ أفينيو دي بويس - برو، رويل مالمايسون سيديكس ٩٢٨٥٢، فرنسا
جنسيته: فرنسية

[74] الوكيل: ناصر علي كدسة

[21] رقم الطلب: ٠٧٢٨٠٦٢١

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٨/١١/٠٩ هـ
الموافق : ٢٠٠٧/١١/١٩ م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) : C10G 67/06

[56] المراجع:

US	٢٠٠٤/٠٤٤٢٦٢	٢٠٠٤/٠٣/٠٤ م
US	٢٠٠٥/٢٥٢٨٣١	٢٠٠٥/١١/١٧ م

اسم الفاحص: بندر بن عتيق بن سنيد

[54] اسم الاختراع: طريقة لإزالة الكبريت بعمق من الجازولينات المكسرة مع فقد صغير لرقم الأوكتان

Process for deep desulphurization of cracking gasolines with a small loss of octane number

[57] الملخص: يتعلق الاختراع بطريقة معالجة لجزء هيدروكربون hydrocarbon محتوي على كبريت sulphur، تتضمن المراحل التالية:

أ) مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) من جزء الهيدروكربون hydrocarbon المذكور لإنتاج تيار متدفق منزوع من الكبريت sulphur، مشتملة على إمرار جزء الهيدروكربون hydrocarbon المذكور المخلط مع هيدروجين hydrogen على عامل حفاز (catalyst) واحد على الأقل لإزالة الكبريت بالهيدروجين.

ب) مرحلة فصل جزء الهيدروكربون hydrocarbon المزال من الكبريت sulphur جزئياً من الهيدروجين hydrogen الداخل بزيادة، بالإضافة إلى H_2S المتكون في المرحلة أ).

ج) مرحلة تجميع المركبات الكبريتية، المشتملة على وضع جزء الهيدروكربون hydrocarbon المزال منه الكبريت sulphur جزئياً الناتج في المرحلة ب) على إتصال بممتز متضمن على عنصر واحد على الأقل مختار من المجموعة المشتملة على عناصر المجموعات VIII، IB، IIB و IVA، ويستخدم الممتز في صورة مختزلة في غياب الهيدروجين hydrogen عند درجة حرارة أعلى من ٤٠°م، وتكون نسبة الفلز (المعدن) في صورة مختزلة بالممتز أعلى من ٢٥٪ بالوزن.

عدد عناصر الحماية (١٢)

طريقة لإزالة الكبريت بعمق من الجازولينات المكسرة مع فقد صغير لرقم الأوكتان

Process for deep desulphurization of cracking gasolines with a small loss of octane number

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة تسمح بتقليل نسب الكبريت sulphur بوجه عام في الهيدروكربونات hydrocarbons وبصفة خاصة في الجازولينات gasolines ويفضل، في الجازولينات gasolines المكسرة، بينما تحافظ على رقم الأوكتان octane العالي وتقلل إستهلاك الهيدروجين hydrogen.

علماً بأن مواصفات وقود محرك السيارات تعمل على تقليل نسبة الكبريت sulphur من ذلك الوقود بشكل معتبر، وبالأخص الجازولينات gasolines. ويراد من هذا التقليل تحديد نسب أكاسيد الكبريت والنيتروجين sulphur and nitrogen oxides بالأخص لغازات عادة السيارات. ويعمل التشريع الأوربي على تحديد مواصفات وقود الجازولين gasoline الذي به ٥٠ جزء لكل مليون كبريت منذ عام ٢٠٠٥ وستقلل إلى ١٠ جزء لكل مليون كبريت في عام ٢٠٠٩. ولتحقيق تلك المواصفات، يكن من الضروري معالجة الجازولينات gasolines لتقليل نسبة الكبريت sulphur منها.

وتدعى المصادر الرئيسية للكبريت sulphur في قواعد الجازولين gasoline بالجازولينات gasolines المكسرة بصفة أساسية، جزء الجازولين gasoline الناتج في طريقة التكسير الحفزي لراسب من التقطير الجوي أو الفراغي لزيت خام. ونجد أن جزء الجازولين الناتج في التكسير الحفزي، الذي على المتوسط يقدر بـ ٤٠٪ من قواعد الجازولين gasoline، وفي الحقيقة يقدر بأعلى من ٩٠٪ من الكبريت sulphur في الجازولينات gasolines. ولذلك يتطلب إنتاج الجازولينات gasolines بنسبة كبريت منخفضة مرحلة إزالة الكبريت sulphur من جازولينات gasolines التكسير الحفزي. ومن بين مصادر أخرى غنية بالكبريت sulphur من الجازولين gasoline، يمكن ذكر وحدة تكويك وخافض لزوجة الجازولينات gasolines أيضاً، أو إلى أقل حد، الجازولينات gasolines من التقطير الجوي أو جازولينات تكسير بخار الماء.

ويمكن تقليل نسبة الكبريت sulphur من الجازولينات gasolines بإمداد معمل التكرير بزيوت خام منخفضة نسبة الكبريت sulphur، ولكن القلة المتزايدة للزيت الخام تجعل معامل التكرير تشتري مواد خام عالية نسبة الكبريت sulphur. ومن بين الطرق البديلة المحتملة لإنتاج وقود منخفض نسبة الكبريت sulphur، واحدة تم إتخاذها على مدى واسع جداً تشتمل على معالجة خاصة لقواعد جازولين gasoline عالية نسبة الكبريت sulphur بطريقة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) في وجود الهيدروجين hydrogen. وهناك طريقة تقليدية لازالة الكبريت من الجازولينات gasolines بطريقة غير إختيارية، هدرجة جزء كبير من الأوليفينات olefines الأحادية، التي تتسبب في فقد أساسي في رقم الأوكتان octane وإستهلاك عالي الهيدروجين hydrogen. وتسمح أغلب الطرق الحالية، مثل طريقة Primc G+ (علامة تجارية)، بإزالة الكبريت من الجازولينات gasolines المكسرة الغنية بالأوليفين olefine، بينما تتحد هدرجة الأوليفينات الأحادية وبالتالي فقط الأوكتان octane الناتج والاستهلاك العالي للهيدروجين hydrogen. وتوصف تلك الطرق مثلاً في طلبات البراءة الاوربية رقم ١٠٧٧٢٤٧- A الأوربية رقم ١١٧٤٤٨٥- A. فضلاً عن ذلك، في الحالة التي تلزم إزالة الكبريت sulphur من جازولينات التكسير بعمق كبير، تهدرج بعض الأوليفينات olefines الموجودة في جازولينات التكسير من ناحية أخرى، وتعيد الإتحاد مع H_2S لتكوين الميركابتانات mercaptans من ناحية أخرى.

وتشتمل إزالة الكبريت بالهيدروجين من جازولينات التكسير التي تحتوي على أوليفينات olefines أحادية على إمرار شحنة لمعالجتها، مخلطة بالهيدروجين hydrogen، على عامل حفاز (catalyst) من نوع كبريتيد الفلز، لتنشيط التفاعلات التي يختزل الكبريت sulphur إلى كبريتيد الهيدروجين (H_2S). ويبرد مخلوط التفاعل بعد ذلك لتكثيف الجازولين gasoline. ويفصل الطور الغازي المحتوي على زيادة من الهيدروجين hydrogen و H_2S ويستخلص الجازولين gasoline المزال منه الكبريت sulphur،

ويمكن فصل المركبات الكبريتية الرسوبية الموجودة بوجه عام في الجازولين gasoline المزال منه الكبريت sulphur إلى نوعين منفصلين: مركبات كبريتية غير مهدرجة موجودة في الشحنة من ناحية أخرى، ومركبات كبيريتية متكونة في المفاعل بتفاعلات ثانوية مسماه بتفاعلات إعادة الاتحاد. ومن بين هذا النوع الأخير من المركبات الكبريتية، تكون أغلب المركبات ميركابتانات mercaptans من إضافة H_2S المتكونة من المفاعل إلى الأوليفينات

olefines الاحادية الموجودة في الشحنة. وتسمى الميركابتانات mercaptans ذات الصيغة الكيميائية R-SH التي فيها R تمثل مجموعة الكيل، ميركابتانات متحدة أيضاً وتقدر بوجه عام بين ٢٠٪ بالوزن و ٨٠٪ بالوزن من الكبريت sulphur الرسوبي في الجازولينات gasolines المزال منه الكبريت sulphur.

