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

[11] رقم البراءة: ٣٢٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٦/٠٤/٠٧هـ
الموافـــق: ٢٠٠٥/٠٥/١٥م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: جـون فـي . هـيس ، بيرنـارد اف مولاسكي

[73] مالك البراءة: شيفرون ريسيرتش اند تكنولوجي كمبني
عنوانه: سان فرانسيسكو ، كاليفورنيا ٩٤١٢٠-٧١٤١، الولايات المتحدة الامريكية

[74] الوكيل: سعود محمد الشواف

[21] رقم الطلب: ٩٤١٤٠٦١٤

[22] تاريخ الإيداع : ١٤١٤/١٠/١٥هـ
الموافق : ١٩٩٤/٠٣/٢٧م

[51] التصنيف الدولي[7] :
Int. Cl.[7]: CL0G 32 / 04

[56] المراجع:

براءة أمريكية	٣٩٥٣٤٣٠	١٩٧٠/٠٩/٢٧م
براءة أمريكية	٤٤٤٧٣١٦	١٩٨٤/٠٥/٠٨م
براءة أمريكية	٤٦٩٢٢٣٤	١٩٨٧/٠٩/٠٨م
براءة أمريكية	٤٩١٧٩٦٩	١٩٩١/٠٤/١٧م
براءة أمريكية	٥٠١٥٣٥٨	١٩٩١/٠٥/١٤م

اسم الفاحص : محمد بن علي المحزري

[54] اسم الاختراع: معالجة فـولاذ مؤكـسد oxidized steels في عمليات تشذيب reforming متدنية نسبة الكبريت

[57] الملخـص: يتعلـق الاختـراع بطريقـة لتـشذيب الهيـدروكربونات hydrocarbons reforming تشمل طلاء أجزاء coating portions من نظام تفاعل reactor system بمـادة أكثـر مقاومـة للكربنة carburization ومفاعلة المادة مع أكاسيد فلزية metal oxides موجودة في نظام التفاعـل قبل عملية الطلاء وتثبيت أو إزالة جزء على الأقل من الأكسيد oxide في الأكاسيد الفلزية وتـشذيب الـ hydrocarbons في نظام التفاعل في ظـل ظروف متدنية نسبة الكبريت .

٢٨ عناصر حماية ، ٣٠ شكل

معالجة فولاذ مؤكسد oxidized steels في عمليات تشذيب reforming متدنية نسبة الكبريت

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:

يتعلق الاختراع الراهن بتقنيات محسنة لتشذيب المحفز catalytic reforming، لا سيما التشذيب المحفز في ظل ظروف متدنية نسبة الكبريت low-sulfur. ويتعلق الاختراع، على وجه التحديد، باكتشاف المشاكل الحادة المتعلقة، بصفة خاصة، بعمليات التشذيب متدنية نسبة الكبريت وطرق التحكم بها.

والتشذيب المحفز معروف على نحو جيد في صناعة النفط ويتضمن معالجة أجزاء النفثا naphtha fractions لتحسين درجة الأكتان octane بإنتاج المركبات العطرية aromatics: وتشمل تفاعلات الهيدروكربونات hydrocarbons الأكثر أهمية والتي تحدث أثناء عملية التشذيب تحويل مركبات الهكسان الحلقية cyclohexanes إلى مركبات عطرية بنزع الهيدروجين dehydrogenation منها وتكوين مركبات عطرية من مركبات ألكيل بنتان الحلقية alkylcyclopentane بالتشاكل بنزع الهيدروجين dehydroisomeration منها وتكوين مركبات عطرية من المركبات الهيدروكربونية غير الحلقية acyclic hydrocarbons بنزع الهيدروجين منها وبتكون الحلقات dehydrocyclization. كما ويحدث عدد آخر من التفاعلات بما في ذلك نزع الألكيل dealkylation من مركبات الألكيل بنزين alkylbenzenes وتكوين متشاكلات من البارافينات paraffins وتفاعلات التكسير بالهيدرجين hydrocracking التي تنتج هيدروكربونات غازية خفيفة light gaseous hydrocarbons مثل الميثان methane والإيثان ethane والبروبان propane والبوتان butane. ومن المهم الإقلال من تفاعلات التكسير بالهيدروجين hydrocracking قدر الإمكان أثناء التشذيب لأنها تخفض من النواتج التي تقارب درجات غليانها درجة غليان البنزين كما وتقلل من كمية الهيدروجين الناتجة.

