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

[11] رقم البراءة: ٩٨
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٤/١٢/٠٢هـ
الموافـــق: ٢٠٠٤/٠١/٢٤م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** جورج بريبي، بيرنار لوغال
[73] **مالك البراءة:** أوروبيين دو روتريتمون دو كاتاليزور- أوركات
عنوانه: كي جان- جوريس ص. ب.٤٥، لافوت سور رون، ٠٧٨٠٠، فرنسا
[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسة

[21] **رقم الطلب:** ٩١١١٠٤٠٣
[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤١١/١٢/٠٤هـ
الموافق: ١٩٩١/٠٦/١٦م

[24] **بداية سريان حقوق الملكية الفكرية:**
١٤٢٤/١٢/٠٢ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠١/٢٤ م
[30] **بيانات الأسبقية:**
١٩٩٠/٠٣/١٩م فرنسا [FR] ٩٠٠٣٥٩٦
[51] **التصنيف الدولي[7] :**
Int. Cl.[7]: B01J 37/20
[56] **المراجع:**
براءة امريكية ٤١٧٧١٣٦ ١٩٧٩/١٢/٠١م

[54] **اسـم الاخـتراع:** عملية الكبرتة المسبقة لمادة محفزة تستخدم لمعالجة (أو تكسير) المركبات الهيدروكربونية

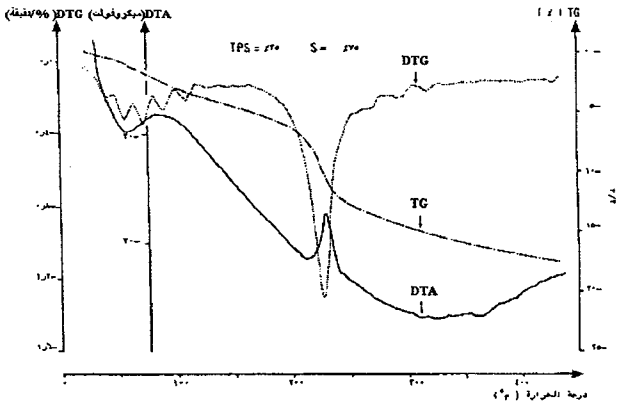
[57] **الملخـص:** يـتعلق هـذا الإختراع بعملية تجعل من الممكن تحقيق المطلوب عندما يتم إخضاع مادة تكرير محفـزة refining catalyst للـتفاعل التنشـيطى التقلـيدى، والـذي يفضل أن يتم بوجود الهيدروجين (ويكون بصفة عامة عند درجة حرارة تزيد عن ١٠٠ °م) بحيـث يتسـني إجـراء المعالجـة بالكبريـت sulphurization على المستوى المطلوب فى الإتحاد العنصـرى المتكافـئ stoichiometric أو غـير المتكافـئ non-stoichiometric للفلـز النشط أو الفلـزات النشـطة فى تركيبة المادة المحفزة، وذلك نتـيجة لوجود الهيدروجين أثناء التفاعل. أما في حالة غياب الهيدروجين فإن هذه العملية تقتضي أن يشتمل مسـام المادة المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطها على عامل كبرتة sulphurizing agent واحد على الأقل في العوامل ذات الصيغة العامة التالية:

R-S(n)-R'

حيث تدل "n" على عدد صحيح من (٣) إلى (٢٠) بينما يرمز "R" إلى جذر عضوى organic radical.

ويتمـيز الإختراع بأن ثمة كمية أساسية حرجة من الكبريت تضاف إلى عامل الكبرتة. وبهذه الإضافة يصبح في الممكن ضبط المحتوى الكبريتى فى المادة المحفزة مسبقة الكبرتة عـند قـيم تسـاوى أو تـزيد على قيم الإتحاد العنصرى stoichiometry، وذلـك لزيادة كمية الكبريت الثابتة بعد التنشـيط فـى وجود الهيدروجين والحد من ظاهرة الطرد الحرارى exothermy التي لوحظت وشوهدت أثناء عملية التنشيط.

١٦عنصر حماية ، ٣أشكال



الشكل (٢)

عملية الكبرتة المسبقة لمادة محفزة تستخدم لمعالجة (أو تكسير) المركبات الهيدروكربونية

الوصف الكامل

خلفية الإختراع

يتعلق الإختراع الحالى بعملية الكبرتة المسبقة presulpherization لمادة محفزة تستخدم لمعالجة (أو تكسير) المركبات الهيدروكربونية hydrocarbon treatment catalyst و/أو التهيئة المسبقة لمادة محفزة، تتم بعد ذلك معالجة بالكبريت sulphurized.

ويفضل فى أغلب الأحوال أن تتم المعالجة الكبريتية (والتي تعرف بالكبرتة المسبقة) للفلزات المستخدمة في تركيبات معينة من المواد المحفزة الخاصة بتقنية المركبات الهيدروكربونية و/أو المواد المحفزة الخاصة بالتحويل المائي/ التحويل بالهدرجة hydroconversion سواء كانت تلك المواد جديدة أو حديثة التحضير، أو بعد إعادة تنشيطها وقبل إعادة إستخدامها ومحاولة الإستفادة منها ثانية.

ولأجل هذا، فإن كبرتة المواد المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطها تكون أمرا مطلوبا ومرغوبا لكى يتسنى إستخدام تلك المواد في سلسلة من عمليات التفاعل الرامية إلي التنقية والتكرير، مثل تفاعلات نزع الكبرتة/ التخلص في مركبات الكبريت desulphurization أو إزالة الكبريت بالهدرجة hydrodesulphuriztion في مختلف مشتقات البترول وأنواع البنزين benzene، كأنواع التكسير بالبخار steam cracking أو التكسير بالوسيط الكيميائي (التكسير الحفزى) catalytic cracking للبنزين الذى ينبغى تخفيض محتواه الكبريتى قبل إستخدامه دونما أدني تعديل أو بحد أدني من التعديل في درجة الأوكتينى octane rating به. وبشكل عام، فإن التفاعلات المتقدم ذكرها، والخاصة بالمعالجة بالكبريت، يتم إجراؤها لوجود الهيدروجين؛ وذلك علي سبيل المثال في بنزين بدرجة تقطير تتراوح بصفة عامة بين ٣٠مئوية و٢٢٠مئوية ويمكن أن يحتوي علي "بروم bromine" بمعدل يتراوح بين ٤٠ و٨٠ جرام/ ١٠٠ جرام ويحتوي تقريبا على (١٥) إلى (٤٥٪) بالحجم في الأوليفينات olefins والتى تكون أساسا على هيئة أوليفينات أحادية monoolefins وكميات قليلة من الأوليفينات الثنائية iolefins و(١٥) إلى (٢٥٪) فى المواد الهيدروكربونية العطرية ذات الرائحة القوية aromatic/ المركبات الأروماتية. وإن المادة المحفزة المستخدمة فى هذا النوع في تفاعلات إزالة مركبات الكبريت أو نزع الكبريت بالهدرجة تحتوى بصفة عامة على مادة مساعدة غير حمضية

non-acid Support مثل أكسيد الألمينيوم/ الألومينا alumina أو خلطاتها (براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤٣٣٤٩٨٢) أو أي مادة مساعدة أخرى تفى بالغرض المطلوب وتقوم على أساس أكسيد فلزي أو غير فلزي واحد علي الأقل المغنيسيا MAGNESIA براءتا الإختراع الأمريكيتان رقم ٤١٣٢٦٣٢ ورقم ٤١٤٠٦٢٦ السيليكا/ ثاني أكسيد السيليكون silica، سيليكا الألمنيوم aluminosilica، سيليكا المغنيسيوم magnesiosilica، سيليكا الفلور fluorosilica، ألومينا البورون boro-alumina، الصلصال/ الطفل Clays، ألومينا الفلور fluoroalumina، إلخ. وإن خلطات المواد المساعدة آنفة الذكر يمكن أن تكون في ثورة غير متبلرة (Amorphous) أو متبلرة Crystalline على هيئة مركبات زيولايت Zeolites بشكل جزئى على الأقل؛ كما أن المادة المحفزة تحتوى على ما نسبته ٠,٠٢ إلي ٣٠٪ من فلز نشط واحد على الأقل فى الفئات (٦) أو (٨) أو أي فلز آخر يتم إختياره مثلا في المجموعة أو الفئة المكونة من الكوبالت (وهو عنصر فلزي فضي البياض) Cobalt، والموليبدنيوم Molybdenum وهو عنصر معدنى يشبه الكروم فى كثير من الخصائص ويستعمل فى تقسية الفولاذ) Molybdenum؛ والنيكل Nickel؛ والتنجستون Tungsten وهو عنصر فلزى يستخدم لتقسية الفولاذ وفي صنع السليكات بداخل المصابيح الكهربائية Tungsten (براءتا الإختراع الأمريكيتان رقم ٣٧٣٢١٥٥ ورقم ٣٨٠٤٧٤٨). وقد جرت العادة على أن تتم الإستفادة من المعادن المذكورة أعلاه بحيث يتم إستخدام زوج منها، كأن يستخدم مثلا الكوبالت Cobalt والتنجستن Tungsten أو التنجستن Tungsten والموليبدنيوم molybdenum، أو الكوبالت والنيكل Nickel أو النيكل والتنجستن. وبطريقة نموذجية أو مثالية يمكن أيضا إستخدام معدن نفيس أو ثمين فى الفئة الثامنة من مجموعة (عائلة) البلاتين Platinum: البلاتين (وهو عنصر فلزى أبيض نفيس ضارب إلي الرمادى Pt: البلاديوم (وهو عنصر فلزى فى المجموعة البلاتينية Pd ومافى حكمهما. (براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤٠٩٨٦٨٢).

مما ورد أعلاه، يتضح أن المادة المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطها تكون بصفة عامة قد خضعت لعملية معالجة بالكبريت (كبرتة مسبقة) وفقا للطريقة السابقة؛ وهي عملية تفاعل أجريت في مفاعل إزالة الكبريت بالهدرجة. وبموجب عملية الكبرتة المتقدم ذكرها، يمكن أن تشتمل المادة المحفزة مثلا علي حوالي ٥٠ إلي ١١٠٪ من كميات الكبريت ذات الإتحاد العنصري المتكافئ والمحتسبة علي كميات الكبريت وفقا للصيغة (كدالة أو كدور وظيفي للمعادن الموجودة): Co_9S_8، MoS_2، WS_2 و Ni_3S_2.

الوصف العام للإختراع

وفقا للطريقة السابقة، تتم عملية الكبرتة (الكبرتة المسبقة) في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التفاعل أو أعلى منها، أي أعلى من ١٨٠مئوية وتحديدا أعلي من ٢٥٠مئوية، وذلك لعملية نزع الكبريت المائية (بالهدرجة) بإستخدام خليط من كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulphide الذي يخفف بصفة عامة في الهيدروجين hydrogen (تكون نسبة كبريتيد الهيدروجين في الهيدروجين ٠,٥ إلى ٥٪ بالحجم تقريبا) بسرعة فضائية مناسبة، تتراوح مثلا بين ١,٠٠٠ إلى ٣,٠٠٠ لتر تقريبا من الغاز في ظروف معتادة من درجة الحرارة والضغط الكلي لكل لتر من المادة المحفزة ولكل ساعة (براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤,٣٣٤,٩٨٢).

يمكن إجراء عملية الكبرتة أو الكبرتة المسبقة الحقيقة في نطاقات أو مراحل من درجات الحرارة. (براءة الإختراع الفرنسية FR-P رقم ١١٨ ٤٧٦ ٢). كما أنه من الممكن إستخدام أى من عوامل الكبرتة Sulphurizing Agents المختلفة بإستثناء كبريتيد الهيدروجين H_2S ومثلا، مركب كبريت من عائلة الميركبتنات mercaptans، ثنائى كبريتيد الكربون CS_2، الكبريتيدات Sulphides أو الكبريتيدات الثنائية Disulphides، مركبات ثيوفين Thiophene

ويفضل كبريتيد ثنائي الميثيل DMS dimethyl sulphide وثنائي كبريتيد ثنائي الميثيل dimethyl DMDS disulphide.