ويمكن إختزال نسبة الميركابتانات mercaptans المتحدة بإزالة حفزية للكبريت بالهيدروجين hydrogen، ولكنها تشتمل على هدرجة جزء كبير من الأوليفينات olefines الموجودة في الجازولين gasoline، ويعني ذلك إختزال مميز في رقم الأوكتان octane للجازولين، بالإضافة إلى الاستهلاك الفائق للهيدروجين hydrogen. ومن المعروف أيضاً أنه مع إنخفاض نسبة الكبريت sulphur، تكون الزيادة في فقد رقم الأوكتان مرتبطة بهدرجة الأوليفينات olefines الأحادية أثناء مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين، أي يعتقد إزالة مركبات الكبريت sulphur الموجودة في الشحنة بعمق.

ولتلك الأسباب، يفضل معالجة هذا الجازولين gasoline المزال منه الكبريت sulphur بالهيدروجين hydrogen جزئياً بتقنية إمتزاز مختارة برأي متأصل وهي تسمح بإنتزاع مركبات الكبريت الموجودة مبدئياً في جازوليات التكسير والغير متحولة والميركابتانات mercaptans المتحدة في نفس الوقت، بدون هدرجة الأوليفينات olefines الأحادية الموجودة، للحفاظ على رقم الأوكتان octane.

وتوصف العديد من الحلول في المراجع لإزالة الكبريت sulphur من الجازولينات gasolines المكسرة باستخدام طرق الامتزاز أو بإتحاد مراحل إزالة الكبريت بالهيدروجين أو الإمتزاز.

وعلى سبيل المثال، يصف طلب البراءة الامريكي رقم ٢٠٠٣٠١٨٨٩٩٢ كيفية إزالة الكبريت sulphur من الجازولينات gasolines الأوليفينية olefine بمعالجة الجازولين gasoline في مرحلة إزالة الكبريت الاولي بالهيدروجين hydrogen، ثم بإنتزاع المركبات من نوع الميركابتان منها أثناء مرحلة الانتهاء. وتشتمل مرحلة الانتهاء تلك أساساً على إستخلاص الميركابتانات mercaptans بالغسيل بمذيب.

وتفترض البراءة الامريكية رقم ٥٨٦٦٧٤٩ حلاً لتجميع الكبريت sulphur العنصري والميركابتانات mercaptans الموجودة في جزء أوليفيني olefine (ناتج تقطير) بإمرار المخلوط المراد معالجته على معدن مختزل مختار من IB، IIB، IIIA بالجدول الدوري وتجرى عند درجة حرارة أقل من ٣٧°م.

وتقترح البراءة الامريكية رقم ٦٥٧٩٤٤٤ طريقة مطلوبة لتجميع الكبريت sulphur الموجود في الجازولينات gasolines أو الكبريت sulphur الرسوبي الموجود في الجازولينات gasolines المزال منها الكبريت جزئياً، على أساس إستخدام مادة صلبة محتوية على كوبلت cobalt بالإضافة إلى معدن من المجموعة VI.

وتبين البراءة الامريكية رقم ٠٢٢٦٧٨٦/ ٢٠٠٣ طريقة لإزالة الكبريت sulphur من الجازولين gasoline بالإمتزاز بجانب طرق لإعادة توليد الممتز. ويكون الممتز المعنى عبارة عن أي عامل حفاز المعالجة بالهيدروجين hydrogen وبصفة خاصة مواد صلبة محتوية على معدن (فلز) من المجموعة VIII بمفردها في مخلوط مع معدن من المجموعة VI ومحتوية بين ٢٪ و ٢٠٪ معدن من المجموعة VIII.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

يتعلق الاختراع بطريقة لمعالجة جزء هيدروكربون محتوية على كبريت، تتضمن على المراحل التالية:

أ) مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين من جزء الهيدروكربون المذكور لإنتاج تيار متدفق منزوع من الكبريت sulphur، مشتملة على إمرار جزء الهيدروكربون المذكور المخلط مع هيدروجين hydrogen على عامل حفاز واحد على الأقل لإزالة الكبريت بالهيدروجين.

ب) مرحلة فصل جزء الهيدروكربون المزال من الكبريت جزئياً من الهيدروجين hydrogen الداخل بزيادة، بالإضافة إلى H2S المتكون في المرحلة أ).

ج) مرحلة تجميع المركبات الكبريتية، المشتملة على وضع جزء الهيدروكربون المزال منه الكبريت جزئياً الناتج في المرحلة ب) على إتصال بممتز متضمن على عنصر واحد على الأقل مختار من المجموعة المشتملة على عناصر المجموعات VIII، IB و IVA (المجموعات VIII، IB، IIB و IVB وفقاً لتصنيف CAS المناظر نسبياً لمعادن المجموعة ٨ إلى ١٠ للمجموعة VIII، معادن المجموعة ١١ للمجموعة IB، معادن المجموعة ١٢ للمجموعة IIB ومعادن المجموعة ١٤ للمجموعة IVA من تصنيف الأيوباك IUPA الجديد وفقاً لـ CRC Ilandbok بالكيمياء والفيزياء، المنشورة بواسطة مطبعة CRC، الناشر D. R. Lide، الطبعة ٨١ الأولى، ٢٠٠٠- ٢٠٠١)، ويستخدم الممتز في صورة مختزلة في غياب الهيدروجين hydrogen عند درجة حرارة أعلى من ٤٠٠°م، وتكون نسبة الفلز (المعدن) في صورة مختزلة بالممتز أعلى من ٢٥٪ بالوزن.

ونتيجة لمرحلة التجميع مع تيار مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين، تكون ظروف تشغيل إزالة الكبريت بالهيدروجين أقل حدة بكثير (مثلاً، إختزال مأخوذ في الإعتبار في درجة حرارة التشغيل و/ أو الضغط) حيث تؤدي إلى تحسن في فترة بقاء عامل حفاز مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين بجانب إستهلاك الطاقة.

الوصف التفصيلي

وقد إكتشف أنه من المحتمل إستخدام معدن أو إتحاد من المعادن المنتمية إلى المجموعات VIII، IB، IIB أو IVA من الجدول الدوري للعناصر، وبالأخص الظروف للتجميع بإمتزاز مركبات الكبريت sulphur الرسوبية المتنوعة الناتجة في مرحلة أولى لازالة الكبريت بالهيدروجين. وترسب تلك المعادن على دعامة وتختزل قبل الإستخدام. ويمكن صبها بعد ذلك بالإمتصاص الكيميائي للمركبات الكبريتية مثل الميركابتانات mercaptans وفي نفس الوقت، المركبات الغير محولة مثل الثيوفينات، بشرط أن تستخدم درجة حرارة عالية بدرجة كافية، على الأقل من ٤٠٠م، ويفضل أعلى من ٥٥٠م، وبصورة أكثر تفضيلاً أعلى من ٥٧٥م ويفضل أكثر أعلى من ١٠٠٠م. وبمجرد أن يشبع الممتز بالكبريت sulphur، يمكن أن يستبدل بممتز مختزل جديد. ويتضمن جهاز إمتزاز الكبريت بوجه عام على واحد أو أكثر من المفاعلات لتسمح بالتشغيل المستمر.