ولوجود طلب على البنزين عالي الأكتان high octan gasoline فقد كرست أبحاث ضخمة

لتطوير حفازات تشذيب وعمليات تشذيب محفزة محسنة. وحتى تنجح عمليات التشذيب ينبغي أن يكون للحفازات انتقائية جيدة أي ينبغي أن تكون الحفازات فعالة في إنتاج نسبة عالية من المنتجات السائلة التي لها درجة غليان ضمن مدى غليان البنزين والمحتوية على تركيزات مرتفعة من الهيدروكربونات العطرية التي لها درجة أكتان octane مرتفعة. وبالمثل، ينبغي أن يكون هناك إنتاج متدن من الهيدروكربونات الغازية الخفيفة. وينبغي أن يكون للحفازات فعالية جيدة في خفض درجات الحرارة العالية جداً واللازمة لإنتاج منتجات بنوعية معينة إلى أدنى حد ممكن. كذلك فمن الضروري أن يكون للحفازات إما استقرار جيد حتى يمكن الاحتفاظ بخاصيتي الفعالية والانتقائية على امتداد فترات طويلة من التشغيل أو أن تكون قابلة للتجديد بدرجة تكفي لتكرار ذلك دون الإضرار بالأداء.

والتشذيب المحفز هو أيضاً عملية مهمة للصناعة الكيماوية إذ أن هناك طلب ملح متزايد على الهيدروكربونات العطرية لاستخدمها في صناعة المنتجات الكيميائية المختلفة مثل الألياف الصناعية synthetic fibers ومبيدات الحشرات insecticides والمواد اللاصقة adhesives والمنظفات detergents وأنواع البلاستيك plastics والمطاط الصناعي synthetic rubber والمنتجات الصيدلانية pharmaceutical والبنزين مرتفع درجة الأوكتان high octane gasoline والعطور perfumes وزيوت التجفيف drying oils وراتنجات التبادل الأيوني ion-exchange resins الأخرى المتنوعة المعروفة على نحو جيد لأولئك المتمرسين في التقنية الصناعية.

وقد برز في الوقت الراهن تقدم تقني مهم في التشذيب المحفز يتضمن استخدام حفازات زيوليتية zeolite واسعة المسام. وتتميز هذه الحفازات كذلك بوجود فلز قلوي alkali metal أو فلز أرضي قلوي alkali earth metal وتشحن بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة Group VIII metals. وقد وجد أن هذا النوع من الحفاز يوفر على نحو مفيد انتقائية أعلى وعمراً حفزياً أطول من تلك الحفازات المستخدمة مسبقاً.

وباكتشاف حفازات انتقائية ذات أعمار دورة مقبولة فقد بدأ الإنتاج التجاري الناجح لها أمراً محتوماً. غير أنه اكتشف لاحقاً، لسوء الحظ، أن هذه الحفازات الزيوليتية عالية الانتقائية

واسعة المسام و المحتوية على فلز من المجموعة الثامنة عرضة للتسمم بالكبريت بصورة غريبة. انظر براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٤٥٦,٥٢٧.

وعموماً يكون الكبريت في خامات النفط وفي الخامات التركيبية في صورة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide وكبريتيدات عضوية organic sulfides وميركبتانات mercaptans والمعروفة أيضاً بالثيولات thiols ومركبات عطرية حلقية مثل ثيوفين thiophene وبنزوثيوفين benzothiophene والمركبات الأخرى المتعلقة بها.