أيضا من اللازم إستخدام مادة محفزة أعيد تنشيطها لعملية الكبرتة أو لعملية الكبرتة المسبقة في تفاعلات التكوين المائي للهيدروكربون hydrocarbon (خاصة إعادة تكوين النفثا (naphtha) وتفاعلات إنتاج هيدروكربون آروماتى aromatic hydrocarbon (تفاعلات التحول الآروماتي) aromizing مثلا، إنتاج البنزين Benzene، الطولوين Toluene والزيلينات Xylenes (آرثو Ortho، ميتا Meta أو بارا Para إما من مواد بترولية غير مشبعة أو ليست- غير مشبعة (مثلا بتحليل البيرول Pyrolysis، التكسير، خاصة التكسير بالبخار أو التنقية المحفزة للبنزين catalytic reforming petrols أو من هيدروكربونات نفثين Naphthene Hydrocarbons، التي يمكن أن تتحول إلى مركبات هيدروكربونات آروماتية Aromatic Hydrocarbon، عند نزع الهيدروجين منها dehydrogenation.

ويمكن للمادة المحفزة أن تشتمل مثلا على فلز واحد على الأقل من العائلة، أى، الفلزات الثمينة مثل البلاتين Platinum، بلاديوم Palladium، ايريديوم Iridium، روديوم Rhodium، روثنيليوم Ruthenium، أزميوم Osmium، إلخ. بحيث تكون موجودة على مادة حاملة مناسبة، مثلا، ألومينا

Alumina، سليكا Silica، ألومينيو- سليكا Aluminosilica، فلوروسليكا Fluorosilica، فلوروألومينا Fluoroalumina، زيوليت Zeolite، إلخ. أو مخاليط من هذه المواد الحاملة.

ويتراوح إجمالي الكمية المحتواه من الفلز النفيس، من ٠,١ و٥٪ من وزن المادة المحفزة.

أيضا يمكن للمادة المحفزة أن تحتوي بصفة عامة على هالوجين Halogen واحد على الأقل (كلور Chlorine، فلورين Fluorine، إلخ) بنسبة صفر إلى ١٥٪ من الوزن. ومن ناحية إختيارية، تحتوى المادة المحفزة على فلز معزز واحد على الأقل يتم إختياره من المجموعة الأكثر إختلافا وتباينا في التقسيم الدورى للعناصر، حيث تتراوح كمية الفلز المعزز، مثلا، بين ٠,١ و١٥٪ بالوزن.

لذلك يمكن الرجوع إلى فلزات المجموعات (٨)، (٦أ) و(٦ب)، (١ب) و(٢ب)، (٣أ) (٤أ)، (٥أ) و(٥ب)، (٤ب)، (٣ب)، (١أ) و(١ب) بالإضافة إلى فلزات من عائلة لانثانيدات Lanthanides).

وبإستثناء الفلزات الثمينة أو الأساسية المختارة من المجموعة (٨) يمكن على الأخص الرجوع إلى النحاس Copper، الفضة Silver، الذهب Gold، الجيرمانيوم Germanium، القصدير (Tin، انديوم Indium، ثاليوم Thallium، منجنيز Manganese، رينيوم Rhenium، تنجستن Tungsten، موليبدينيوم Molybdenum، نيوبيوم Niobium، وتيتانيوم Titanium.

ولإنتاج هذه الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic Hydrocarbon أو لتفاعلات تهذيب المادة المحفزة، يصاحب عملية كبرتة المادة المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطهما تقليل الهيدروجين الذي تحتويه المادة المحفزة ويتم ذلك في قمة المفاعل أو في مكان قريب من القمة.

كما أن درجة الحرارة في منطقة الكبرتة تتأثر بدرجة الحرارة التي تتم عندها عملية الإختزال والتي تتراوح عامة بين ٤٨٠ و٦٠٠مئوية.

وفي الغالب، تتسبب صعوبة إجراء عملية الكبرتة أثناء التفاعل، أى في داخل المفاعل، في أن تصبح عمليات الكبرتة معقدة على الرغم من فاعليتها (طلب تسجيل براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤,١٧٢,٠٢٧).

أما عامل الكبرتة Sulphurizing Agent المستخدم في الطريقة السابقة. فهو تحديدا كبريتيد الهيدروجين في الحالة النقية (حالة النقاء) أو المخفف بواسطة الهيدروجين أو الهيدروكربونات الغازية Gaseous Hydrocarbons، أو ثنائي كبريتيد ثنائي ميثيل مخفف بواسطة هيدروجين، أو مركبات كبريتيد Sulphide Compounds أخرى مناسبة مثل كبريتيدات الكيل

Alkyl Sulphides أو مركبتانات الكيل مخففة Alkyl Mercaptans Diluted بواسطة الهيدروجين.

وأما الضغط المستخدم فهو الشائع في عملية إنتاج مركبات الهيدروكربون الأروماتي أو في مفاعل التهذيب، فيما تتراوح فترة التفاعل من بضعة دقائق إلى عدة أيام وذلك وفقا لظروف التشغيل المختارة (طلب تسجيل براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤,١٧٢,٠٢٧).

وفي بعض الحالات، فإن من المناسب إجراء عملية كبرتة (كبرتة مسبقة) للمادة المحفزة الجديدة أو، المعاد تنشيطها وذلك لكبرتة المادة المحفزة جزئيا أو كليا والتى تعتمد أيضا على إحدى المواد الحاملة السابقة وواحد على الأقل من الفلزات النشطة السابقة الذكر، والتى تستخدم فى التحويلات أو في التفاعلات الهيدروكربونية، مثل عملية الهدرجة، ونزع الهيدروجين، والألكنة، والألكنة المائية، ونزع الألكيل، وعملية نزع الألكيل المائية (بالهدرجة)، بالماء وعملية نزع الألكيل بالبخار، وعملية التحويل إلى أيسومر Isomerization وعملية التحول المائية إلى فلز hydrometallization (أو عملية نزع الفلز (demetallization) لشحنات ثقيلة.

وإذا لزم الأمر، يمكن إجراء عملية الكبرتة أو الكبرتة المسبقة وفقا لواحدة أو أكثر من عمليات الطريقة السابقة.

وتعد عملية التكسير المائية بمثابة تفاعل تكرير آخر مناسب بشكل خاص لمثل هذه النوعيات من عمليات الكبرتة المسبقة وخاصة عملية الكبرتة المسبقة التي تمت وفقا لهذا الإختراع.

وإن عملية التكسير بوجود الهيدروجينى Hydrocracking (شأنها شأن عمليات التكسير الأخرى) للبترول الثقيل هي بمثابة عملية تكرير غاية في الأهمية لجهة أنها تجعل من الممكن الإستفادة من الكميات الثقيلة الزائدة، غير القابلة للتسعير أو غير القيمة نسبيا، وإستخدامها من خلال التكرير التفاضلي في إنتاج أجزاء أو أنوع أخف تشمل على سبيل المثال البنزين ووقود الطائرات النفاثة والجازولات Gazoles الخفيفة من النوعية المراد الحصول عليها من قبل القائمين على معامل التكرير بحيث يتسنى لهم تكييف إنتاجهم حسب الطلب.

وبالمقارنة مع عملية التكسير بالوسيط الكميائي (المحفز)، يعزى الإهتمام بعملية التكسير بوجود الهيدروجين إلى قدرتها على تقديم نوعية عالية جدا من نواتج التقطير المتوسطة، ووقود الطائرات النفاثة والأجازولات بيد أن البنزين الناتج عنها يحتوى على الأوكتين بدرجة أقل إلى حد بعيد بالمقارنة مع البنزين الناتج من عملية التكسير بالوسيط الكيميائى (التكسير المحفز).

أما المواد المحفزة المستخدمة في عملية التكسير بوجود الهيدروجين، فهى جميعها من النوعية الثنائية الوظيفة والتي تجمع بين الدور الحمضى ودور الهدرجة.

ويتم الحصول على الدور الحمضى بإستخدام مواد حاملة لها مساحة سطح كبيرة (تتراوح تقريبا بين ١٥٠ إلى ٨٠٠ م^{٢}. جم$^{-١}$) وهى ذات سطح حامضى، مثل الألومينا المهلجنة Halogenated Aluminas (خاصة تلك المعالجة بالكلور أو بالفلور)، ومخاليط من الألومينيوم Aluminium وأكاسيد البورون Boron Oxides، سليكو ألومينا غير المتبلرة Amorphous Silicoaluminas ومركبات الزيوليت Zeolites.

وفي الوقت الحالي يفضل إستخدام مركبات الزيوليت وهي تستخدم منفردة أو مختلطة مع مجموعة مواد غير متبلرة.

وبالمقارنة مع المواد المساعدة الحامضية الأخرى السابق ذكرها، تتسب مركبات الزيوليت الحامضية في درجة أعلى من الحامضية. لذلك فإن المادة المحفزة المحتوى عليها تكون أكثر فاعلية مما يتيح العمل في درجات حرارة أقل و/أو سرعة حجمية ساعية أعلى Higher Hourly volume velocity [H V V]. ومع هذا فإن درجة الحامضية العالية/ تعدل الإتزان بين وظيفتي الحامض ودور عملية الهدرجة المحفزة؛ مما يتسبب في التغير الملحوظ في إمكانية الإختيار من بين هذه المواد المحفزة بالمقارنة والمواد المحفزة التقليدية.

فهي تزيد من عملية التكسير مما يزيد من البنزين الناتج بحيث يكون أكثر بكثير من نواتج التقطير المتوسطة. وبكل حال، تتضح حلول هذه المشاكل من براءة الإختراع الأوروبية EP.B رقم ١٦٢٧٣٣.

وتتم عملية الهدرجة بإستخدام فلز واحد أو أكثر من فلز واحد من فلزات المجموعة (٨) وفق التقسيم الدورى للعناصر، مثل النيكل ، البلاديوم، أو البلاتين أو بإستخدام أثنين على الأقل من فلزات مختارة من المجموعات (٦) من الترتيب الدورى، خاصة موليبدينوم Molybdenum وتنجستن Tungsten، والمجموعة (٨)، خاصة كوبالت ونيكل، حيث يتبع أثنان على الأقل من الفلزات لمجموعتين مختلفتين (٦ و٨).

وتشتمل الشحنة المستخدمة في عملية التكسير بوجود الهيدروجين على زيت غازى، أو زيت غاز مفرغ معالج مائيا أو بقايا منزوعة من مركب الكبريت أو ما يشابه ذلك. بحيث يكون على الأقل ٨٠٪ منها عبارة عن مركبات لها درجة غليانها التى تتراوح بين ٣٥٠ و٥٨٠م.

وتحتوى المركبات المذكورة أعلاه على ذرات متنافرة أو متغايرة مثل الكبريت والنيتروجين. ويجب ضبط ظروف عملية التكسير بوجود الهيدروجينى من حيث درجة الحرارة، الضغط، معدل إعادة تشغيل الهيدروجين، السرعة الحجمية لكل ساعة، إلخ. وفقا لطبيعة الشحنة والتي يميزها على الأخص نطاق درجة الغليان، والمحتوى من المواد الأروماتية والأروماتية المتعددة والمحتوى من الذرات المتنافرة أو المتغايرة.

وبصفة عامة يتراوح المحتوى من النيتروجين بين ٥ و٢٠٠٠ جزء في المليون وتتراوح كمية الكبريت المحتواه بين ٥٠ و٣٠,٠٠٠ جزء في المليون.

وبصفة عامة أيضا، تزيد درجة الحرارة عن ٢٣٠م إذ غالبا ما تتراوح بين ٣٠٠ و٤٣٠م. فيما يزيد الضغط عن ١٥ بار إذ يزيد عامة عن ٣٠ بار.

ويكون معدل إعادة تشغيل دورة الهيدروجين عند قيمة ١٠٠ كحد أدنى وعادة ما يتراوح المعدل بين ٢٦٠ و٣,٠٠٠ لتر من الهيدروجين لكل لتر من الشحنة. وبصفة عامة تتراوح السرعة الحجمية من ٠,٢ و١٠.

وقد جرت العادة على أن الفلزات الخاصة بالمواد المحفزة المستخدمة لعلمية التكرير، أو عملية التكرير المائية أو في الكيمياء البترولية/ كيمياء البترول بغض النظر عن كونها جديدة/ حديثة التحضير أو معاد تنشيطها تكون في صورة أكاسيد وفي بعض الأحيان تكون في صورة فلزية (خاصة لبعض الفلزات الموجودة في المواد المحفزة لعلمية التهذيب).

ومع هذا فإن الفلزات الموجودة في هذه المواد المحفزة لا تكون في العادة فعالة إلا في الصورة المكبرتة فقط أو على الأقل في الصورة المكبرتة جزئيا. لذلك يجب على إخصائى عملية التكرير أو البتروكميائي (أخصائى الكيمياء البترولية). أن يقوم بكبرتة المادة المحفزة قبل إستخدامها.