وبالتالي يفترض الاختراع الحالي طريقة لإزالة الكبريت sulphur بعمق من جزء (ناتج تقطير) معالج بالهيدروكربون، ويفضل جازولين gasoline، ويكون مناسباً بالأخص لمعالجة الجازولينات gasolines المكسرة المحتوية على أوليفينات. ويشتمل الاختراع على إرتباط إزالة حفزية للكبريت بالهيدروجين على الأقل متبوعة بمرحلة على الأقل لإزالة الكبريت بالامتزاز المطلوب لتجميع الميركابتانات mercaptans المتحدة في نفس الوقت والمركبات الكبريتية الغير محولة لتحديد فقد الأوكتان octane من الجازولين gasoline المراد معالجته.

وصف الشحنة:

جزء الهيدروكربون المحتوي على كبريت معالج على نحو مفضل عبارة عن مركبات أوليفينية محتوية على جازولين gasoline.

ويمكن أن يكون الجزء المعالج بالهيدروكربون المراد معالجته عبارة عن جزء جازولين gasoline وبصفة خاصة جزء جازولين ناتج في طريقة التكسير الحفزية. ويمكن إستخدام أي جازولين ناتج في أي طريقة تكسير كشحنة. وتحتوي تلك الجازولينات gasolines على

مركبات أوليفينية olefine ويكن من الضروري إزالة الكبريت sulphur من تلك الجازولينات gasolines بينما لا تزال تحافظ على رقمها الأوكتان octane. ويكون لجزء الهيدروكربون المعالجة بوجه عام درجة غليان أقل من ٣٥٠°م، ويفضل أقل من ٣٠٠°م وبصورة أكثر تفضيلاً أقل من ٢٥٠°م.

وصف مرحلة الإزالة الحفزية للكبريت بالهيدروجين (مرحلة أ)

تستخدم مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين لتقليل نسبة الكبريت sulphur من جزء هيدروكربون يراد معالجته. ويكون إستخدامها ضروري بالأخص عندما تحتوي الشحنة المراد إزالة الكبريت منها على أكثر من ١٠٠ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت وبوجه عام أكثر من ٥٠ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت.

وتشتمل مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين على وضع الجازولين gasoline المراد معالجته على إتصال بالهيدروجين، في واحد أو أكثر من المفاعلات لإزالة الكبريت بالهيدروجين بالتتابع، المحتوية على واحد أو أكثر من العوامل الحفازة المناسبة لإجراء إزالة الكبريت بالهيدروجين.

ووفقاً لتجسيم مفضل من الاختراع، يتم إستخدام المرحلة أ) لإجراء إزالة الكبريت بالهيدروجين بطريقة إختيارية، أي بمستوى هدرجة أوليفين olefine أحادي أقل من ٨٠٪، ويفضل أقل من ٧٠٪ وبصورة أكثر تفضيلاً أقل من ٦٠٪.

ويكون ضغط التشغيل لهذه المرحلة بوجه عام بين ٠,٥ ميجاباسكال و ٥ ميجاباسكال ويفضل بين ١ ميجاباسكال و ٣ ميجاباسكال. وتكون درجة الحرارة بوجه عام بين ٢٠٠°م و ٤٠٠°م ويفضل بين ٢٢٠°م و ٣٨٠°م. وفي الحالة التي فيها تجرى المرحلة أ) لإزالة الكبريت بالهيدروجين في مفاعلات متعددة بالتتابع، يكون متوسط درجة حرارة التشغيل لكل مفاعل بوجه عام أعلى ٥°م على الأقل، ويفضل ١٠°م على الأقل وبصورة أكثر تفضيلاً ١٥°م على الأقل من درجة حرارة التشغيل للمفاعل السابق.

وتكون كمية العامل الحفاز المستخدم في كل مفاعل بوجه عام بحيث أن النسبة بين معدل التدفق للجازولين gasoline المراد معالجته المعبر عنه بالمتر المكعب كل ساعة تحت ظروف عيارية لمتر مكعب من العامل الحفاز (أيضاً يدعى بالسرعة الفراغية)، تكون ما بين ٠,٥ ساعة$^{-1}$ و ٢٠ ساعة$^{-1}$ ويفضل بين ١ ساعة$^{-1}$ و ١٥ ساعة$^{-1}$. ويفضل أكثر، يتم تشغيل المفاعل الأول عند سرعة فراغية موجودة بين ٢ ساعة$^{-1}$ و ٨ ساعة$^{-1}$.

ويكون معدل تدفق الهيدروجين بوجه عام بحيث أن النسبة بين معدل تدفق الهيدروجين المعبر عنها بـ م^3/ ساعة (نيوتن م^3/ ساعة) تحت الظروف القياسية ومعدل تدفق الشحنة المراد معالجتها المعبر عنها بـ م^3/ ساعة تحت ظروف قياسية بين ٥٠ نيوتن م^3/ م^3 و ١٠٠ نيوتن م^3/ م^3، ويفضل ٧٠ نيوتن م^3/ م^3 و ٨٠٠ نيوتن م^3/ م^3.

ويكون معدل إزالة الكبريت sulphur بعمق أثناء مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين بوجه عام أعلى من ٥٠٪ ويفضل أعلى من ٧٠٪. ويعتمد معدل إزالة الكبريت على نسبة الكبريت بالشحنة المراد معالجتها، لكن يكون بحيث يحتوي على الأقل من ١٠٠ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت sulphur ويفضل أقل من ٥٠ جزء لكل مليون كبريت.

وتجدر الإشارة إلى أن أي عامل حفاز معروف لذوي الخبرة في المجال لتنشيط تفاعلات تحويل الكبريت sulphur العضوي إلى H_2S في وجود الهيدروجين يمكن أن يستخدم في إطار الاختراع. وعلى أية حال، وفقاً لتجسيم خاص بالاختراع، يفضل إستخدام العوامل الحفازة التي لها إختيارية مقابل تفاعلات إزالة الكبريت بالهيدروجين. وعلى سبيل المثال، يحتمل إستخدام العوامل الحفازة المتضمنة على دعامة معدنية لا بللورية ومسامية مختارة من المجموعة المشتملة على الالومينا، كربيد السيليكون، السيليكا، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الماغنسيوم magnesium oxide، ويستخدم هذان الاوكسيدان بمفردها أو مخلطين مع الالومينا أو السيليكا- الومينا silica-alumina. وعلى نحو مفضل يتم إختيارهما من المجموعة المشتملة على السيليكا، مجموعة الالومينا الانتقالية والالومينا- سيليكا. وبصورة أكثر تفضيلاً، توجد الدعامة تماماً ضمن ألومينا إنتقالية واحدة على الأقل، والتي يقال أنها تتضمن على ٥١٪ بالوزن على الأقل، ويفضل ٦٠٪ بالوزن على الأقل، ويفضل أكثر ٨٠٪ بالوزن على الأقل، حتى ٩٠٪ بالوزن على الأقل من الالومينا الانتقالية. ويمكن إختيارياً إشتمال الالومينا الانتقالية فقط. وبوجه عام تكون مساحة السطح المحددة للدعامة أقل من ٢٠٠ م^2/ جم ويفضل أقل من ١٥٠م^2/ جم. وبوجه عام تكون مسامية العامل الحفاز قبل السلفرة (إضافة الكبريت sulphur) بحيث يكون للاخير متوسط قطر المسام أكبر من ٢٠ نانومتر، ويفضل أكبر من ٢٥ نانومتر أو حتى ٣٠ نانومتر وتكون بين ٢٠ و ١٤٠ نانومتر تماماً، ويفضل بين ٢٠ و ١٠٠ نانومتر، ويفضل أكثر بين ٢٥ و ٨٠ نانومتر. ويقاس قطر المسام بمسامية الزئبق وفقاً لـ ٩٢- ٤٢٨٤ ASTM D القياسي، مع زاوية ترطيب ١٤٠°.