وتقليدياً فإن خامات التغذية المشتملة على مقادير كبيرة من الكبريت، على سبيل المثال، تلك التي تزيد على ١٠ أجزاء في المليون كبريت، قد عولجت بالهيدروجين بحفازات تقليدية تحت ظروف تقليدية، مما يغير من صورة معظم الكبريت في التغذية إلى كبريتيد هيدروجين hydrogen sulfide. ومن ثم يزال كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide بالتقطير أو التجريد stripping أو التقنيات الأخرى المتعلقة بها.

وإحدى الطرق التقليدية لإزالة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide المتبقى وكبريت الميركبتان mercaptan sulfur هي استخدام مواد ممتزة للكبريت. انظر على سبيل المثال، براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٤,٢٠٤,٩٩٧ و ٤,١٦٣,٧٠٦ واللتين تدمجان في هذا البيان لتكونا مرجعاً. وتركيز الكبريت في هذه الصورة يمكن خفضه بقدر كبير إلى أقل من جزء واحد في المليون باستخدام الظروف والمواد الممتصة المناسبة غير أنه وجد أن من الصعب إزالة الكبريت إلى أقل من ٠,١ جزء في المليون أو إزالة كبريت الثيوفين thiophene sulfur المتبقى، انظر مثلاً براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,١٧٩,٣٦١ والتي يدمج وصفها في هذا البيان ليكون مرجعاً وبصفة خاصة المثال (١) من تلك البراءة. ويقتضي الأمر وجود سرعات حيزية متدنية جداً low space velocities لإزالة كبريت الثيوفين thiophene sulfur وبالتالي وجود أوعية تفاعل كبيرة مملوءة بالمادة الماصة. وعلى الرغم من هذه الاحتياطات المسبقة لا زال بالإمكان العثور على بقايا آثار كبريت الثيوفين thiophene sulfur.

وبناء عليه فقد تم تطوير طرق محسنة لإزالة الكبريت المتبقي. وبصفة خاصة، كبريت الثيوفين thiophene sulfur، من خام تغذية النفثا naphtha المعالج بالهيدروجين. انظر، على سبيل المثال، براءتي الاختراع الأمريكيتين ٤,٧٤١,٨١٩ و ٤,٩٢٥,٥٤٩ واللتان يدمج

بيانهما ههنا ليكونا مرجعين. وتتضمن هذه الطرق البديلة ملامسة خام تغذية النفثا naphtha مع هيدروجين جزيئي في ظل ظروف تشذيب في وجود حفاز تشذيب أقل حساسية للكبريت وبالتالي تحويل مركبات الكبريت المتبقية في صورة آثار طفيفة إلى كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide وتكوين صبيب effluent أول. ويلامس الصبيب الثاني مع حفاز تشذيب عالية الانتقائية في ظل ظروف تشذيب صارمة. وعليه فعند استخدام حفازات عالية الحساسية للكبريت، فإن المتمرسين في التقنية الصناعية يذهبون إلى أبعد الحدود في محاولتهم إزالة الكبريت من خام التغذية الهيدروكربوني. وبهذه الطريقة يمتد عمر الحفاز فترات طويلة من الزمن وبينما كانت الأنظمة متدنية الكبريت التي تستخدم حفازات زيوليت zeolite واسع المسام عالية الانتقائية فعالة في البداية، إلا أنه اكتشف أنه قد يكون من الضروري إغلاق نظام المفاعل بعد بضعة أسابيع فقط. وقد تكرر انسداد نظام مفاعل إحدى المحطات التجريبية بعد فترات تشغيل قصيرة فقط. وقد وجد أن هذه الانسدادات مرتبطة بتراكم الفحم coking. وبالرغم من أن تراكم الفحم بين دقائق الحفاز مشكلة شائعة في عمليات التصنيع الهيدروكربوني، إلا أن معدل تكون الانسداد بتراكم الفحم على سطح دقائق الحفاز في هذا النظام بالتحديد قد فاق كل التوقعات.