وفي الوقت الحالي يعاد تنشيط المواد المحفزة على مدى واسع ويشرف عليها إخصائي عمليات إعادة تنشيط المواد المحفزة في مكان بعيد عن وحدة التصنيع.

وبكل حال، يبدو من المعقول إعادة المنتج المعد للإستخدام إلى أخصائي التكرير الأمر الذي أدى إلى براءة الإختراع الأوربية (EP-B) ١٣٠,٨٥٠، وبموجب هذه البراءة يدمج مركب الكبريت في كتلة المادة المحفزة حيث تتم بعملية الكبرتة أو الكبرتة المسبقة للمادة المحفزة عندما يترتب على ذلك في منطقة التفاعل (منقطة معالجة الشحنة) أو في المنطقة المجاورة لها، تماس المادة المحفزة مع الهيدروجين ومن الواضح أنه إذا لزم الأمر، يمكن دمج مركب الكبريت المذكور بجوار وحدة التصنيع أو حتى في مكان عملية المعالجة للمادة المحفزة.

بالإضافة لما تقدم، يمكن إجراء عملية دمج مركب الكبريت في غير وقت التفاعل Exsitu مع مادة محفزة جديدة أو بعد إعادة تنشيطها وقبل إستخدامها في وحدة التصنيع.

ووفقا لطريقة محددة في براءة الإختراع الأوربية ئي بي- بي- ١٣٠,٨٥، تتميز عملية كبرتة المادة المحفزة بمرحلة أولية أو بمرحلة إندماج فى الكتلة المحفزة لمركب كبريت ذي طبيعة خاصة.

فبالنسبة للمرحلة الأولية لإدخال مركب كبريت، هى المعروفة بالمعالجة في غير وقت التفاعل (بدون تفاعل)، بغض النظر عن إجرائها في موضع قريب من وحدة التصنيع أو في مكان يبعد عنها جغرافيا (مثلا، في مكان تصنيع المادة المحفزة إو إعادة تنشيطها)، مقارنة بعملية المعالجة المسبقة أثناء التفاعل في موقع مجاور للمفاعل، مثلا في قمة المفاعلات أو في مواضع يتصل مباشرة بهذه المفاعلات بطرق شتى، وتجعل من اللازم العمل في درجة حرارة، أو ضغط أو ظروف أخرى تكون على الأقل مفروضة جزئيا بموجب تغشيل هذه المفاعلات أو الأجزاء المساعدة للمفاعل (أى، منقطة الهدرجة السابقة للمادة المحفزة).

وقصارى القول، إن براءة الإخترع الأوروبية ١٣٠٨٥٠ (EP-B-130850) ترتبط بعملية تستخدم عندما يكون من المفضل إبتداءا تعريض المادة المحفزة للتفاعل التنشيطي التقليدي بوجود الهيدروجينى أثناء التفاعل (ويكون بصفة عامة عند درجة حرارة تزيد على ١٠٠م سنتجريد)، ومن ثم إجراء الكبرتة/ المعاجلة بالكبريت على المستوى المطلوب من قيام قياس أو عدم قياس الإتحاد العنصري للفلز النشط أو الفلزات النشطة المستخدمة فى تركيبة المادة المحفزة؛ وذلك نتيجة لوجود الهيدروجينى أثناء التفاعل. أما فى حالة غياب الهيدروجينى، فإن هذه العملية لتنطوى على إشتمال مسام المادة المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطها على عامل كبرتة واحد على الأقل لديه الصيغة العامة:

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

حيث R، 'R و n لها الدلالات التي سيتم تعريفها لاحقا.

وعلى هذا يمكن إجراء عملية كبرتة للمادة المحفزة وفقا للطريقة الآتية:

فى المرحلة الأولي التي تتم في غير وقت التفاعل وفي غياب الهيدروجين، تعالج المادة المحفزة بمساعدة عامل واحد على الأقل من عوامل الكبرتة، وذلك لدمج هذا العامل في مسامية المادة المحفزة بشكل جزئي أو كلي، حيث أن عامل الكبرتة قد يكون عبارة عن كبريتيد متعدد له الصيغة العامة.

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

يستخدم عامل الكبرتة المذكور أعلاه في محلول ذائب أو في مذيب. وفي المرحلة الثانية المنفذة أثناء التفاعل حيث أن يتم ذلك في درجة حرارة تزيد عن ١٥٠م، يتم تنشيط المادة المحفزة في وجود هيدروجين، ويتم تثبيت بعد تحديد كمية الكبريت المطلوبة نتيجة لوجود الهيدروجين على الفلز أو الفلزات المستخدمة في تركيب المادة المحفزة المذكورة.

وقد ورد تعريف هذه المرحلة النهائية فى براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي- ١٨١٢٥٤. ولذلك، فإن الهدف من برائتى الإختراع المذكورتين أعلاه هو أجراء عملية الكبرتة المسبقة خارج وقت التفاعل للمود المحفزة بدمج كل الكبريت اللازم مع كمية الكبريت اللازمة المحددة من قبل المستخدم.

وعليه يمكن تقديم المواد المحفزة لوحدة التكرير أو لأية وحدة أخرى بعد تهيئتها المسبقة وفقا لطريقة تلائم عملية الكبرتة.

لذا ليس على أخصائي عملية التكرير أو أى مستخدم آخر إلا إعادة تنشيط المادة المحفزة في وجود هيدروجين في درجة حرارة، مثلا، ١٠٠ إلى ٢٠٠م بالنسبة للمادة المحفزة لعملية نزع الكبريت وتقريبا ٤٠٠ إلى ٦٠٠م لإنتاج الهيدروكربون الأروماتي أو للمادة المحفزة لعملية التهذيب، ولتفاعل الكبريت مع الفلزات المحتواة والبدء الفوري فى عملية تحول الهيدروكربون أو تفاعل التكرير بحقن الشحنة المراد معالجتها.

<u>الوصف التفصيلي</u>

وفي الكبريتيد المتعدد الذي له الصيغة:

R-S(n)-R'

فإن n تدل على رقم صحيح من ٣ إلى ٢٠، يفضل من ٤ إلأى ٨ والأكثر تفضيلات من ٥ إلى ٧، R وR' تدلان على مجموعتين متماثلتين أو مختلفتين تدلان على جذور عضوية تحتوى في كل حالة على ١ إلى ٥٠ ذرة كربون Carbon atoms لكل جزئ،

حيث يفضل ١٠ إلى ٦٠ ذرة كربون أو ٥ إلى ٤٠ ذرة كربون والأكثر تفضيلا من ٧ إلى ١٦ ذرة كربون، يتم إختيار هذه الجذور من المجموعة المحتوية على جذور الكيل، أى، مشبعة أو غير مشبعة، مستقيمة أو متفرعة أو من نوع نفثين Naphthene، جذور آريل Aryl radiclas، جذور الكيل آريل Alkylaryl radiclas وجذور آريل الكيل Alkylaryl radiclas، حيث يمكن لهذه الجذور أن تشتمل على ذرة مخالفة واحدة على الأقل.

كما أن R يمكن أن تدل إختياريا على ذرة هيدروجين. وكمثال مفضل للكبريتيد المتعدد يمكن الرجوع إلى دايترت دوديسيل كبريتيد متعدد Ditert dodecyl polysulphide (n = ٥)، حيث R و'R تدلان في كل حالة على جذر ترتدوديسيل Tert dodectyl.

ويسوق هذا المنتج، مثلا، من ئي أل أف أكويتان تحت مسمى تي بي أس ٣٢، لأنه يحتوى تقريبا على ٣٢٪ من وزنه من الكبريت.

أيضا يمكن الرجوع إلى دايترت نونيل كبريتيد متعدد Ditert nonyl polysulphide (n = ٥)، حيث R و'R في كل حالة عبارة عن ترت نونيل tert nonyl.

يسوق هذا المنتج من ئي أل أف أكويتان تحت اسم تي بي أس ٣٧ لأنه يشتمل تقريبا على ٣٧٪ من وزنه من الكبريت، أو يسوق من بنوالت تحت اسم تي أن بي أس.

ولأسباب تتعلق بعملية التصنيع، من الواضح إمكانية إستخدام مواد الكبرتة من نوعية الكبريتيد المتعدد منفردة أو مختلطة معا بنسب مختارة بدقة.

وتجرى المرحلة الأولى السابقة الذكر في غياب الهيدروجين مما يمكن المستخدم من الحصول على درجة الكبرتة المطلوبة بشكل كلي أو جزئي بصورة متناهية الدقة.

وتتم عملية دمج الكبريت عند درجة حرارة تتراوح بين صفرم و٥٠م ويفضل ١٠ و٣٥م والأكثر تفضيلا هو عند درجة حرارة البيئة المحيطة.

ويستخدم عامل الكبرتة مخففا في مذيب مناسب، يعتمد بشكل خاص على طبيعة عامل الكبرتة، أى R أو 'R، تجدد هذه الجذور كمية الكبريت المحتواه في المادة المحفزة بشكل عام من خلال الجاذبية الشعرية أو بالمسامية.

وتختلف عمليات الكبرتة بإختلاف وظيفة الشحنات المراد معالجتها في وجود المواد المحفزة المعالجة وفقا لهذا الإختراع. ويمكن للمذيب المستخدم أن يكون واحدا من المذيبات الآتية، المستخدمة بصورة منفردة أو مختلطة مع بعضها

- بنزين خفيف مثلا يغلي عند درجة حرارة تتراوح بين ٦٠ و٩٥م تقريبا.
- بنزين من نوع هكسين Hexane يغلي عند درجة حرارة تتراوح بين ٦٣ و٦٨م تقريبا.
- بنزين من نوع- أف (F-type) يغلي عند درجة حرارة تتراوح بين ١٠٠ إلى ١٦٠م تقريبا

ويحتوى بصفة عامة على ١٠ إلى ٢٠ ومثلا ١٥٪ من حجمه من الهيدروكربونات الأروماتية،

- بنزين من نوع- سبريت Spirit الأبيض الكحولي يغلي عند درجة حرارة تتراوح بين ١٥٠ إلى ٢٥٠م تقريبا ويحتوى بصفة عامة على ١٤ إلى ٢٢ ومثلا، ١٧٪ من حجمه من الهيدروكربونات الأروماتية،

- أو أيا من المواد الهيدروكربونية أو غير الهيدروكربونية الأخرى المكافئة للبنزين السابق.

وبالتالى، فإنه سواء فى الموقع أو بالقرب منه (حيث تستخدم المادة المحفزة لمعالجة الشحنات المختلفة)، وأثناء تفاعل التنشيط التقليدى الذي يتم إجراؤه في وجود الهيدروجين (المرحلة الثانية من العملية الموضحة في براءة الإختراع ئي بي- بي-١٣٠،٨٥٠) يدخل عامل الكبرتة بكمية محددة مسبقا في المادة المحفزة مما يمكن من الحصول على كبريتيد الهيدروجين، فى وجود هيدروجين، والذي يمكن بدوره من الحصول من الكبريتيد أو الكبريتيدات اللازمة للفلز أو للفلزات الموجودة في المادة المحفزة، وذلك مثلا، وفقا للتفاعلات الطاردة للحرارة (١)، (٢)، (٣) في حالة كبرته الموليبدينوم، والكوبالت، والنيكل:

$$MoS_2 \leftarrow MoO_2 \quad (١)$$

$$CO_9S_8 \leftarrow 9\,CoO \quad (٢)$$

$$Ni_3S_2 \leftarrow 3NiO \quad (٣)$$

وبإستخدام كمية كافية من مذيب، يذاب فيه عامل الكبرتة، يمكن التعامل مع درجة حرارة التبخيرة الكامنة للمذيب المستخدم مما يؤدى بالتالى إلى إمتصاص قدرة تفاعل الكبرتة على طرد الحرارة بشكل جزئى على الأقل.

وبعد دمج الكبريت، يتبقى جزء من المذيب على الأقل فى المادة المحفزة. ولذلك من الممكن إزالة المذيب، مثلا بالإستخلاص بواسطة النيتروجين أو بإستخدام وسائل أخرى.

وبكل حال، يمكن إزالة المذيب المتبقى فى المادة المحفزة فيما بعد بدون إحداث أى تلف للمفاعل المستخدم المادة المحفزة، أى، أثناء التفاعل.

ففى المرحلة الأولى، يفضل أن يمثل حجم الكبريتيد المتعدد والمذيب المستخدم قيمة مساوية بدقة لحجم مسام المادة المحفزة المراد معالجتها.