ويحتوي عامل حفاز إزالة الكبريت بالهيدروجين على معدن واحد على الأقل من المجموعة VIB و/ أو معدن واحد على الأقل من المجموعة VIII على دعامة (المجموعات VIB و VIII وفقاً للتصنيف CAS المناظر نسبياً لمعادن المجموعة ٦ والمجموعات ٨ إلى ١٠ لتصنيف IOPAC الجديد وفقاً لـ CRC Handbook of Chemistry and Physics، المنشورة بمطبعة CRC، الناشر الرئيسي D.R. Lide، الطبعة ٨١ الاولى، ٢٠٠٠- ٢٠٠١). ويكون المعدن من المجموعة VIB بوجه عام عبارة عن موليبديوم molybdenum أو تنجستين tungsten، ويكون المعدن من المجموعة VIII بوجه عام عبارة عن نيكل nickel أو كوبلت cobalt. وتكون كثافة السطح للمعدن من المجموعة VIB بوجه عام وفقاً للاختراع بين ٢× ١٠-٤ و ٤,٠× ١٠$^{-٣}$ جم من أكسيد المعدن المذكور كل م^{٢} من الدعامة، ويفضل بين ٤× ١٠$^{-٤}$ و ١٠٦× ١٠$^{-٣}$ جم من أكسيد المعدن المذكور كل م^{٢} من الدعامة.

ويفضل أكثر، أن يتم إستخدام عامل حفاز أو سلسلة من العوامل الحفازة، مثلما وصف في براءة الاختراع الأمريكية A1 ٢٠٠٦٠٠٠٠٧٥١. وتكون تلك العوامل الحفازة المتضمنة على دعامة، مثلاً مختارة من أكاسيد oxides مقاومة للحرارة مثل الالومينا alumina، السيليكا silica، السيليكا- الومينا silica-alumina أو أكسيد الماغنسيوم magnesium oxide، المستخدم بمفرده أو في مخلوط مع بعضه، معدن من المجموعة VIB، ويفضل موليبديوم أو تنجستين، منشط أو غير بواسطة معدن من المجموعة VIII، ويفضل الكوبلت cobalt أو النيكل nickel. ويكون لتلك العوامل الحفازة قطر متوسط المسام أكبر من ٢٢ نانومتر. وفي حالة محتملة من سلسلة العوامل الحفازة، تتضمن الطريقة على تعاقب مراحل إزالة الكبريت بالهيدروجين، بحيث أن فاعلية العامل الحفاز لمرحلة واحدة n+1 تكون بين ١٪ و ٩٠٪ من فاعلية العامل الحفاز من المرحلة n.

<u>- مرحلة فصل الهيدروجين و H_2S (المرحلة ب)</u>

تجرى هذه المرحلة لفصل الزيادة من الهيدروجين بالإضافة إلى H_2S من جزء الهيدروكربون.

وعلى سبيل التوضيح، تجرى المرحلة ب) على نحو مفضل كما يلي. وبعد مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين أ)، يبرد مخلوط التفاعل إلى درجة حرارة أقل من ٨٠°م بوجه عام ويفضل أقل من ٦٠°م لتكثيف الهيدروكربونات hydrocarbons. وتفصل الاطوار الغازية

والسائلة في دورق فصل. ويرسل الجزء السائل المحتوي على الجازولين gasoline المزال منه الكبريت بجانب جزء من H_2S إلى قطاع الانتزاع، ويرسل الجزء الغازي المشتمل أساساً على هيدروجين hydrogen والذي يحتوي على أغلب H_2S إلى قطاع التنقية. ويمكن إجراء الانتزاع بتسخين جزء الهيدروكربون في عمود التقطير لاستخلاص المركبات الخفيفة المحجوزة بالذوبان في الجزء السائل بالإضافة إلى H_2S الرسوبي المذاب. وتكون درجة حرارة الجازولين gasoline المنتزوع والمستخلص على قدم من العمود بوجه عام بين ١٢٠°م و ٢٥٠°م.

وتجرى المرحلة ب) على نحو مفضل بحيث تقدر نسبة الكبريت sulphur في صورة H_2S المتبقي في الجازولين، قبل مرحلة الامتزاز ج)، بـ ٣٠٪ على الأقل أو حتى ٢٠٪ أو حتى ١٠٪ من نسبة الكبريت sulphur الكلية الموجودة في جزء الهيدروكربون hydrocarbon المعالج.

- مرحلة إزالة الكبريت sulphur بالإمتزاز (المرحلة ج)

يرسل الجازولين gasoline الناتج بعد الإزالة الحفزية للكبريت بالهيدروجين (المرحلة أ) وبعد فصل الغازات مثل الهيدروجين و H_2S (المرحلة ب) إلى مرحلة إمتزاز (مرحلة ج). وتجرى مرحلة هذا الامتزاز بوضع الهيدروكربون الناتج مع مادة صلبة ممتزة لها ميول قوى للتفاعل الكيميائي لكل المركبات الكبريتية الغير محولة مثل مركبات الثيوفين thiophene الموجودة بالفعل في الجازولين المكسر المراد إزالة الكبريت sulphur منه والميركابتانات mercaptans المتحدة الناتجة أثناء مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين الحفزية.

ويتضمن الممتز على عنصر واحد على الأقل مختار من المجموعة المشتملة على عناصر المجموعة VIII، IB، IIB و IVA، ويفضل عنصر واحد على الأقل مختار من المجموعة المشتملة على النيكل nickel أو الحديد iron للمجموعة VIII، النحاس copper للمجموعة IB، الخارصين للمجموعة IIB ورصاص للمجموعة IVA، والأكثر تفضيلاً أن يحتوي الممتز على نيكل على الأقل. ويستخدم الممتز في صورة مختزلة.

وتكون نسبة المعدن في صورة مختزلة بالممتز على نحو مفضل أعلى من ٢٥٪ بالوزن، والأكثر تفضيلاً على من ٤٠٪ بالوزن. وتحسب نسبة المعدن في صورة مختزلة بالممتز كما يلي:

نسبة المعدن المختزل= [(إستهلاك المعدن في صورة مختزلة)/ (تركيبة الممتز)]× ١٠٠

ويمكن أن يتضمن الممتز على دعامة على أساس أكسيد معدن (metal oxide) أو رابط على أساس أكسيد معدن، ويتم إختيار أكسيد المعدن من المجموعة المشتملة على العائلات التالية: سيليكا، الومينا، سيليكا- الومينا silica-alumina بجانب الزيوليت zeolit. ويفضل، أن تختار الالومينا. وبوجه عام يكون سطح BET للالومنيا المذكورة بوجه عام كبير كلما أمكن لتشجيع الاتصال بين الشحنة والمادة الصلبة. ويفضل أن يكون سطح BET للدعامة أكبر من ١٠٠ م٢/ جم، وبصورة أكثر تفضيلاً أكبر من ١٢٥ م^{٢}/ جم ويفضل أكثر أكبر من ١٥٠ م^{٢}/ جم.