الوصف العام للاختراع:

وعليه فإن من أهداف الاختراع توفير طريقة لتشذيب الهيدروكربونات في ظل ظروف منخفضة نسبة الكبريت تتفادى المصاعب التي تقدم ذكرها والمرتبطة بالعمليات منخفضة نسبة الكبريت وتستخدم حفازات تشذيب عالية الحساسية.

وبعد تحليل وتقص مفصلين لظاهرة انسداد أنظمة المفاعلات متدنية نسبة الكبريت نتيجة تراكم الفحم، وجد، على نحو يبعث على الدهشة، أنها احتوت على دقائق وقطرات لفلز، حيث يتراوح حجم القطرات ضمن بضعة ميكرونات. وقد أدت هذه الظاهرة إلى الاعتقاد المروع أن هناك مشاكل خطيرة جداً لم تؤخذ في الحسبان في تقنيات التشذيب التقليدية حيث كانت مستويات الكبريت في العملية أعلى على نحو واضح. وعلى وجه التحديد، فقد اكتشف أن هنـــاك مشاكـــل هددت التشغيل الفعال والاقتصـــادي للأنظمة والتمـــاسك الفيزيائي

physical integrity للمعدات بالمثل. واكتشف أيضاً أن هذه المشاكل برزت نظراً للظروف منخفضة نسبة الكبريت وإلى حد ما نظراً للمستويات المتدنية من الماء.

ولأربعين سنة خلت كانت أنظمة مفاعلات التشذيب المحفزة مصنوعة من فولاذ طري عادي (يحتوي على سبيل المثال على ٢,٢٥٪ كروم Cr و ١٪ موليبدنوم Mo). وبمرور الوقت، تبين بالخبرة أنه يمكن تشغيل الأنظمة بنجاح لعشرين سنة بدون فقد ملحوظ في المتانة الفيزيائية. بيد أن اكتشاف دقائق قطرات فلز في الانسدادات الناجمة عن تراكم الفحم قاد في النهاية إلى تقصي الخواص الفيزيائية لنظام المفاعل. وعلى نحو يبعث على الدهشة حقاً، اكتشفت حالات تدل على أعراض انحلال فيزيائي خطيراً جداً في نظام المفاعل بأكمله بما في ذلك أنابيب الفرن وشبكة الأنابيب وجدران المفاعل والأوساط الأخرى مثل الحفازات التي تحتوي على حديد والشبكات الفلزية في المفاعلات. وفي النهاية اكتشف أن هذه المشكلة مرتبطة بالكربنة carburization المفرطة للفولاذ التي تؤدي إلى هشاشة الفولاذ بسبب حقن كربون العملية في المعدن. وعليه يمكن تصور مدى الانهيار الفيزيائي المفجع المحتمل لنظام المفاعل.

وبتقنيات التشذيب التقليدية لم تكن الكربنة carburization مشكلة أو ذات أهمية ولم يكن متوقعاً أن تتواجد في الأنظمة المعاصرة متدنية الكبريت ومتدنية الماء. وافترض أنه يمكن استخدام معدات عملية تقليدية. بيد أن من الواضح أن الكبريت الموجود في الأنظمة التقليدية يثبط الكربنة carburization بصورة فعالة. وفي العمليات التقليدية يتداخل كبريت العملية مع تفاعل الكربنة carburization بطريقة ما. لكن في الأنظمة متدنية الكبريت فإن هذه الحماية المتأصلة لم تعد قائمة.

وبالطبع فإن المشاكل المرتبطة بالكربنة carburization تبدأ فقط بكربنة carburization النظام الفيزيائي. وتؤدي كربنة carburization الجدران الفولاذية إلى "تفري الفلز metal dusting" أي انطلاق دقائق وقطرات من الفلز فعالة في الحفز نظراً لتآكل الفلز.