ولذلك، مثلا، فإنه بالنسبة لكمية مقدارها ١٠٠ جم من المادة المحفزة المعاد تنشيطها أو الجديدة (فى صورة أكسيد)، يجب وضع ٩ جم من الكبريت تقريبا فى صورة كبريتيد متعدد فى ٤٥ سم^3 تقريبا من خليط المذيب والكبريتيد المتعدد ككل (مثل، كحول أبيض).

وبصفة عامة، يتم إمتصاص هذا الكبريتيد المتعدد فى هواء البيئة المحيطة. وعندئذ يمكن إختياريا تجفيف المذيب فى تيار من هواء ساخن وتهيئته قبل إرساله لأخصائى التكرير، وفقا للطريقة المفضلة.

وفى براءة الإختراع الأوربية لمقدم الطلب ئي بي- بي- ١٨١,٢٥٤ وجد أثناء الجزء الأول من المرحلة الثانية المذكورة، أن وجود الهيدروجين الذى ليس غير ضرورى فحسب، بل وإنما يفضل عدم وجوده فى واقع الأمر شريطة أن ترفع درجة حرارة المادة المحفزة لمدة دقيقة واحدة على الأقل حتى ٢٧٥°مئوية على الأقل. وذلك أثناء نهاية المرحلة الثانية التى يتم إجراؤها خارج وقت التفاعل أو أثناءه وفى وجود الهيدروجين أختياريا.

إن الجزء الأول من المرحلة الثانية يتم إجراؤه فى أثناء التفاعل أو خارجه. وهكذا فإن، الجزء الأول من المرحلة الثانية يتم إجراؤه فى غياب الهيدروجين وفى جو من غاز خامل (نيتروجين nitrogen، آرجون argon، هيليوم helium، إلخ.) أو فى جو من غاز غير خامل أو خليط من هذه الغازات، مثلا، هواء لمدة خمس دقائق تقريبا على الأقل بين ٦٥ و٢٧٥°مئوية. على الأكثر، بالنسبة للتشغيل فى وجود غاز خامل،

ويفضل أن يستمر التشغيل لمدة ١ إلى ٣ ساعات تقريبا تحت ضغط يتراوح بين ٠,٥ و٧٠ بار تقريبا (٠,٠٥ و٧ ضغط جوى)، عند درجة حرارة بين ٦٥ و٢٧٥°مئوية،

حيث يفضل بين ٨٥ و٢٦٠°مئوية وعلى الأخص بين ٩٥ و١٥٠°مئوية. إذا تقرر أن يتم التشغيل فى وجود غاز خامل مثل الهواء، فإن من الملائم أن يتم التشغيل لمدة ٥ دقائق تقريبا (أو يفضل ٩ دقائق) إلى ١٠ ساعات، وتحت ضغط يتراوح بين ٠,٥ إلى ٧٠ بار (٠,٠٥ إلى ٧ ضغط جوى)، وعند درجة حرارة تقل عن ٢٠٠°مئوية ويفضل أن تكون أقل من ١٥٠°مئوية.

أما عند التشغيل فى الهواء عند درجة حرارة تقل عن ٢٠٠°مئوية، فيبدأ إحتراق كمية الكبريت الثابتة وتنتهى بتحويلها إلى SO_2. وهذا يخالف الهدف المرغوب، مع ذلك ما زالت عملية التشغيل فى الهواء تتميز بعدم ضرورة إستخدام التجهيزات الباهظة التكاليف المطلوبة عند التشغيل فى جو من غاز خامل.

وأثناء الجزء الثانى من المرحلة الثانية، إما أن ترتفع درجة حرارة المادة المحفزة إلى ٢٧٥°مئوية على الأقل لمدة لا تقل عن دقيقة واحدة، أو يفضل أن تتراوح بين ٣٠٠ و٤٠٠°مئوية عند إجراء الجزء الأول من المرحلة الثانية بين ٨٥ و٢٦٠°مئوية، لمدة تتراوح بين ١ و٣ ساعات، أو بين ٢٧٥ و٣٨٠°مئوية، وعند إجراء الجزء الأول من المرحلة الثانية فى وجود الهواء، لمدة

تتراوح بين ٩ إلى ١٠ دقائق، وعند درجة حرارة تقل عن ١٥٠°مئوية. ويمكن إجراء الجزء الثانى من المرحلة الثانية فى وجود الهيدروجين.

وبصفة عامة يجرى الجزء الثانى من المرحلة الثانية أثناء التفاعل وبالتالى يمكن أن يكون ذلك متزامنا مع البداية أو أثناء عملية التكرير أو التفاعل البتروكيميائى التى أعدت من أجلها المادة المحفزة المحضرة وفقا لهذا الإختراع؛ وذلك فى الحالة المحددة حيث يجرى هذا التفاعل عند درجة حرارة تزيد على ٢٧٥°مئوية.

وقد تكون درجة الحرارة المختارة لعملية التكرير أو للتفاعل البتروكيميائى أقل من ٢٧٥°مئوية (مثلا، يمكن أن تكون الحالة بالنسبة لعملية نزع الكبريت المائية (بالهدرجة) للبنزين petrols والكيروسين kerosenes، عندئذ يكفى تقليل درجة الحرارة المستخدمة لتنشيط المادة المحفزة فى الجزء الثانى من المرحلة الثانية بعد تلك المرحلة حتى درجة الحرارة المناسبة لعلمية التكرير أو للتفاعل البتروكيميائى.

وقد إتضح أنه فى الجزء الأول من المرحلة الثانية وعلى الرغم من غياب الهيدروجين تتكبرت المادة المحفزة، أى، تتحول أكاسيد الفلزات النشطة والمواد المحفزة إلى كبريتيدات وفقا للتفاعلات الكيميائية السابقة الذكر.

ويمكن مشاهدة هذه الظاهرة بسهولة بتحليل المادة المحفزة، التى تصبح سوداء اللون. ومع هذا فقد أوضحت إختبارات الإمتزاز الكيميائى chemisorption أنه فى حالة عدم وصول المادة المحفزة إلى ٢٧٥°مئوية وإذا لم تتبقى لمدة بضعة دقائق على الأقل عند درجة لا تقل عن ٢٧٥°، تظل هذه المادة المحفزة بدون أية فاعلية محفزة تمكن من إستخدامها للأغراض المخصصة.

ويجب الإشارة إلى إمكانية أن يكون الغاز المستخدم فى الجزء الأول من المرحلة الثانية عبارة عن بخار بشكل جزئى على الأقل ومسخن بشدة حتى ١١٠° على الأقل.

كما يمكن أيضا إستخدام هواء رطب. وفى هذه الحالة، من الممكن، مثلا، التشغيل بدرجة رطوبة نسبية تتراوح من صفر إلى ٦٠٪ بالحجم تقريبا فى مرحلة التجفيف و/أو مع التنشيط المسبق عند درجة حرارة تتراوح بين ١٠٥ و٢٠٠°مئوية، ويفضل أن تكون بين ١١٠ و١٧٠°مئوية مع غاز، يكون محتواه من الماء متراوحا بين ٥٠ و١٠٠٪ (بخار نقى)، ويفضل أن يكون بين ٩٠ و١٠٠٪.

وأثناء الجزء الأول من المرحلة الثانية، تتحول أكاسيد الفلزات النشطة إلى كبريتيدات، وتظهر فاعلية هذه الكبريتيدات كمواد حفازة فقط عندما تصل درجة حرارة المادة المحفزة إلى ٢٧٥°مئوية تقريبا وإختياريا فى وجود الهيدروجين (الجزء الثانى من المرحلة الثانية).

بإتباع هذه الطريقة، يمكن الحصول على فوائد جمة. فبإجراء الجزء الأول من المرحلة الثانية فى غياب الهيدروجين، يتم إدخال الهيدروجين فيما بعد بالمقارنة مع الطريقة الموضحة فى طلب تسجيل براءة الإختراع الأوربية تي بي- بي- ١٣٠٨٥٠، وبذلك يتم إستهلاك الهيدروجين حيث أن الجزء الأول من المرحلة الثانية لا يكون طاردا للحرارة فيما بعد،

وتعد هذه الخاصية بمثابة ميزة يمكن الإستفادة منها فى عملية التكرير، وخاصة من ناحية السلامة، عند إجراء هذا الجزء من المرحلة الثانية أثناء التفاعل.

وبعد الجزء الأول من المرحلة الثانية، تفقد المادة المحفزة خاصية تلقائية الإشتعال بشرط إلا تصل درجة حرارته إلأى ٢٧٥°مئوية تقريبا، أى أنه لايمكن إمتصاص الأكسجين (تتسبب عملية طرد الحرارة فى إكتساب المواد المحفزة المكبرتة لخاصية تلقائية الإشتعال).

لذلك، فإن هذه المادة المحفزة لا تكون حساسة شديدة التأثر بالهواء ويمكن التعامل معها بدون أية إحتياطات خاصة.

وعلى هذا، يمكن إذا لزم الأمر إجراء الجزء الأول من المرحلة الثانية (تحويل أكاسيد الفلزات النشطة إلى كبريتيدات) خارج وقت التفاعل فى موقع إعادة التنشيط، وعندئذ يمكن نقل المادة المحفزة غير الحساسة للهواء والمجففة إختياريا كأن يكون ذلك مثلا بإستخدام شاحنات أو طائرات أوهى المادة التى لم تتم كبرتتها مسبقا وفق للطريقة الموضحة فى طلب تسجيل براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي- ١٣٠٨٥٠ (يدمج الكبريت فى مسام العامل الحفاز فى صورة كبريتيد متعدد عضوى) وحسب، لكن أيضا المكبرتة، من مكان إعادة التنشيط حيث يتم نقلها إلى إخصائى التكرير أو البتروكيميائى.

وبعد ذلك ما على الإخصائى إلا أن يضع المادة المحفزة فى وحدة التكرير أو الوحدة البتروكيميائية المعدة أو المخصصة للمادة المحفزة يقوم بتسخين تلك المادة حتى درجة حرارة لا تقل عن ٢٧٥°مئوية ولمدة لا تقل عن دقيقة واحدة، أثناء عملية إدخال الهيدروجين الإختيارية فى المادة المحفزة (وهذا لاغنى عنه بالنسبة للمتبقى من العملية التى يتم إجراؤها داخل الوحدة).

وفى هذه المرحلة، تظهر مميزات أخرى لمن يقوم بإجراء عملية إعادة التنشيط للمادة المحفزة ولمن يقوم بإستخدامها على حد سواء وذلك فى حالة إجراء الجزء الأول من المرحلة الثانية في غير وقت التفاعل.

وأثناء هذا الجزء من المرحلة الثانية، يتبخر المذيب الذى يذاب فيه المذيب العضوى (مثلا، كحول أبيض اللون).

لذلك يبقى المذيب فى مكان إعادة التنشيط تتم إستعادته من قبل أى شخص يقوم بعملية إعادة التنشيط والكبرتة المسبقة للمادة الحفازة.

وعلى هذا، ليس من اللازم أن يستخدم إخصائى التكرير أو البتروكيميائى أنابيب الأستخلاص مع المذيب المذكور أعلاه. أيضا، تتم إزالة الماء الذى يمكن أن يتكون فى عمليات الكبرتة لأكاسيد الفلزات النشطة فى مواقع إعادة التنشيط ومن ثم ليس من اللازم لإخصائى التكرير أو للبتروكيمائى إستخدام أنابيب لإزالة الماء فى تلك الوحدات.

وأثناء الجزء الثانى من المرحلة الثانية (التنشيط)، يصبح فى إمكان المادة الحفازة امتزاز الأكسجين، أى، تنشيط تفاعلات التكرير والتفاعلات البتروكيميائية.

يمكن إجراء عملية التنشيط المذكورة أثناء التفاعل أى، فى مفاعل التكرير أو فى المفاعل البتروكيميائى، كما يمكن أيضا إجراؤها خارج وقت التفاعل، ذلك أنه فى الممكن مثلا فى حالة إجراء تفاعل التكرير فى درجة حرارة منخفضة، أن لا يتحمل المفاعل الذى تم إختباره لإتمام هذا التفاعل مثل تلك الدرجات العالية من الحرارة (يحدث إجهاد ميكانيكى).

أيضا، إتضح أنه عند تعريض المادة المحفزة للمعالجة وفقا لهذا الإختراع، لا يثبت فاعليته المحسنة بالمقارنة مع طرق الكبرتة التقليدية فحسب (مثلا، بواسطة H_2S)، وإنما أيضا بالمقارنة مع الطريقة الموضحة في براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي- ١٣٠٨٥٠.

وعلى هذا يمكن القول، بشكل عام، إن فاعلية المادة الحفازة تتناسب عكسيا مع حجم المادة الحفازة المستخدمة لإجراء عملية التكرير.