وتشتمل عملية إزالة الكبريت sulphur بالامتزاز على الامتصاص الكيميائي لجزيئات كبريتية على الدعامة، وتتطلب هذه الظاهرة طاقة تنشيطية يراد إشراكها. ولذلك تكون درجة حرارة التشغيل بوجه عام من ٤٠°م، ويفضل أعلى من ٥٠°م، وبصورة أكثر تفضيلاً أعلى من ٧٥°م ويفضل أكثر أعلى من ١٠٠°م. ويجب أن تبقى الشحنة سائلة على نحو مفضل، وهي تتطلب ضغط كافي، أكبر من ضغط التبخير للشحنة.

ويستخدم الممتز بوجه عام في غياب الهيدروجين عند درجة حرارة أعلى من ٤٠°م، أو تكون أيضاً بين ٤٠°م و ٣٠٠°م، ويفضل بين ١٠٠°م و ٢٥٠°م، وبصورة أكثر تفضيلاً بين ١٣٠°م و ٢٤٠°م وحتى بصورة أكثر تفضيلاً بين ١٤٠°م و ٢٤٠°م.

وتعرف السرعة في الفراغ كل ساعة (HSV) على أنها معدل دخول الشحنة كل حجم من الممتز المستخدم ويكون على نحو مفضل بين ٠,١ ساعة$^{-١}$ و ٢٠ ساعة$^{-١}$، وبصورة أكثر تفضيلاً بين ٠,٥ ساعة$^{-١}$ و ١٥ ساعة$^{-١}$ وبصورة أكثر تفضيلاً بين ٠,٥ ساعة$^{-١}$ و ١٠ ساعة$^{-١}$.

وقبل إستخدام المادة الصلبة، يكن من الضروري تقليل المعدن الموجود في تركيبة التجميع. ويمكن دراسة العديد من المحاليل لإجراء مرحلة هذا الاختزال. ويمكن إختزال المعدن بتشرب مركب عضوي مضاف إليه أكسجين oxygen مثل كيتون ketone، الدهيد aldehyde، كحول alcohol، حمض كربوكسيلي carboxylic acid، ويليها معالجة حرارية تعمل كعامل إختزال (إنظر طلب FR ٢٦٤٢٦٧٠). ويمكن إستخدام طريقة هذا الاختزال في وجود إضافة مهلجنة (راجع طلب البراءة FR ٢٦٨٠٧٠٣). ويمكن إختزال المعدن أيضاً تحت دفيق هيدروجين، لتكوين معدن مختزل. وتكون درجة حرارة الاختزال النهائية أعلى من ١٥٠°م، ويفضل أعلى من ٢٥٠°م وبصورة أكثر تفضيلاً أعلى من ٤٠٠°م. وبصورة أكثر

تفضيلاً، ينحصر الهدف في إختزال أكثر من ٣٠٪، أو حتى أعلى من ٤٠٪ أو حتى أعلى من ٥٠٪ من المعدن الموزع على سطح البللورات.

وعلاوة على ذلك، يعرف أن المعادن المختزلة تميل لأن تدفأ عند إستعمالها في الهواء، نتيجة لتفاعلها مع الأكسجين oxygen. ولذلك يمكن أن تكون مميزة، بينما لا تزال تبقى في نطاق الاختراع، لاستخدام تركيبات الاختزال التي إعتراها مرحلة إخماد السطح. ويقصد من مرحلة إخماد السطح مرحلة تعادل تفاعل المادة الصلبة مع الاكسجين oxygen من الهواء، بمعالجة عكسية. وتشتمل طرق الإخماد واسعة الإنتشار على إجراء أكسدة جزئية وعلى سطح المعدن في الهواء أو على نحو بديل لإخماد المعدن بإمتزاز ثاني أكسيد الكربون، أو أيضاً لتغليف المادة الصلبة في بارافين وهي تشتمل على طبقة واقية.

المخططات التي يمكن أن تستخدم في إطار الاختراع

بينما لا يزال المتبقي في إطار الاختراع، يمكن إستخدام المخططات المتعددة لانتاج جازولين gasoline مزال منه الكبريت sulphur بأقل تكلفة. ويعتمد إختيار المخطط المثالي على خصائص الجازولينات gasolines المراد معالجته وإنتاجه بجانب التقيدات الخاصة لكل معمل تكرير.

وعلى سبيل مثال غير محدد، يمكن أن تؤخذ المخططات التالية في الإعتبار، بينما لا يزال يبقى في إطار الاختراع.

ووفقاً لمتغير أول، يمكن إجراء مرحلة التجميع ج) مباشرة بالتتابع بمرحلة الفصل ب). وبالأخص، عند إجراء مرحلة الفصل ب) عند درجة حرارة تشغيل متوائمة مع درجة حرارة تشغيل مرحلة التجميع ج)، يتم إرسال التيار المتدفق الناتج في المرحلة ب) مباشرة إلى المرحلة ب). ويمكن أن يؤخذ إستخدام المبادلات الحرارية في الاعتبار لضبط درجة الحرارة بين المرحلتين ب) و ج) أيضاً.

ووفقاً لمتغير ثاني، يمكن أن يعطي إعتباراً لخلط الجازولين gasoline الناتج في المرحلة ب)، قبل مرحلة تجميع الكبريت sulphur ج)، مع جازولين gasoline آخر محتوي على كبريت، مثل جازولينات gasolines تقطير الزيت الخام، الجازولينات gasolines الناتجة في أي طريقة تكسير مثل الجازولينات gasolines الناتجة في التحلل الحراري، فئة الفحم أو طرق التكسير الهيدروجيني.

ووفقاً لمتغير ثالث، يمكن من المميز تقطير جزء الهيدروكربون المراد معالجته في أجزاء متعددة ولمعالجة كل جزء على حدة. وعلى سبيل المثال، يحتمل تقطير جزء الهيدروكربون المراد معالجته إلى جزئين جزء خفيف وجزء ثقيل، بينما لا يزال المتبقي في إطار الاختراع، ولمعالجة الجزء الثقيل فقط في مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين أ)، لخلط الأجزاء الخفيفة والثقيلة قبل أو بعد مرحلة فصل H2S ب)، ولمعالجة الأجزاء الخفيفة والثقيلة المرتبطة في مرحلة التجميع ج). ولهذا المخطط ميزة عدم المعالجة الهيدروجينية للجزء الخفيف الذي يكون غني بالاوليفينات olefines لكن فقير للكبريت، الذي إجمالاً، يمكن أن يسمح بتحديد فقد في الأوكتان octane.

ووفقاً للمتغير المذكور، يحتمل معالجة جزء الهيدروكربون المحتوي على كبريت في مرحلة أولى مشتملة على تحويل مركبات كبريتية مشبعة خفيفة من نوع الميركابتان mercaptans إلى مركبات كبريتية sulphides أثقل. وهذا النوع من المعالجة يمكن إجراؤه إما بطريقة أكسدة للميركابتانات إلى ثاني كبريتيدات تعرف لذوي الخبرة في المجال، أو بطريقة معالجة بالهيدروجين تحت ظروف ضعيفة، كما وصف في EP-A-IO ٧٧٢٤٧. ويمكن تقطير جزء هيدروكربون hydrocarbon على جزئية على الأقل، ويفضل ثلاث أجزاء، جزء خفيف، جزء متوسط وجزء ثقيل. وفي حالة ثلاث أجزاء، يعالج كل من الأجزاء المتوسطة والثقيلة كلاً على حدة في مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (المرحلة أ)، ثم مرحلة فصل (مرحلة ب)، ومرحلة تجميع المركبات الفوسفورية sulphurous (المرحلة ج) تستخدم على تدفقات من المراحل ب) أو على مخاليطها.