وتوفر دقائق الفلز الفعالة مواقع إضافية لتكوين الفحم في النظام. وبينما يعد تثبيط الحفاز الناشيء عن تراكم الفحم مشكلة ينبغي مواجهتها بصفة عامة في التشذيب فإن هذا المصدر الهام لتكون الفحم يؤدي إلى مشكلة جديدة من الانسدادات مما يفاقم المشكلة القائمة

إلى حد كبير. وفي الواقع، فقد وجد أن دقائق الفلز الفعالة المتحركة وجسيمات الفحم يفاقمان من مشكلة تراكم الفحم عبر النظام عموماً. وفي الحقيقة فإن دقائق الفلز الفعالة قد حفزت تكون الفحم عليها وعلى كل من النظام تتراكم فيه الجسيمات مما يؤدي إلى انسدادات ومناطق ساخنة تنشأ عن تفاعلات نزع الميثان demethanation الطاردة للحرارة. بالإضافة فإن أنظمة المفاعلات الحديثة غالباً ما تسخن لإزالة الإجهاد. وقد ينتج عن هذه الإجراءات، على سبيل المثال، مثل التسخين في الهواء عند درجة حرارة ٨٩٨,٩ درجة مئوية على الأقل لفترة تتراوح من ساعة واحدة إلى ساعتين تراكماً للأكسيد بسمك ٥٠ ميكروناً على فولاذ من النوع ٣٤٧ وبسمك أكبر على الفولاذ الطري. وفي أجواء الكربنة تنخفض تراكمات الأكسيد هذه إلى دقائق ناعمة من الحديد Fe والنيكل Ni والتي تكون شديدة التفاعل نحو تراكم الفحم وقد تؤثر على الطبقات التي تحتها من الفولاذ مما يؤدي إلى كربنتها وتنقرها. وعليه ينبغي تفادي استخدام الفولاذ المؤكسد في هذه الأجواء, كذلك ينبغي تفادي استخدام المعالجات الحرارية والتي ينتج عنها أكسدة أنواع الفولاذ هذه.

وكنتيجة للتفاعلات التي تقدم ذكرها يحدث انسداد مبكر لنظام المفاعل ناجم عن تراكم الفحم لا يمكن التحكم به قد يؤدي إلى إغلاق النظام خلال أسابيع فقط من بدء التشغيل. ويؤدي استخدام العملية ونظام المفاعل الخاصين بالاختراع الراهن إلى التغلب على هذه المشاكل.

ولذلك فأول الملامح المميزة للاختراع الراهن يتعلق بطريقة لتشذيب الهيدروكربونات تشمل ملامسة الهيدروكربونات مع حفاز تشذيب, ويفضل حفاز زيوليتي zeolite واسع المسام يشتمل على فلز قلوي أو فلز أرضي قلوي ويشحن بواحد أو أكثر من فلزات المجموعة في نظام مفاعل أسطحه مؤكسدة.

ويتعلق أحد الملامح المميزة الأخرى للاختراع بنظام مفاعل يتضمن وسائل لتوفير مقاومة ضد الكربنة carburization و تفري الفلز metal dusting يعد تحسيناً على الأنظمة التقليدية المصنوعة من فولاذ طري في طريقة لتشذيب الهيدروكربونات باستخدام حفاز تشذيب مثل حفاز زيوليتي zeolite واسع المسام بما في ذلك فلز أرضي قلوي ويشحن بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة تحت ظروف منخفضة نسبة الكبريت وتكون مقاومة التقشر

أقل من ٢,٥ ملم في العام, ويفضل أقل من ١,٥ ملم في العام والأكثر تفضيلاً أقل من ١ ملم في العام والأفضل على الإطلاق أقل من ٠,١ في العام.