يبد أنه عند إتباع طريقة هذا الإختراع، إتضح أنه يلزم للحصول على نفس خصائص تفاعل التكرير ومميزات الآداء النموذج المطابق، أن تستخدم كمية تقل عن ٥٪ بالحجم تقريبا من المادة المحفزة بالمقارنة مع حجم المادة المحفزة المكبرتة بواسطة H_2S ونسبة تقل عن ٢٪ بالحجم تقريبا بالمقارنة مع حجم المادة المحفزة المكبرتة المستخدمة وفقا للطريقة الموضحة فى براءة الإختراع الأوربية ئى بي- بي ١٣٠٨٥٠.

ويجب الإشارة هنا إلى أنه لإجراء هذا الجزء الثانى من المرحلة الثانية، قد يكون من المفيد إجراء كل منهما فى وجود الهيدروجين وفي وجود شحنة من الهيدروكربون السائل،

ويفضل مثلا، إستخدام جزء على الأقل من الشحنة لكى تتم معالجته فيما بعد على المادة المحفزة المذكورة. ذلك أن الجزء الثانى من المرحلة الثانية يتميز بقدر قليل من خاصية طرد الحرارة، ولهذا فإن هذه الطريقة تجعل من الممكن أن تتم الإستفادة من وجود سائل يمكنه تندية (ترطيب) المادة المحفزة، مما يؤدى إلى تبخير أفضل للسعرات.

علاوة على ما تقدم، تمكن هذه الطريقة من تحسين نوعيات المادة الحفازة.

وأثناء المرحلة الأولى من عملية معالجة المادة الحفازة، يمكن إجراء عملية دمج الكبريتيد المتعدد فى مسامية المادة المحفزة خارج وقت التفاعل وذلك فى وجود مادة مضافة واحدة على الأقل، لها خصائص مختزلة وتكون مختارة من المجموعة المحتوية على ألدهيدات وتحتوى على من ٤ إلى ١٤ (ويفضل من ٥ إلى ١٢) ذرة كربون لكل جزئ، وكيتونات أو كيتونات متعددة تحتوى على من ٣ إلى ١٨ (ويفضل من ٥ إلى ١٢) ذرة كربون لكل جزئ، وإثيرات تحتوى على من ٥ إلى ١٤ (ويفضل من ٦ إلى ١٢) ذرة كربون لكل جزئ، وكحولات وكحولات متعددة تحتوى على من ٥ إلى ١٤ (ويفضل من ٦ إلى ١٢ ذرة كربون لكل جزئ) وأحماض عضوية أو أحماض متعددة تحتوى على من ٣ إلى ١٤ (ويفضل من ٦ إلى ١٢) ذرة كربون لكل جزئ.

ويفضل إستخدام نسبة تتراوح من ٠,٤ إلى ٨، يفضل من ٠,٨ إلى ٤ والأكثر تفضيلا من ٠,٩ إلى ٣٪ بالوزن من المادة الإضافية أو المواد الإضافية المختارة حسب وزن الكبريتيد المتعدد أو الكبريتيدات المتعددة المستخدمة.

على سبيل المثال، يمكن إضافة المادة أو المواد الإضافية مع محلول الكبريتيد المتعدد أو الكبريتيدات المتعددة المستخدمة، إما فى الحالة النقية، أو مذابة فى كمية كافية من المذيب.

ويمكن لهذا المذيب أن يكون من نفس النوع المستخدم لإذابة الكبريتيد المتعدد.

ويمكن إستخدام المادة أو المواد المضافة وفقا لهذا الإختراع فى مذيب آخر مثل، كحولات (ميثانول، أو إيثانول، أو بروبانول، ألخ.) أو سوائل أخرى معدنية أو عضوية لإذابة الألدهيدات، والكيتونات، والإثيرات، والكحولات، والكحولات المتعددة، والأحماض والأحماض المتعددة المستخدمة وفقا لهذا الإختراع. ومن بين المواد المضافة المفضلة على الأخص يستخدم أسيتيل أسيتون acetyl acetone، وكيتون ثنائى diketone، أسيتونيل أسيتون acetonyl acetone وحامض لاكتيك lactic acid وحامض ستريك citric acid.

ويتمثل دور المادة المضافة المستخدمة أثناء الجزء الأول من المرحلة الثانية فى زيادة درجة إختزال أكاسيد الفلزات، وإختزال هذه الأكاسيد بشكل أسرع، مما يساعد على زيادة حركة تبديل الأكسجين بالكبريت كما يساعد أيضا على إنتشار الفلزات فى المادة المحفزة. وبذلك يتسنى تسريع بداية عمليات التكرير وعمليات التحول المائية/ التحول بالهدرجة.

وقد إتضح أنه يمكن تحسين نوعيات الطرق الموصوفة فى براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي- ١٣٠٨٥٠ وئي بي- بي- ١٨١٢٥٤ وفقا لهذا الإختراع بإستخدام كبريتيد متعدد عضوى مخلوط بكميات محسوبة بدقة مع كبريت عنصرى بدلا من إستخدام الكبريتيد المتعدد العضوى منفردا، وهذا يكون بمثابة الهدف لهذا الإختراع والغرض المتوخى منه.

وقد ورد وصف إستخدام الكبريت العنصرى لعملية الكبرتة المسبقة للمواد الحفازة فى براءة الإختراع الأمريكية رقم ٤١٧,٧١٣٦ ولكن كانت النتائج غير مشجعة نسبيا، على الرغم من صحتها.

ومن المثير للدهشة إن إستخدام الكبريت العنصرى منفردا، على الرغم من عدم التشجيع على هذه الطريقة (نظرا للأسرع المفرط للبداية، الإتساخ، إلخ.) قد إدى إلى إنسجام عملية الكبرتة المسبقة خارج وقت التفاعل عند إستخدام الكبريت العنصرى فى خليط مع كبريتيد متعدد عضوى.

وقد تم إستخدام عنصر الكبريت، مثلا، فى صورة كبريت منصهر، أو كبريت سهل التفتيت، أو زهر الكبريت، وفقا لأى من الطرق المناسبة، كتلك الموصوفة مثلا فى براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي- ١٥٣,٢٣٣ وفقا لهذا الإختراع.

مثال ١

تجرى عملية الكبرتة المسبقة للمادة المحفزة للتكرير بإستخدام زيوليت ومادة ترابط من الألومينا. وللمادة المحفزة التركيب التالى بالوزن:

- ١٣٪ زيوليت
- ٥٪ NiO
- ١٨٪ MoO_3
- ٦٤٪ ألومينا

الألومينا عبارة عن بوهيميت- زائف ناتج عن التحليل المائى (بالهدرجة) لألكوكسيد ألومنيوم.

تم تحضير الزيوليت المستخدم وفقا للطريقة الموصوفة فى براءة الإختراع الأوروبية ئي بي- بي-٧٣٣، ١٦٢ من زيوليت Nay الذى له الصيغة $NaALO_2 (SiO_2)_{2.5}$ وله الصفات التالية:

- SiO_2 / AL_2O_3 من نسبة مولارية : ٥
- معيار متبلر/ معدل تبلر : ٢٤,٦٩×١٠-١٠م
- قدرة امتزاز البخار

عند ٢٥مئوية (ضغط/ ضغط مطلق: ٠,١) : ٢٦٪

٥ -سطح نوعى :٨٨٠م٢/ جم.

يتعرض هذا الزيوليت (Nay) لاثنتين من عمليات التبديل فى محاليل كلوريد أمونيوم بحيث تصبح نسبة الصوديوم ٢,٦٪. وعندئذ يدخل الناتج فى فرن بارد ويكلس فى الهواء حتى ٤٠٠مئوية. وعند درجة الحرارة الأخيرة يدخل تيار الماء فى جو عملية التكليس بحيث يقابل بعد التبخير بضغط جزئي مقداره ٥٠,٦٦١ ضغط جوى.

١٠ ومن ثم ترفع درجة الحرارة حتى ٥٦٥مئوية لمدة ساعتين. وعندئذ يتم تبديل الناتج مع محلول كلوريد الأمونيوم ثم بالمعالجة بإستخدام حامض فى الظروف الآتية:

مع محلول كلوريد أمونيوم ثم بالمعالجة بإستخدام حامض فى الظروف الآتية:

حجم من حامض هيدروكلوريك بمقدار ٠,٤ عيارى على وزن صلب ١٠، الوقت ٣ ساعات. تقلل نسبة الصوديوم حتى ٠,٦٪ وتضبط نسبة SiO_2/AL_2O_2 لتكون ٧,٢. عندئذ يعرض الناتج

١٥ لعملية تكليس مفاجئة بالأحماء فى ظروف محيطة ثابتة عند ٧٨٠مئوية لمدة ٣ ساعات.

ومن ثم يجمع مرة ثانية فى محلول حامض مثل حامض هيدروكلوريك ٢ عيارى وتكون النسبة بين حجم السائل ووزن الزيوليت ١٠. يكون المعيار المتبلر ٢٤,٤٨×١٠-١٠م، فيما يكون السطح النوعى ٨٢٥م٢/ جم، وقدرة المعاملة فى الماء (سعة الماء للمعالجة) ١١,٧ وقدرة المعاملة بأيون الصوديوم ١.

٢٠ ويتم عملية الكبرتة المسبقة للمادة الحفازة السابق ذكرها بإتباع الأساليب أو الإختبارات الستة الآتية:

١- الكبرتة المسبقة بإستخدام تي بي أس خالص ونقى (تي بي أس ٣٧ مصنع من ئي ألف الكويتان ويحتوى تقريبا على ٣٧٪ بالوزن من الكبريت، ذكرت الصيغة فى الجزء العام من هذا الأختراع)، علما بأن ١٠٠٪ من الكبريت حصلنا عليه من تي بي أس.

٢٥ ٢- الكبرتة المسبقة بخليط من تي بي أس وزهر الكبريت العنصرى حيث يكون ٢٥٪ من وزن الكبريت من زهر الكبريت العنصرى.

٣- الكبرتة المسبقة بخليط من تي بي أس وزهر الكبريت العنصرى، حيث يكون ٥٠٪ من وزن الكبريت من زهر الكبريت العنصرى.

٤- الكبرتة المسبقة بخليط من تي بي أس وزهر الكبريت العنصرى حيث ٦٥٪ من وزن الكبريت من زهر الكبريت العنصرى.

٥- الكبرتة المسبقة بخليط من تي بي أس وزهر الكبريت العنصرى، حيث ٧٠٪ بالوزن من الكبريت من زهر الكبريت العنصرى.

٦- الكبرتة المشبعة بواسطة زهر الكبريت العنصرى بدون تي بي أس.

إن كمية الكبريت اللازمة لعملية الكبرتة حسب قياس الإتحاد العنصري لأكاسيد النيكل والموليدينوم فى تركيب المادة المحفزة تقابل جوهريا كمية من الكبريت العنصرى ٨,٨٪ من وزن المادة المحفزة.

ونتيجة لإمكانية فقد جزء من الكبريت بطرق مختلفة أثناء التشغيل، تستخدم فى الإختبارات الستة كميات من الكبريت و/أو تي بي أس وهى كميات لازمة من ناحية نظرية لجعل كمية الكبريت المحتواه تمثل ١١٪ بالوزن من المادة المحفزة. وللكبرتة المسبقة للمادة المحفزة بإستخدام تي بي أس ٣٧ (الإختبار الأول)، تستخدم الطريقة الثنائية المرحلة (ذات المرحلتين) فى براءة الإختراع ئي بي- بي- ١٨١٢٥٤:

المرحلة الأولى:

لامتزاز كل الكبريتيد المتعدد، تلزم إستخدام حجم من المفاعل الكاشف (كبريتيد متعدد ومذيب كبريتيد متعدد) يكون مساويا لحجم التشرب لشحنة المادة المحفزة المعالجة.

وبمعرفة إجمالى حجم المسام أو حجم التشرب، يمكن تحديد كمية المذيب اللازم إستخدامها. وفي نطاق هذا الإختبار، يكون لكل ١٠٠ جم من المادة المحفزة، متوسط ذلك الحجم ٤٥ مل (حيث يكون ٦٠٪ تقريبا عبارة عن مذيب و٤٠٪ تقريبا عبارة عن كبريتيد متعدد).

أما المذيب المستخدم فهو كحول أبيض تتراوح نقطة غليانه بين ١٥٠ و٢٥٠مئوية.