إجمالاً، يتعلق الاختراع بطريقة معالجة لجزء الهيدروكربون المحتوي على كبريت، متضمنة على المرحل التالية:

أ) مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين من جزء الهيدروكربون المذكور لإنتاج تيار متدفق منزوع من الكبريت sulphur، مشتملة على إمرار جزء الهيدروكربون المذكور المخلط مع هيدروجين hydrogen على عامل حفاز لإزالة الكبريت بالهيدروجين.

ب) مرحلة فصل جزء الهيدروكربون المزال من الكبريت sulphur جزئياً من الهيدروجين hydrogen الداخل بزيادة، بالإضافة إلى H_2S المتكون في المرحلة أ).

ج) مرحلة تجميع المركبات الكبريتية، المشتملة على وضع جزء الهيدروكربون المزال منه الكبريت sulphur جزئياً الناتج في المرحلة ب) على إتصال بممتز متضمن على عنصر

واحد على الأقل مختار من المجموعة المشتملة على عناصر المجموعة VIII، IB، IIB و IVA، ويستخدم الممتز في صورة مختزلة في غياب الهيدروجين hydrogen عند درجة حرارة أعلى من ٤٠°م، ويفضل أن تكون بين ٤٠°م و ٣٠٠°م، وتكون نسبة الفلز (المعدن) في صورة مختزلة بالممتز أعلى من ٢٥٪ بالوزن ويفضل أعلى من ٤٠٪ بالوزن.

ووفقاً لتجسيم مفضل، يكون جزء الهيدروكربون عبارة عن مركبات أوليفينية olefine محتوية على جازولين gasoline.

ويفضل، أن يتضمن الممتز على عنصر مختار من المجموعة المشتملة على نيكل nickel أو حديد iron للمجموعة VIII، نحاس copper للمجموعة IB، خارصين zinc للمجموعة IIB ورصاص IVB ويفضل أكثر، أن يتضمن الممتز على نيكل nickel.

ويفضل، أن يتضمن الممتز على دعامة على اساسي أكسيد معدن أو رابط على أساس أكسيد معدن، ويختار أكسيد المعدن من المجموعة المشتملة على العائلات التالية: سيليكا silica، الومينا alumina، سيليكا- الومينا silica-alumina، بجانب الزيوليت zeolites.

مثال ١ (وفقاً للمجال السابق)

يتم الحصول على عامل حفاز إزالة الكبريت بالهيدروجين α بالتشرب "بدون زيادة محلول" من الومينا إنتقالية في صورة خرزات لها مساحة سطح محددة ١٣٠ م^2/ جم وحجم مسامي ٠,٩ ملي لتر/ جم، بمحلول مائي محتوي على موليبيديوم molybdenum وكوبلت cobalt في صورة سابع موليبيدات أمونيوم ونيترات كوبلت cobalt nitrate. ويجفف العامل الحفاز بعد ذلك ويحمض بعد ذلك في الهواء عند ٥٠٠°م. وتكون نسبة الكوبلت cobalt والموليبيديوم molybdenum بهذه العينة ٣٪ بالوزن من CoO و ١٠٪ بالوزن من MoO_3.

ويوضع ١٠٠ ملي لتر من العامل الحفاز أ في مفاعل أنبوبي ذي طبقة تحتية مثبتة لازالة الكبريت بالهيدروجين: أولاً، يكبرت العامل الحفاز بمعالجة خلال ٤ ساعات تحت ضغط ٣,٤ ميجاباسكال عند ٣٥٠°م، على إتصال بشحنة مشتملة على ٢٪ بالوزن من الكبريت في صورة ثاني مثيل ثاني كبريتيد dimethyldisulphide في هبتان عادي n-heptane.

وتكون الشحنة المعالجة عبارة عن جازولين gasoline مكسر حفزي له نقطة غليان مبدئية ٥٠°م ودرجة غليان نهائية ٢٢٥°م وبها MON تكون ٨٠,٦ و RON، ٩٢,٥. وتكون نسبة

الكبريت بها ١٦٥٠ جزء لكل مليون بالوزن ويكون رقم البرومين بها (IBr) ٦٩ جم/ ١٠٠ جم، التي تناظر تقريباً ٣٦٪ بالوزن من الاوليفينات olefines.

وتعالج هذه الشحنة على العامل الحفاز α، تحت ضغط ١,٥ ميجاباسكال، نسبة حجم من الهيدروجين إلى الشحنة المراد معالجتها (H_2/HC) ٣٠٠ لتر/ لتر و VVH ٣ ساعة$^{-1}$، وبعد المعالجة، يبرد مخلوط الهيدروجين hydrogen والجازولينات، ويفصل الهيدروجين الغني بـ H_2S من الجازولين السائل، ويعرض الجازولين للمعالجة بالانتزاع بحقن دفيق هيدروجين لتجميع نسب رسوبية ضئيلة من H_2S مذابة في الجازولين gasoline.

ويبين الجدول ١ تأثير المعالجة على معدلات إزالة الكبريت sulphur وتشبع الاوليفينات olefines.

جدول ١

مراجع للجازولين المزال منه الكبريت بالهيدروجين	أ١	أ٢	أ٣	أ٤
درجة الحرارة °م	٢٩٠	٣٠٠	٣١٠	٣٢٠
ميركابتانات، جزء لكل مليون بالوزن	٣١,٢	٢٤,٧	١٨,١	١٠,٢
الكبريت الكلي، جزء لكل مليون بالوزن	٥٥,٦	٣٠,٠	١٩,٨	١٠,٨
معدل إزالة الكبريت٪	٩٦,٥٪	٩٨,٢٪	٩٨,٨٪	٩٩,٣ ٪
معدل هدرجة الاوليفينات٪	٣٠,٨٪	٣٨,٢٪	٤٦,٥٪	٥٥,٦ ٪
دلتا MON	١,٣	١,٩	١,٩	٢,٢
دلتا RON	٣,٧	٤,٧	٥,٥	٧,٢

وتكون درجات مرات التشغيل المطلوبة لتصل إلى ١٠ جزء لكل ليون كبريت هذا النوع من الجازولين. وفي تلك الظروف، يحتمل الوصول إلى معدل إزالة كبريت أعلى من ٩٩٪، لكن يصبح معدل التشبع بعد ذلك عالي جداً (أعلى من ٥٥٪، إنظر الجازولين ٤أ المزال من الكبريت بالهيدروجين.

مثال ٢: تأثير تركيبات التجميع

يستخدم الجازولين ١أ كما وصف في المثال المقارن إجراءات تركيبات التجميع المختلفة من الكبريت. وقبل الاستخدام، تختزل كل من تلك التركيبات الثلاثة تحت هيدروجين في مفاعل أنبوبي محتوي على ٥٠ ملي لتر من التركيبة المذكورة. وتختبر تركيبات التجميع الثلاثة: توليف التركيبة β1 المسوق بشركة Axens تحت المرجع LD ٣٤١ من دعامة على أساس الالومينا وأقل من ٢٠٪ بالوزن من النيكل nickc1. وبعد الاختزال، تحتوي التركيبة β1 على أقل من ٢١٪ بالوزن من النيكل nickc1 المختزل.

وهذه التركيبة لا تتوافق مع مجال الاختراع كما أن يحتوي على أقل من ٢٥٪ من النيكل nickc1 المختزل. وتحتوي التركيبة β2، المسوق بشركة Axens تحت المرجع AX ٧٤٦ بين ٢٥٪ و ٣٠٪ بالوزن من النيكل nickc1 على دعامة معدنية مسامية على أساس الومينا. وبعد الاختزال، تحت التركيبة β2 على أكثر من ٢٥٪ بالوزن من النيكل nickc1 المختزل.