شرح مختصر للرسوم:

الشكل (١): صورة مجهرية فوتوغرافية (ضوء منعكس, التكبير ٢٠٠ × ٠,١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة من فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٣ سخنت في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية في هواء لمدة ساعة. وقد أظهرت الصورة المجهرية الفوتوغرافية أن المعالجة بالتسخين في هواء نتج عنها طلاء أكسيدي oxide coating منتظم السمك (٥ ميكروميتر) ملتصق على نحو جيد.

الشكل (٢): صورة مجهرية فوتوغرافية (ضوء منعكس, ١٢٥٠× ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة من فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية في هواء لمدة ساعة. وبالتكبير بدرجة عالية ظهرت قشور الأكسيد المتراكب ويتكون الشريط الداكن الداخلي و البلورات المجاورة للفولاذ (الناتج) من كروميت الحديد ferrochromite ($FeCr_2O_4$) والشريط الخارجي الناتج بدرجة أكبر هو عبارة ماجنتيت magnetite (Fe_3O_4) بصفة أساسية). وينتج النمط المحاري المروحي escalloped pattern الشكل بنتوءات على سطح الفولاذ من نزع الأكسدة لمهاجمة أطراف العروق.

الشكل (٣): عبارة عن صورة مجهرية فوتوغرافية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة من فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي إلى درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة. عينة عولجت لمدة ٥ أيام عند درجة ٥٣٧ درجة مئوية في جو كربنة carburization لم تتعرض إلى تراكم الفحم عليها. وبالرغم من ذلك، فالشريط المجنتيتي magnetite من الطلاء الأكسيدي قد تغير إلى معدن حديدي دقيق المسام، والذي من المفروض أن يكون شديد التفاعل في جو كربنة carburization. ولم يتغير كروميت الحديد ferrochromate (الأسود).

الشكل (٤): عبارة عن صورة مجهرية فوتوغرافية (مقياس الرسم على الجهة اليمنى من الشكل) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بالتسخين في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية لمدة ساعة. والصورة المجهرية الفوتوغرافية هي عبارة عن صورة

تشتت خلفية الكترونية SEM electron back scatter مأخوذة بمجهر المسح الالكتروني لعينة دامت فيها التجربة لمدة ٥ أيام عند درجة ٥٣٧ مئوية.

الشكل (٥): صورة فوتوغرافية مكبرة مرتين لعينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة. وقد تعرضت العينة لجو كربنة carburization لمدة ٥ ساعات عند درجة ٦٢١ مئوية وقد حدث تراكم كبير من الفحم على الأسطح المؤكسدة في حين لم تتعرض لتراكم الفحم على الأسطح غير المؤكسدة.

الشكل (٦): صورة فوتوغرافية مكبرة مرتين لعينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة. وقد تعرضت العينة لجو كربنة لمدة أسبوعين عند درجة ٥٣٧ درجة مئوية. وقد أظهر طلاء قصديري واق حماية ضد تراكم الفحم والكربنة carburization.

الشكل (٧): صورة فوتوغرافية لعينة فولاذ لا يصدأ رقم ٧٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة. وقد تراكم الفحم بشدة على الأسطح المؤكسدة بعد ٢٤ ساعة فقط عند درجة ٥٣٧ مئوية في جو مكربن. والرقيقة الموجودة على الجانب الأيمن للشكل هي عبارة عن فولاذ لا يصدأ من خام رقم ٣٤٧.

الشكل (٨): صورة فوتوغرافية لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها بالحرارة في فرن كهربي عند درجة حرارة ٨٩٨,٩ في الهواء لمدة ساعة واحدة. وقد حدث تراكـــم فائض على الأسطح المؤكسدة بعد ساعتين ونصف الساعة فقط عند درجة حرارة ٦٤٩ درجة مئوية في جو كربنة. والرقيقة الموجودة على الجانب الأيمن هو عبارة عن فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٣.