وكما سبق توضيحه، تستخدم كمية إضافية بسيطة من الكبريت بالمقارنة مع الكمية المحددة بموجب قياس الإتحاد العنصرى، واللازمة لكبرتة كل الأكاسيد (MoO_3، NiO)؛ تتبعها عملية الإشراب الجافة Dry impregnation للمادة المحفزة والتبخير تحت ضغط ١٠ مم زئبق (١٣,٦٠٠ ضغط جوى) أو تحت تيار من غاز خامل.

المرحلة الثانية:

١- الجزء الأول من المرحلة الثانية

يتم إدخال المادة المحفزة فى المفاعل، حيث توضع تحت ضغط ١ بار فى وجود خليط من هواء بنسبة ٥٪ بالحجم وبخار بنسبة ٩٥٪ بالحجم، يكون تسخينا شديدا حتى ١١٥°مئوية فى البداية.

يمكن الحصول على نفس النتائج تحت ضغط أعلى، مثلا، ٦٠ بار على أن يستمر تسخين المادة المحفزة لمدة ساعة واحدة.

٢- الجزء الثانى من المرحلة الثانية، مثلا، تجرى أثناء التفاعل.

يبقى المفاعل باردا فى جو من الهيدروجين. ويرفع الضغط حتى ٦٠ بار ودرجة الحرارة حتى ١٥٠°مئوية. وتجرى إختبارات التكرير المائى وسيتم فيما بعد إيراد التفاصيل التوضيحية. للكبرتة المسبقة للمادة المحفزة بإستخدام مخاليط من تى. بي. إس. TPS وزهر الكبريبت العنصرى (الإختبارات ٢،٣،٤،٥)، تستخدم طريقة الإختبار الأول بخلط زهر الكبريت مع المادة المحفزة وتشريب الخليط بواسطة TPS ٣٧.

ولإجراء عملية كبرتة مسبقة لمادة محفزة بإستخدام الكبريت العنصرى فقط (الإختبار ٦)، يمكن مثلا، وضع المادة المحفزة فى أنبوب وتغطيته بمسحوق كبريت، بتسخين الأنبوبة حتى ١٢٠°مئوية لمدة ٣٠ دقيقة على الأقل، بحيث يمتز الكبريت المنصهر فى مسام المادة المحفزة.

وبصفة عامة، وبغض النظر عن إستخدام الكبريت منفردا (الإختبار ٦) أو مع كبريتيد متعدد عضوى (الإختبار ٢،٣،٤،٥)، يمكن إضافة الكبريت كجزء من عملية الإعداد بالقرب من مصدر مادة التشريب، أو مباشرة على المادة المحفزة فى الفرن، أو أثناء إشراب المادة المحفزة بواسطة الكبرتيد المتعدد، أو فى سائل التشريب الفعلي، أو محلولا فى الماء.

يوضح الجدول ١ مميزات المواد المحفزة الناتجة بعد إختبارات الكبرتة المسبقة الستة آنفة الذكر.

تشتق نسبة الكربون المئوية الموجودة على المادة المحفزة المعرضة لعملية كبرتة مسبقة من الكبريتيد المتعدد العضوى وأيضا من الكحول الأبيض المستخدم لتشريب الكبريتيد المتعدد.

وتكون النسبة المئوية للكربون الموجود على المادة المحفزة منخفضة فى حالة إستخدام الكبريت العنصرى منفردا (إختبار ٦)، لأن معظم الكربون يشتق من ذرات الكربون الموجود فى الكبريتيد المتعدد. ولعملية التكرير تكفى كمية تتراوح من ٤ إلى ٨٪.

ويشار إلى أن تقبل القيم (٪) للكربون فى الإختبارات ٢،٣،٤ و٥ (مخاليط الكبريتيد المتعدد-الكبريت العنصرى)، وبصفة خاصة قيم الإختبارات ٣،٤ و٥.

ويجب أن تكون النسبة المئوية للكبريت الموجود على المادة المحفزة ٨,٨٪، وهى تقابل الكمية المحددة بموجب قياس الإتحاد العنصرى، وحسب الكمية اللازمة للحصول على مركب نقى. أما القيم المعينة فى الإختبارات الأربعة (٢،٣،٤ و٥)، حيث أستخدمت مخاليط من TPS وكبريت عنصرى، فهى قيم أفضل كثيرا من تلك القيم المعينة بإستخدام TPS منفردا (الإختبار ١) أو كبريت عنصرى منفردا (الإختبار ٦).

وأما القيم المعينة فى الإختبار ٣(٥٠٪ TPS-٥٠٪ كبريت عنصرى) ٤(٣٥٪ TPS-٦٥٪ كبريت عنصرى) و٥(٢٥٪ TPS-٧٥٪ كبريت عنصرى) فهى قيم جيدة.

وإما قيم فاقد الإشتعال عند ٥٥٠مئوية، فقد تم إيرادها للإحاطة والعلم وهى ليست مثار أى تعليق محدد.

وفيما يتعلق بالقيم الموضحة فى الجدول لخاص بوزن كمية الكبريت المحتواه، بعد الإستخلاص بواسطة المذيب، فى تعادل كمية الكبريت المتبقية على المادة المحفزة بعد إجراء عملية التكرير من قبل وحدات تكرير معينة بإستخدام طرق معينة تشتمل على بدء عملية التكرير فى الحالة السائلة فى مرحلة السيولة.

ويؤدى الإدخال المفاجئ للمذيب فى هذا النوع من وحدات التشغيل إلى إزالة كل الكبريت المتشرب على المادة المحفزة أو جزء منه.

ويتضح ذلك من الجدول (١) حيث أنه بإستخدام هذه الطريقة من المعاملة لا يكون هناك فى الواقع أية كمية من الكبريت عند إدخاله بمساعدة الكبريت العنصرى (إختبار ٦)، لذلك يترك ثلث كمية الكبريت عند إدخال الكبريت بإستخدام TPS وتترك كميات مناسبة منه عند إدخال الكبريت بإستخدام مخاليط من TPS وكبريت عنصرى (الإختبارات ٢،٣،٤ و٥) ويفضل لذلك الإختبارات ٣،٤ و٥.

أيضا، أجريت دراسة على السلوك الحرارى تحت الهيدروجين لثلاث دفعات من مواد حفازة عرضت لعملية كبرتة مسبقة وفقا للإختبار ١ (الكبرتة المسبقة بإستخدام TPS فقط)، والإختبار ٤ (الكبرتة المسبقة بإستخدام خليط من TPS وكبريت عنصرى) والإختبار ٦ (الكبرتة المسبقة بإستخدام كبريت عنصرى فقط) تسخن كل دفعة تدريجيا من درجة حرارة البيئة المحيطة حتى ٤٥٠مئوية تقريبا.

وبدراسة السلوك الحرارى، حصلنا على ثلاثة منحنيات لكل دفعة، وهى تمثل:

- التحليل المثقالي الحرارى Thermogravimetric analysis (المنحنى TG)،
- التحليل المثقالي الحرارى، المشتق Derived thermogravimetric analysis (المنحنى DTG)،
- التحليل الحرارى التفاضلي Differential thermal analysis (المنحنى DAT).

ولكل من الدفعات الثلاث، هنالك خاصية طرد الحرارة، وهى بمثابة الدالة أو الدور الوظيفى للدفعات؛ ويمكن مشاهدتها بين ٢٠٠ و٢٥٠مئوية كما أنها تدل على تنشيط المادة المحفزة. وعند هذه المرحلة، يكون هناك فقد للوزن مع فقد الماء المقابل لتحول الأكاسيد إلى الكبريتيدات كإشارة لمرحلة تنشيط المادة المحفزة.

وقد تمت عمليات التنشيط المذكورة فى جو من الهيدروجين وعند ضغط ١٠ بار (لظروف الصناعة، يكون الضغط مثلا ١٠٠ بار تقريبا). وبصفة خاصة، تنبعث الحرارة عند ٢٠٠مئوية فى المنحنى TG عند إستخدام TPS بنسبة ١٠٠٪.

وبكل حال، يمكن الإشارة بصفة خاصة إلى خاصية طرد الحرارة السريعة للغاية الناتجة عن المادة المحفزة المتشربة بالكبريت العنصرى فقط. ويجب المقارنة فى الشكل ٣ (الكبريت منفردا)، بين الذروة الكبيرة نسبيا فى المنحنى (DTA مع الذروات المقابلة فى المنحنيات DTA فى الأشكال رقم ١ (TPS منفردا) ورقم ٢ (خليط TPS- كبريت).

يتضح ذلك بصورة جلية جدا فى المعمل، حيث وجد أثناء معالجة المادة المحفزة أنها يتناثر على شكل قطرات على حواف بوتقة التحليل أى، على هيئة تفاعل عنيف يوضح أهمية إستخدام كمية كافية من خليط من الكبريتيد المتعدد العضوى والكبريت العنصرى (عنصر الكبريت).

وفى الأشكال ١،٢ و٣ تمثل وحدات الأحداثيات الرأسية فى المنحنيات DTG النسبة المئوية بالوزن لكل دقيقة بينما تمثل هذه الوحدات فى المنحنيات DTA الميكروفولت.

ووفقا لهذا الإختراع، يفضل إستخدام خليط من الكبريتيد المتعدد والكبريت العنصرى الذى يحتوى على نسبة تتراوح من ١٠ إلى ٧٥ تقريبا،

والأفضل أن يكون ذلك من ٢٠ إلى ٦٠ تحديدا من ٢٥ إلى ٥٠٪ من وزن الخليط من كبريت يشتق من الكبريتيد المتعدد.

الجدول ١

C النسبة المئوية	الإختبار ١	الإختبار ٢	الإختبار ٣	الإختبار ٤	الإختبار ٥	الإختبار ٦
C٪ بالوزن على المادة المحفزة المعالجة بالكبرتة المسبقة	٤,٢٧	٣,٩١	٣,٢٨	٣,٣	٣,٣٨	< ٠,٠١
S٪ بالوزن على المادة المحفزة المعاملة بالكبرتة المسبقة	٧,٧٢	٨,٣٩	٨,٨٢	٨,٩	٨,٦	٨,٢٢
فقد الإشتعال ٪ بالوزن عند ٥٠٠٠م	١٥,٢	١٦,٦	١٦	١٦,٢	١٦,٧	١٢,٤
S٪ بالوزن بعد إستخلاص المذيب	٣	٤,١٢	٥,٢٨	٥,٩٢	٤,٨٢	٠,٤٥

ظروف الإختبار: تركيب الخليط المستخدم لعملية الكبرتة المسبقة

الإختبار ١: كبريت من تي بي أس: ١٠٠٪

الإختبار ٢: كبريت من تي بي أس: ٧٥٪

كبريت عنصرى: ٢٥٪

الإختبار ٣: كبريت من تي بي أس: ٥٠٪

كبريت عنصرى: ٥٠٪

الإختبار ٤: كبريت من تي بي أس: ٣٥٪

كبريت عنصرى: ٦٥٪

الإختبار ٥: كبريت من تي بي أس: ٢٥٪

كبريت عنصرى: ٧٥٪

الإختبار ٦: كبريت عنصرى: ١٠٠٪

مثال ٢

تم إختبار كل دفعة من دفعات المادة المتحفزة الست المستخدمة فى الإختبارات ١ إلى ٦ من الجدول فى تفاعل التكسير المائى التكسير بالهدرجة Hydrocracking.

ظروف إختبار عملية التكسير بالهدرجة/ التكسير المائي

تستخدم المادة المحفزة التى سبق شرح طريقة تحضيها فى ظروف خاصة بعملية التكسير المائية بالهدرجة وتتصف بما يلى:

النقطة الأولية للشحنة: ٣١٨

النقطة ١٠٪: ٣٧٨

النقطة ٥٠٪: ٤٣١

النقطة ٩٠٪: ٤٦٧

النقطة النهائية: ٤٩٤

الكثافة d^{20}_4: ٠,٨٥٤

ن(جزء فى المليون) N(ppm): ٩٨٠

٪S: ١,٩٢

وتشتمل وحدة الإختبار المحفز (المادة المحفزة) على مفاعل هو عبارة عن حوض ثابت مثبت على تيار صاعد يدخل فيه ٦٠ مل من المادة المحفزة ويكون الضغط ١٢٠ بار، يعاد تشغيل دوره ١٠٠٠ لتر لكل لتر من الشحنة وتكون السرعة الحجمية الساعية ١.

وتقارن المواد الحفازة بتحول بنسب تقترب من ٧٨,١٪ عند درجة ٣٦٠°مئوية.

ويعرف التحول بكونه جزءا من الصيغة تقل درجة غليانه عن ٣٨٠°مئوية.