ولكن تركيبة، تسخن ٥٠ ملي لتر من عينة في مفاعل أنبوبي إلى ١٦٠°م في غياب الهيدروجين (جرف نيتروجين متوسط يطبق في تنظيف الهيدروجين المستخدم أثناء الاختزال). ويحقن الجازولين ١أ المحتوي على ٥٥,٦ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت في صورة ميركابتانات، في مفاعل عند معدل تدفق ١٥٠ ملي لتر/ ساعة وتحت ضغط ٢ ميجاباسكال.

وبعد ٢٤ ساعة، ثم ٤٠٠ ساعة من التشغيل، تستخلص عينة مركب طبي وتحلل.

جدول ٢

تركيبة تجميع	زمن التشغيل	نسبة الكبريت	نسبة الميركابتانات	معدل تجميع الكبريت
β1 (مقارن)	٢٤ ساعة	٢٢,٦	٢,٠	٠,٦٠
	٤٠٠ ساعة	٥٢,٣	٣٠,٣	٠,٠٦
β2 (وفقاً للاختراع)	٢٤ ساعة	١٨,٧	٠,٧	٠,٦٨
	٤٠٠ ساعة	٢٧,٧	٦,٢	٠,٥١
β3 (وفقاً للاختراع)	٢٤ ساعة	١٢,٣	٠,٠	٠,٧٩
	٤٠٠ ساعة	١٩,٩	١,٩	٠,٦٦

وتسمح الثلاث تركيبات المختبرة بأكثر من ٦٠٪ من الكبريت المراد حفظه عند نهاية ٢٤ ساعة، وعلى أية حال، تسمح التركيبات β2 و β3 فقط وفقاً للاختراع بأكثر من ٥٠٪ من الكبريت المراد تجميعه بعد ٤٠٠ ساعة من التشعيل.

مثال ٣: تأثير درجة حرارة التجميع

يحقن الجازولين أ1 المحتوي على ٥٥,٦ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت، المشتملة على ٣١,٢ جزء لكل مليون من الميركابتانات الناتجة في المثال ١، عند معدل تدفق ١٥٠ ملي لتر/ ساعة عند ضغط ٢ ميجاباسكال في مفاعل أنبوبي مملوء بـ ٥٠ ملي لتر من التركيبة β3. وتضبط درجة الحرارة عند ٣٥°م، ١٠٠°م ثم ١٦٠°م. وتجرى نفس التجربة بدءاً من الجازولين أ3 المحتوي على ٣٠ جزء لكل مليون بالوزن من الكبريت، المشتملة ٢٤,٧ جزء لكل مليون بالوزن من الميركابتان. وعند كل درجة حرارة، تؤخذ وتحلل عينة من الناتج. ويبين الجدول ٣ نسب الكبريت والميركابتانات المقاسة بهذه الطريقة.

جدول ٣

التجميع عند ٣٥°م	أ١١	أ٢١
ميركابتانات، جزء لكل مليون بالوزن	٣٠,٤	٢٤,٨
الكبريت الكلي، جزء لكل مليون بالوزن	٥٤,١	٢٩,٩
تجميع عند ١٠٠°م	أ١٢	أ٢٢
ميركابتانات، جزء لكل مليون بالوزن	١٧,٦	١٤,٢
الكبريت الكلي، جزء لكل مليون بالوزن	٤٥,٤	٢٠,٢
تجميع عند ١٦٠°م	أ١٣	أ٢٣
ميركابتانات، جزء لكل مليون بالوزن	٢,٩	٢,٣
الكبريت الكلي، جزء لكل مليون بالوزن	١٨,١	٧,٣

تنتج الجازولينات أ١١، أ٢١ و أ٣١ في معالجة الجازولين أ١ على التركيبة β3.

وتكون الجازولينات أ١٢، أ٢٢ و أ٣٢ ناتجة في معالجة الجازولين أ٢ المكبريت بالهيدروجين على التركيبة β3.

ومن الواضح في ضوء هذا المثال أن إستخدام تركيبة التجميع عند ٣٥°م لا يسمح بتجميع كمية كبيرة من الكبريت، مقارنة باستخدامها عند ١٠٠°م و ١٦٠°م. ومن ناحية أخرى، بتشغيل تركيبة التجميع عند ١٠٠°م ويفضل ١٦٠°م، يحتمل إنتاج جازولينات بنسبة منخفضة من الكبريت مقارنة بما نتج عند تشغيل تركيبة التجميع عند ٣٥°م. وفي حالة ما تكون درجة الحرارة ١٦٠°م، تجمع التركيبة كل الميركابتانات على الغالب، وجزء كبير من المركبات الكبريتية الاخرى.

مقارنات الامثلة ١ و ٣

تحلل الجازولينات أ٣١ و أ٣٢ بالتفصيل لمقارنتها بالجازولينات أ٣ و أ٤ من المثال ١. ويلخص الجدول ٤ نتائج تلك التحاليل.

جدول ٤

	جازولينات ناتجة في المثال ١		جازولينات ناتجة في المثال ٣	
مراجع للجازولين	أ٣	أ٤	أ١٣	أ٢٣
ميركابتانات، جزء لكل مليون بالوزن	١٨,١	١٠,٢	٢,٩	٧٣
الكبريت الكلي، جزء لكل مليون بالوزن	١٩,٨	١٠,٨	١٨,١	٩٩,٦٪
معدل إزالة الكبريت، ٪ مقارنة بالجازولين أ	٩٨,٨٪	٩٩,٣ ٪	٩٨,٩٪	٣٨,٢٪
معدل تشبع الاوليفينات ٪ مقارنة بالجازولين أ	٤٦,٥٪	٥٥,٦ ٪	٣٠,٨٪	٣٨,٢٪
دلتا RON	١,٩	٢,٢	١,٣	١,٥
دلتا MON	٥,٥	٧,٢	٣,٧	٤,٧

ويكون للجازولينات أ٣ و أ٣١ نسب مشابهة للكبريت الكلي. ومن ناحية أخرى، يحتوي الجازولين أ٣١ على جزء ميركابتانات صغير جداً، معطياً صفة تآكلية أقل وضوحاً. وعلاوة على ذلك، يكون الفقد في أوكتان الجازولين أ٣١ (RON أو MON) أقل كثيراً من فقد أوكتان الجازولين أ٣. ويكون الجازولين أ٣١، الذي له أرقام أوكتان أفضل، ذو وجود أحسن.

وبصورة مشابهة، يكون للجازولينات أ٤ و أ٢٣ نسب مشابهة للكبريت الكلي. ومن ناحية أخرى، يحتوي الجازولين أ٣٢ على جزء ميركابتانات أصفر، وبالتالي صفة تآكلية صغيرة جداً. وعلاوة على ذلك، يكون فقد الاومتان للجازولين أ٣٢ أقل كثيراً من فقد الأوكتان octane للجازولين أ٤. ويكون الجازولين أ٣٢، الذي له أرقام أوكتان أفضل علاوة على ذلك، ذو جودة أفضل.

وهذا المثال يبين كيفية إستخدام سلسلة متضمنة على مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين ومرحلة متوقعة للمركبات الكبريتية المجمعة على ممتز وفقاً للاختراع وفي ظروف التشغيل وفقاً للاختراع، تسمح جودة الجازولين المراد تحسينه بدرجة كبيرة، مقارنة بالمعالجة بطريقة إزالة الكبريت بالهيدروجين بمفردها. وعلاوة على ذلك، نتيجة لاستخدام مرحلة التجميع، تختزل درجة حرارة التشغيل لمرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين بدرجة كبيرة، وهي تسمح بتحسن في فترة بقاء عامل حفاز مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين، وفي إستهلاك الطاقة.