الشكل (٩): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ٠,١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة. وتعرضت العينة لجو كربنة عند درجة حرارة ٦٤٩ مئوية لمدة ساعتين ونصف الساعة. وقد حدث تفري للفلز metal dusting (في المركز) على سطح الفـــولاذ تحت طبقة الأكسيد النشطة من حيث تراكـــم الفحم عليها. ولم يحدث تفري للفلز metal dusting على الأسطح غير المؤكسدة.

الشكل (١٠): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة الفولاذ الذي لا يصدأ رقم ٣٤٧ الموصوف في الشكل (٩). وتكربنت العينة عند درجة ٦٤٩ مئوية على معظم السطح. وقاومت طبقة الأكسيد الغنية بالكروم chromium (الرمادية) تراكم الفحم.

الشكل (١١): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة. وقد طليت العينة بطلاء قصدير tin. وقد صمدت طبقة وبلورات كروميت الحديد ferrochromite (الداكنة) على سطح الفولاذ steel (اللون الناتج في المركز). وحل محل طبقة الماجنتيت magnetite سلسلة من قصديرات الحديد iron stannides بالكامل (ظلال من اللون الرمادي). وقد تواجدت بعض كريات القصدير غير المتفاعلة (الجانب العلوي ذو اللون الناتج).

الشكل (١٢): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٩ مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة. وعلى سطح غير مؤكسد تفاعلت طبقة طلاء من القصدير واقية مباشرة مع الفولاذ لتشكيل سلسلة من قصديرات الحديد والنيكل nickel iron stannides.

الشكل (١٣): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن عند درجة ٨٩٨,٨ درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة. وبعد أسبوعين من التعرض لجو كربنة carburization عند ٦٢١ درجة مئويـــة. وقد استهلك القصدير الموجود في طلاء واحد يحتوي على قصدير استهلك الحديد في طبقة كروميت الحديد ferrochromite والبلورات واخترق طبقة أكسيد الكـــروميوم chromium oxide وتفاعل ليشكل طبقة متصلة من قصديرات النيكل والحديد nickel iron stannide على طبقـــة الفولاذ التحتيـــة. والأكسيـــد المتبقي هو الاسكوليت eskolaite (Cr_2O_3).

الشكل (١٤): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ٠,١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطـــح عينـــة فولاذ لا يصدأ رقـــم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة

٨٩٨,٨ مئوية لمدة ساعة واحدة. وبعد أسبوعين عند درجة حرارة ٦٢٠ مئوية تشكلت طبقة متصلة أسمك من قصديرات الحديد والنيكل nickel iron stannide (اللون الأسود) على السطح غير المؤكسد من الفولاذ. والطبقة الرقيقة ذات اللون الفاتح تحت القصديرات هي طبقة فولاذ غنية بالكروم وفقيرة بالنيكل.

الشكل (١٥): صورة فوتوغرافية مجهرية (مقياس الرسم على الجهة اليمنى) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ في الهواء لمدة ساعة. وقد أظهرت عينة القصديرات الغضة freshly stannided طبقة قصديرات (الفاتحة اللون) على طبقة أكسيد كروميت الحديد ferrochromite oxide (الداكنة اللون). والفولاذ يظهر على الجهة اليسرى.

الشكل (١٦): صورة فوتوغرافية مجهرية (مقياس الرسم على الجهة اليمنى) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية لمدة ساعة. وبعد أسبوعين عند درجة الحرارة ٦٢١ مئوية في جو كربنة carburization، انتشرت طبقة القصديرات تحت طبقة الاسكوليت eskolaite (Cr_2O_3) الداكنة اللون.

الشكل (١٧): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها بالحرارة في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وأنتجت هذه المعالجة قشور أكسيد أكثر سمكاً من المعالجة في فرن كهربي. وسمك القشور يعادل ٤٠ ميكروميتر تقريبا.