فيما تعرف الإختيارية (إمكانية الإختيار) بكونها جزء من الصيغة تتراوح درجات غليانها بين ١٥٠ و٣٨٠°مئوية عند التحول.

يوضح الجدول (٢) النتائج- ويشتمل عليها

الجدول (٢)

رقم الإختبار الذى ينتج منه المادة المحفزة	الإختيارية
١	٧٧,٦
٢	٧٩,٣
٣	٨٠,٧
٤	٨٠,٨
٥	٨٠,٢
٦	٦٢,٢

وبمعاودة وتكرار كل الأمثلة السابقة بإستخدام دايترت دوديسيل كبريتيد متعدد، فإننا نحصل بصفة أساسية على نفس النتائج التى يتم الحصول عليها عند إستخدام دايترت نونيل كبريتيد متعدد.

عناصر الحماية

١- طريقة لمعالجة مادة محفزة جديدة أو معاد تنشيطها regenerated تحتوى على مادة حاملة هي عبارة عن الأقل على إحدى الأكاسيد الفلزية أو غير الفلزية وعلى فلز واحد نشط على الأقل، ويتم إجراؤها فى غياب الهيدروجين وتشتمل على معالجة المادة المحفزة بإستخدام عامل كبرتة sulphurizing agent واحد على الأقل في صورة محلول فى مذيب، يكون لعامل الكبرتة sulphurizing agent المذكور الصيغة المثالية:

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

حيث تدل n على عدد صحيح من ٣ إلى ٢٠ ويكون الجذران R (Radicals) و'R متماثلين (متآلفين) أو مختلفين (متنافرين)، فى الحالتين كلتيهما تمثلان جذرا عضويا ogranic radical يحتوى على ما يتراوح من ١ إلى ١٥٠ ذرة كربون لكل جزئ. وتكون هذه الجذور Radicals مختارة ومنتقاة من المجموعة المشتملة على جذور الكيل alkyl radicals المشبعة أو غير المشبعة، ذات السلسلة المستقيمة أو المتفرعة، أوجذور الكيلalkyl من نوع نفثين naphthene، أو جذور آريل aryl radicals، جذور الكيل آريل alkylaryl radicals، جذور أريل الكيل arylalkyl radicals، بينما يمكن أن تدل 'R أيضا على ذرة هيدروجين، حيث تتميز هذه الطريقة بإضافة كبريت عنصرى إلى عامل الكبرتة المذكور sulphurizing agent.

٢- طريقة وفقا لعنصر الحماية (١) لمعالجة مادة محفزة جديدة أو معاد تنشيطها regenerated ويحتوى على مادة حاملة هى عبارة عن أكسيد فلزى أو غير فلزى واحد على الأقل وفلز نشط واحد على الأقل، وتجرى فيما بعد فى وجود هيدروجين، للكبرتة suphurization الجزئية أو الكلية، أى، بكميات محددة بموجب قياس أو عدم قياس الإتحاد العنصرى stoichiometric or non-stoichiometric من الفلز أو الفلزات النشطة الداخلة فى تركيب المادة المحفزة catalyst.

وتتميز هذه الطريقة بمعالجة المادة المحفزة catalyst الجديدة أو المعاد تنشيطها regenerated فى غير وقت التفاعل بمساعدة خليط واحد على الأقل من كبريت عنصرى وعامل كبرته sulphurizing agent يتم إدخاله عند درجة حرارة تتراوح بين صفر و٥٠٠م وبالكميات المطلوبة فى مسامية porosity المادة المحفزة، ولعامل الكبرتة sulphurizing agent المذكور الصيغة العامة:

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

٣- طريقة وفقا لأى من عنصرى الحماية ١أو٢ للكبرتة Sulphurization الجزئية أو الكلية لفلز نشط أو على الأقل لأحد الفلزات النشطة المستخدمة فى تركيب المادة المحفزة المحتوية على: (أ) مادة حاملة هى عبارة عن أكسيد فلزى أو غير فلزى واحد على الأقل (ب) فلز نشط واحد على الأقل. وتتميز عملية الكبرتة sulphurization process بأن المرحلة الأولى التى يتم إجراؤها في غير وقت التفاعل وفى غياب الهيدروجين، تشهد معالجة المادة المحفزة بإستخدام خليط واحد على الأقل من كبريت عنصرى وعلى الأقل أحد عوامل الكبرتة sulphurizing agent بحيث يتم دمج عامل الكبرتة sulphurizing agent بشكل جزئى أو كلى فى مسامية porosity المادة المحفزة، ويكون عامل الكبرتة عبارة عن كبريتيد متعدد polysulphied له الصيغة العامة:

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

حيث n تدل على عدد صحيح من ٣ إلى ٢٠ وتدل R على ذرة هيدروجين أو جذر آخر مثل الجذر R أو مختلف عنه، ولأجل ذلك يدل الجذران فى كل حالة على جذر عضوى يحتوى على ما يتراوح بين ١ إلى ١٥٠ ذرة كربون لكل جزئ، ويتم إختيار هذه الجذور من المجموعة المشتملة على جذور الكيل alkyl radicals، أى، جذور مشبعة أو غير مشبعة، ذات سلسلة مستقيمة أو متفرعة أو من النفثين naphethene، جذور الآريل aryl radicals، وجذور آريل الكيلaryl alkyl radicls، ويستخدم عامل الكبرتة sulphurizing agent، المذكورة فى صورة محلول فى مذيب. ولذلك فإنه فى المرحلة الثانية. التى يتم إجراؤها أثناء التفاعل، والمشتملة على مرحلة تنشيط المادة المحفزة التى يتم إجراؤها فى وجود الهيدروجين، تتم معالجة المادة المحفزة الناتجة عن المرحلة الأولى بإستخدام الهيدروجين لتثبيت كمية الكبريت المطلوبة على الفلز أو الفلزات الداخلة فى تركيب المادة المحفزة المذكورة.

٤- طريقة وفقا لعنصر الحماية ٣، وبموجبها تجرى المرحلة الثانية لتنشيط المادة المحفزة أثناء التفاعل بإستخدام الهيدروجين، حيث يضاف ٠,١ إلى ما نسبته ١٪ تقريبا بالحجم من الماء.

٥- طريقة لمعالجة المادة المحفزة الجديدة أو المعاد تنشيطها regenerated حيث تتم المعالجة على مرحلتين، وتحتوى المادة المحفزة على ما يلى: (أ) مادة حاملة تقوم على أساس أكسيد فلزى أو غير فلزى واحد على الأقل و(ب) فلز نشط واحد على الأقل، فيما تتم معالجة المادة المحفزة فى المرحلة الأولى التى يتم إجراؤها خارج وقت التفاعل عند درجة حرارة تتراوح بين صفر و٥٠٠م تقريبا وفى غياب الهيدروجين وبإستخدام عامل كبرتة sulphurizing agent واحد على

الأقل، وذلك لدمج عامل الكبرتة sulphurizing agent المذكور بشكل جزئى أو كلى فى مسامية porosits المادة المحفزة. أما عامل الكبرتة sulphurizing agent المذكور، فهو عبارة عن كبرتيد متعدد polysulphide له الصيغة العامة التالية:

$$R\text{-}S(n)\text{-}R'$$

حيث تدل n على عدد صحيح من ٣ إلى ٢٠ وتدل 'R على ذرة هيدروجين أو على جذر آخر مماثل أو مختلف عن R ويدل هذان الجذران في كل حالة على جذر عضوىorganic radical يحتوى على ما يتراوح بين ١ إلى ١٥٠ ذرة كربون لكل جزئ.

ويتم إختيار هذه الجذور من المجموعة المحتوية على جذور الكيل، أى جذور مشبعة أو غير مشبعة تحتوى على سلاسل مستقيمة أو متفرعة من نوع نفثين naphethene، جذور آريل aryl radicals، جذور الكيل آريل alky aryl radicls، وجذور آريل الكيل aryl alkyl radicls، علما بأن عامل الكبرتة sulphurizing agent، المذكور يستخدم فى صورة محلول فى المذيب، تجفف المادة المحفزة إختياريا، وفى المرحلة الثانية تتم معالجة المادة المحفوة الناتجة من المرحلة الأولى بطريقة تتميز بما يلى:

(أ) تتم معالجة المادة المحفزة (الجزء الأول من المرحلة الثانية) فى غياب الهيدروجين وفى وجود غاز خاملinert gas أو غير خامل non-inert gas، ولمدة لاتقل عن ٥ دقائق تقريبا أثناء أو خارج وقت التفاعل وعن درجة حرارة تتراوح بين ٦٥ و٢٧٥م وتحت ضغط يتراوح بين ٠,٥ و٧٠ بار تقريبا، تجفف هذه المادة المحفزة إختياريا فى هذه المرحلة.

(ب) تتم معالجة المادة المحفزة المذكورة (الجزء الثانى من المرحلة الثانية)، لمدة دقيقة واحدة على الأقل فى درجة حرارة لا تقل عن ٢٧٥م وفى وجود أو فى غياب الشحنة المراد معالجتها. وتتميز هذه الطريقة بإضافة الكبريت العنصرى إلى عامل الكبرتة sulphurizing agent المذكور.

٦- طريقة وفقا لعنصر الحماية (٥)، حيث يتم الجزء الأول من المرحلة الثانية فى وجود غاز خامل inert gas فيما تتراوح درجة الحرارة بين ٧٥ و٢٧٥م.

٧- طريقة وفقا لعنصر الحماية ٥، حيث يتم الجزء الأول من المرحلة الثانية فى وجود الهواء لفترة تتراوح بين ٥ دقائق و١٠ ساعات وعند درجة حرارة تقل عن ٢٠٠م.

٨- طريقة وفقا لعنصر الحماية ٥ حيث يكون هذا الغاز المذكور جزئيا على الأقل عبارة عن بخار مسخن حتى درجة حرارة تزيد عن ١١٠م.

٩- طريقة وفقا لعنصر الحماية ٧، حيث يكون الغاز عبارة عن هواء رطب.

١٠- طريقة وفقا لأى من عناصر الحماية ١ إلى ٩، حيث يكون عامل الكبرتة sulphurizing agent عبارة عن دايترت دوديسيل كبريتيد متعددditert dodecyl polysulphide أو دايترت نونيل كبريتيد متعددditert nonyl polysulphide.

١١- طريقة وفقا لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ١٠ وتستخدم أما لمعالجة مادة محفزة جديدة، قبل إستخدامها، أو لمعالجة مادة محفزة، قبل إستخدامها، حيث يعاد تنشيط regeneration تلك المادة المحفزة خارج وقت التفاعل (أو خارج عملية التفاعل).