عناصر الحماية

١ ١- طريقة معالجة لجزء هيدروكربون hydrocarbon محتوي على كبريت sulphur، تتضمن
٢ مونو أولفين monoolefins وثيوفين thiophenes، تشتمل على المراحل التالية:
٣ أ) مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) من جزء الهيدروكربون
٤ hydrocarbon المذكور لإنتاج تيار متدفق منزوع من الكبريت sulphur جزئيا، مشتملة على
٥ إمرار جزء الهيدروكربون المذكور المخلط مع هيدروجين hydrogen الداخل بزيادة على عامل
٦ حفاز (catalyst) واحد على الأقل لإزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) ناتج
٧ كمركبتان (mercaptans) مخلق منتج ثانوي،
٨ ب) مرحلة فصل جزء الهيدروكربون hydrocarbon المزال من الكبريت sulphur جزئياً من
٩ الهيدروجين hydrogen الداخل بزيادة، بالإضافة إلى H_2S المتكون في المرحلة أ)،
١٠ ج) مرحلة تجميع في مرحلة واحدة لمركبات ثيوفين thiophene متخلف ناتج ومركبتان
١١ (mercaptans) مخلق، المشتملة على وضع جزء الهيدروكربون hydrocarbon المزال منه
١٢ الكبريت sulphur جزئياً الناتج من المرحلة ب) على اتصال بممتز متضمن نيكل nickel في
١٣ شكل مختزل، في غياب الهيدروجين hydrogen وعند درجة حرارة بين ١٤٠°م و ٢٤٠°م،
١٤ وتكون نسبة النيكل nickel في صورة مختزل من الممتز أعلى من ٤٠٪ بالوزن، يكون الممتز
١٥ المذكور مماثلا من أجل امتزاز كل من ثيوفينات thiophenes المتخلفة وكمركبتان
١٦ mercaptans مخلق.

١ ٢- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١ وفيها يدعم الممتز المحتوي على نيكل nickel على دعامة
٢ على أساس أكسيد معدن (metal oxide) أو رابط على أساس أكسيد معدن (metal oxide)،
٣ ويتم اختيار أكسيد المعدن (metal oxide) من العائلات التالية: السيليكا silica، الألومينا
٤ alumina، السيليكا- ألومينا silica-alumina، بجانب الزيوليتات zeolites.

١ ٣- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١ وفيها يكون جزء هيدروكربون hydrocarbon هو جازولين
٢ gasoline وفيها تشتمل مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) المرحلة
٣ أ) على وضع الجازولين gasoline المراد معالجته على اتصال بالهيدروجين hydrogen، في
٤ مفاعل واحد أو أكثر لإجراء إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) في ترتيب،

يحتوي على عامل حفاز واحد أو أكثر (catalysts) مناسب لإجراء إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization).

٤- طريقة طبقا لعنصر الحماية ٣ وفيها تكون مرحلة إزالة الكبريب بالهيدروجين (hydrodesulphurization) في مفاعل أو مفاعلات متصلا عند ضغط بين ٠,٥ ميجاباسكال و٥ ميجاباسكال وتكون درجة الحرارة بين ٢٠٠°م و ٤٠٠°م.

٥- طريقة طبقا لعنصر الحماية ٣ وفيها تجرى مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) أ) في العديد من المفاعلات بالترتيب، ويكون متوسط درجة حرارة التشغيل لكل مفاعل من مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) أكبر ٥°م على الأقل من درجة حرارة التشغيل للمفاعل السابق.

٦- طريقة طبقا لعنصر الحماية ٣ وفيها يتضمن العامل الحفاز (catalyst) أو العوامل الحفازة (catalysts) المستخدمة في مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) على دعامة معدنية لا بلورية ومسامية مختارة من المجموعة المشتملة على ألومينا alumina، كربيد سيليكون siliconcarbide ، سيليكا silica، سيليكا- ألومينا silica-alumina، أكسيد تيتانيوم titanium oxide، وأكسيد ماغنسيوم magnesium oxide، ويستخدم أوكسيدين على الأقل بمفردهما أو مخلط مع الألومينا alumina أو السيليكا- ألومينا silica-alumina، تكون مساحة السطح المحددة للدعامة أقل من ٢٠٠ م^{٢}/ جم، وتكون مسامية العامل الحفاز (catalyst) قبل الكبرته (sulphurization) بحيث أن الأخير له قطر متوسط المسام أكبر من ٢٠ نانومتر، ويحتوي العامل الحفاز (catalyst) على معدن واحد على الأقل من المجموعة VIB و/ أو معدن واحد على الأقل من المجموعة VIII على الدعامة المذكورة، وتكون كثافة السطح للمعدن من المجموعة VIB بين ٢× ١٠$^{-٤}$ و ٤,٠× ١٠$^{-٣}$ جم من أوكسيد المعدن (metal oxide) المذكور كل م^{٢} من الدعامة.

٧- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١ وفيها، في المرحلة ب)، يبرد تيار التدفق من الخطوة أ) إلى درجة حرارة أقل من ٨٠°م لتكثيف الهيدروكربونات hydrocarbons، وتفصل الأطوار الغازية

والسائلة الناتجة، ويمر الطور السائل المحتوي على الجازولين gasoline المزال منه الكبريت sulphur بجانب جزء من H_2S المذاب إلى قطاع الانتزاع، ويرسل الطور الغازي المشتمل أساساً على هيدروجين hydrogen والذي يحتوي على أغلبية H_2S إلى قطاع التنقية.

٨- طريقة طبقا لعنصر الحماية ٧ وفيها يجرى الانتزاع بتسخين الجازولين gasoline في عمود التقطير الذي يسمح للمركبات الخفيفة التي لا يمكن أن تكثف، والمشتملة على نسب ضئيلة من H_2S متخلف، حتى يكون منتج علوي مستخلص.

٩- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١وفيها، قبل المرحلة ج)، يخلط الجازولين gasoline المزال منه الكبريت sulphur جزئياً الناتج من ب) مع جازولين gasoline آخر محتوي على كبريت sulphur.

١٠- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١ وفيها، في المرحلة أ)، يقطر جزء هيدروكربون hydrocarbon المحتوي على كبريت sulfur إلى جزئين، جزء خفيف وجزء ثقيل، ويعالج الجزء الثقيل فقط بمرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين (hydrodesulphurization) أ)، وتخلط الأجزاء الخفيفة والثقيلة قبل أو بعد مرحلة فصل H_2S ب)، وتعالج الأجزاء الخفيفة والثقيلة بشكل مرتبط بمرحلة التجميع ج).

١١- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١ وفيها يعالج جزء الهيدروكربون hydrocarbon قبل المرحلة أ) في مرحلة أولى مشتملة على تحويل المركبات الكبريتية sulphurous المشبعة الخفيفة من النوع مركبتان mercaptan إلى مركبات كبريتية sulphuro أثقل.

١٢- طريقة طبقا لعنصر الحماية ١١، وفيها يقطر جزء الهيدروكربون hydrocarbon إلى ثلاث أجزاء، جزء خفيف، جزء متوسط وجزء ثقيل، ويعالج كل من الجزء المتوسط والثقيل كلاً على حدة في مرحلة إزالة الكبريت بالهيدروجين hydrodesulphurization مرحلة أ)، ثم مرحلة الفصل مرحلة ب)، وتجرى المرحلة تجميع المركبات الكبريتية sulphurous مرحلة ج) على تيارات تدفق من مرحلة ب) أو مخاليطها من تيارات التدفق.