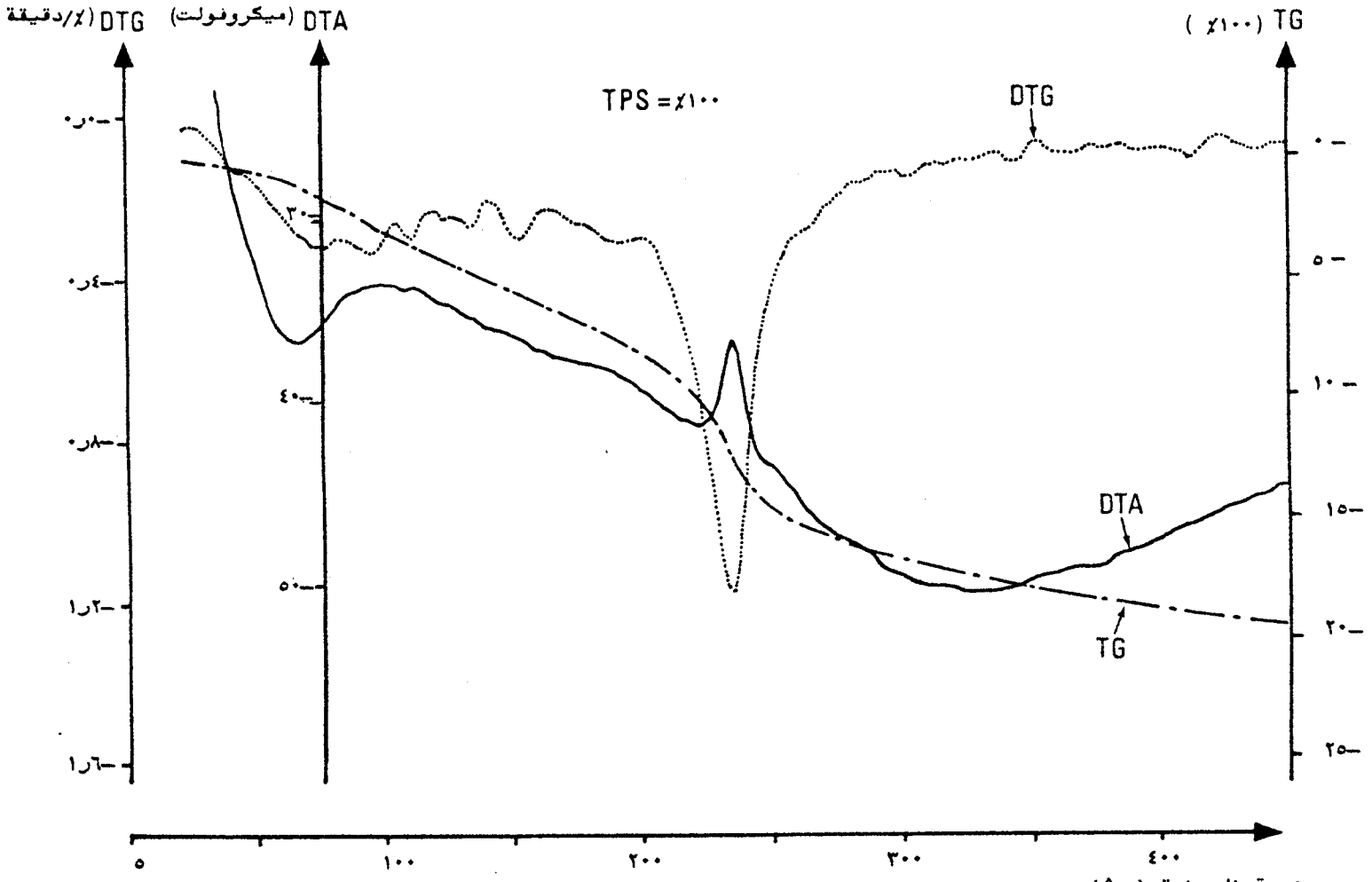
١٢- طريقة وفقا لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ١١، حيث فى الصيغة R-S(n)-R'، تدل n على عدد صحيح بين ٤ و٨ وتحتوى R' وR فى كل حالة على من ٥ إلى ٤٠ ذرة كربون لكل جزئ.

١٣- طريقة وفقا لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ١٢، وتتميز بإجراء المرحة الأولى فى وجود ما نسبته ٠,٤ إلى ٨٪ من وزن الكبريتيد المتعدد polysulphide، من مادة إضافية واحدة على الأقل مختارة من المجموعة المشتملة على ألدهيدات aldehydes محتوية على ما يتراوح من ٤ إلى ١٤ ذرة كربون لكل جزئ وكيتونات ketones أو كيتونات متعددة polyketones تحتوى على ٣ إلى ١٨ ذرة كربون لكل جزئ وإثيرات ethers تحتوى على ٥ إلى ١٤ ذرة كربون لكل جزئ وكحولات alcohols أو كحولات متعددة polyalcohols تحتوى على من ٥ إلى ١٤ ذرة كربون لكل جزئ وأحماض متعددة عضوية organic polyacids أو أحماض تحتوى على ٣ إلى ١٤ ذرة كربون لكل جزئ.

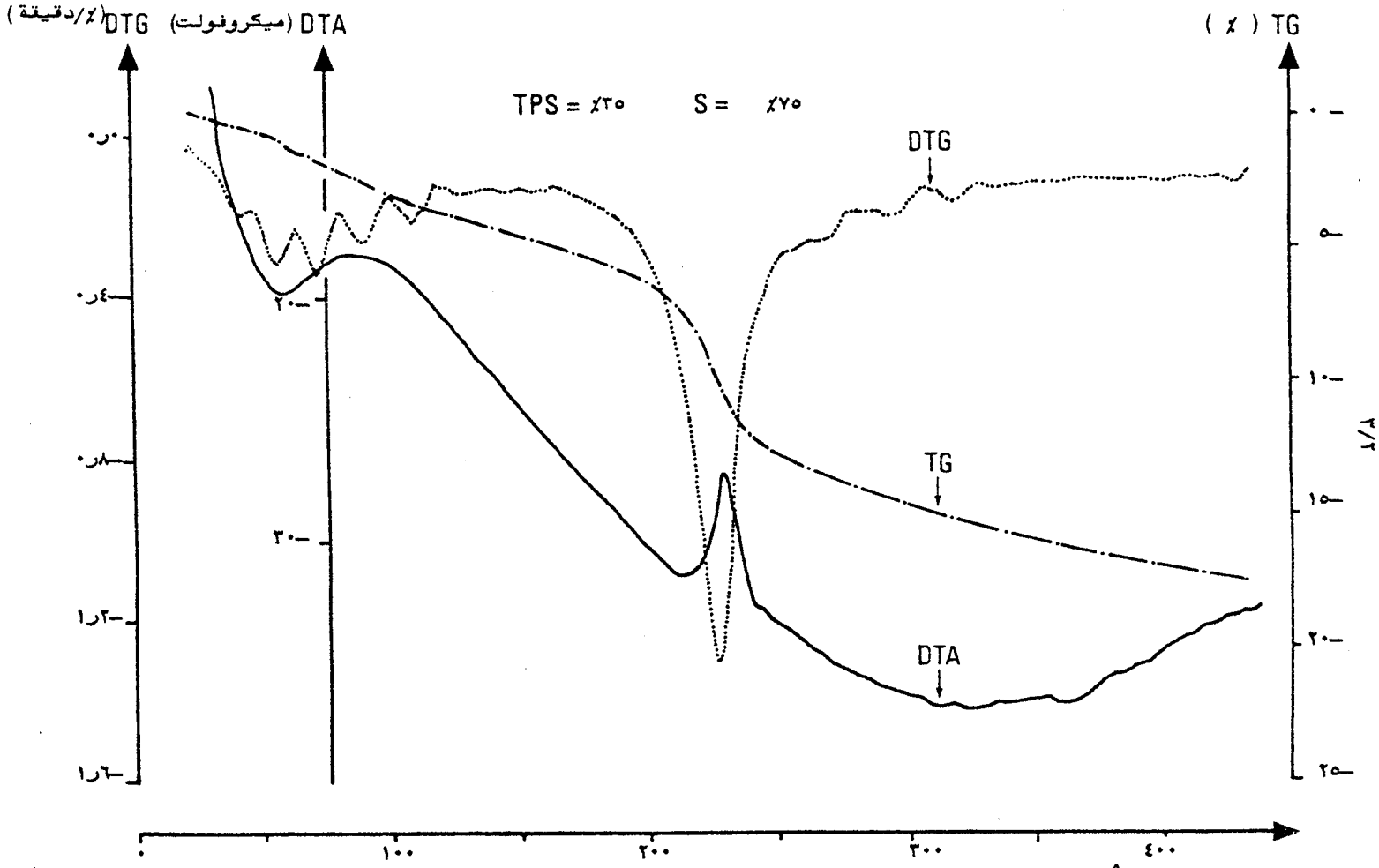
١٤- طريقة وفقا لأى من عناصر الحماية ١ إلى ١٣، حيث تتراوح نسبة وزن الكبريت المشتقة من الكبريتيد المتعدد polysulphide من ١٠ إلى ٧٥٪، كنسبة من وزن خليط الكبرتيد المتعدد polysulphide- الكبريت العنصرى.

١٥- طريقة وفقا لعنصر الحماية ١٤، حيث يكون هذا المحتوى بين ٢٠ و٦٠٪.

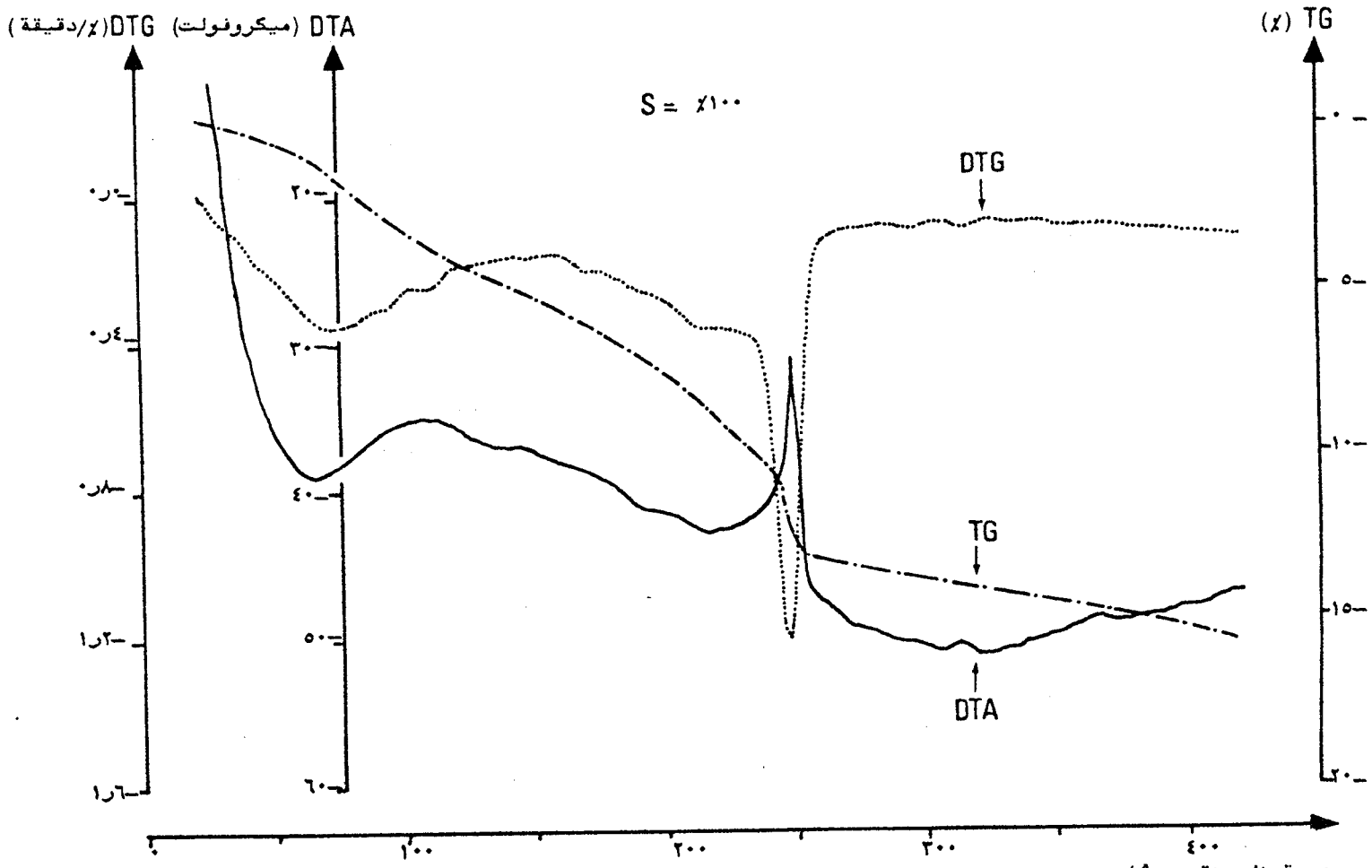
١٦- طريقة وفقا لعنصر الحماية ١٥، حيث يكون هذا المحتوى بين ٢٥ و٥٠٪.


DTG (٪/دقيقة)
DTA (ميكروفولت)
TG (٪١٠٠)
TPS =٪١٠٠
DTG
DTA
TG
٠ر٠
٠ر٤
٠ر٨
١ر٢
١ر٦
٣٠
٤٠
٥٠
٠
٥
١٠
١٥
٢٠
٢٥
٥
١٠٠
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
درجة الحرارة (م°)

شـــكل (١)


DTG (٪/دقيقة)
DTA (ميكروفولت)
TG (٪)
TPS = ٪٣٥
S = ٪٧٥
DTG
TG
DTA
٠ر٠
٠ر٤
٠ر٨
١ر٢
١ر٦
٢٠
٣٠
٠
٥
١٠
١٥
٢٠
٢٥
٪/د
٠
١٠٠
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
درجة الحرارة (م°)

شكل (٢)


DTG (٪/دقيقة)
DTA (ميكروفولت)
TG (٪)
S = ٪١٠٠
DTG
TG
DTA
٠ر٠
٠ر٤
٠ر٨
١ر٢
١ر٦
٢٠
٣٠
٤٠
٥٠
٦٠
٠
٥
١٠
١٥
٢٠
٠
١٠٠
٢٠٠
٣٠٠
٤٠٠
درجة الحراة و م°)

شـــكل (٣)

٣/٣