الشكل (١٨): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها بالحرارة في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وقد كان تراكم القشور أكثر تعقيداً من ذلك الناتج عن التسخين في فرن كهربي. وقد كانت الطبقة الخارجية عبارة عن هيماتيت hematite (Fe_2O_3) وتظهر باللون الفاقع. وتحت طبقة الهيماتيت hematite هناك طبقة مجنتيت magnetite (الأكثر سواداً). وتحت طبقة المجنتيت magnetite هناك طبقة كروميت الحديد ferrochromite مغطاة بغبار دقيق لفلز غني بالنيكل. والطبقة الرقيقة (الأعظم سواداً) هي عبارة عن طبقة كروميت حديد ferrochromite نقي فوق سطح الفولاذ (الناصع البياض).

الشكل (١٩): صورة فوتوغرافية مكبرة مرتين تقريباً لعينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وعند تعرضها لجو كربنة carburization لمدة ٣ ساعات عند درجة ٥٦٥,٦ مئوية تراكم الفحم على العينة بشكل غزير في مناطق الأسطح المؤكسدة، علاوة على ذلك، تشكل أيضاً بعض الفحم على الأسطح غير المؤكسدة.

الشكل (٢٠): صورة فوتوغرافية لعينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وقد كانت العينة التي تلقت طلاء واقياً من القصدير خالية تقريباً من الفحم عند ٥٦٥,٦ مئوية.

الشكل (٢١): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ عولجت بالحرارة في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وبعد ٥ أيام عند درجة ٥٦٥,٦ مئوية في جو كربنة carburization تشكلت طبقة من القصديريدات (رمادي فاتح) فوق طبقة الأكسيد (الأكثر سواداً) على سطح الفولاذ الذي طلي بطلاء قصديري نقي. وقد تعرقت الأكاسيد بالقصديريدات. وتستقر كرة من القصدير غير المتفاعل على سطح القصديريد stannide.

الشكل (٢٢): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها بالحرارة في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وعلى السطح المؤكسد والذي طلي بطلاء قصدير يحتوي على Fe_2O_3 معدل تفسخت طبقة القصديريد الخارجية exterior stannide layer محلياً مما يكشف عن طبقة الأكسيد التحتانية underlying oxide. وهذا هو السطح المبين في الشكل (٢٠).

الشكل (٢٣): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وعلى السطح المعالج بطلاء قصدير نقي تشكلت طبقة من القصديريد stannide (الرمادي) على الفولاذ تحت الأكسيد.

الشكل (٢٤): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هـواء لمدة ساعتيـن ونصف الساعة. والجانب المطلي بطلاء حديدي ferruginous قد أظهر قصديريد متناثر وغير متصل تحت الأكسيد.

الشكل (٢٥): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في الهواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وقد تعرض السطح الخارجي من العينة للهواء أثناء المعالجة بالحرارة. وقد أنتج هذا تراكماً معقداً من الأكسيد مماثل لذلك الناتج عن الفرن اللهبي لكن بسمك أقل.

الشكل (٢٦): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطـح عينة فولاذ لا يصدأ رقـم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في نيتروجين لمدة ساعتين ونصف الساعة. وقد تشكلت آثار طفيفة فقط من الأكسيد.

الشكل (٢٧): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فـولاذ لا يصدأ رقـم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فـرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هواء لمدة ساعتين ونصف الساعة في جو من الهواء. وتظهر الصورة لقطة لطبقة هيماتيت hematite خارجية (رمادية) وتحتها طبقة من الماجنتيت magnetite (رمادية) وتحتها طبقة داكنة من كروميت الحديد ferrochromite مع جسيمات فلز دقيقة.

الشكل (٢٨): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينـة فولاذ لا يصدأ رقـم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فـرن لهبي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هواء لمدة ساعتين ونصف الساعة. وعلى الجانب المعرض للنيتروجين تظهر جيوب متناثرة معبأة بالأكسيد والكلوريد chloride (بلون داكن) ومنطقة طرفية غنية بعروق كربيدات carbides أو ربما النيتريدات nitrides والمنطقة الغنية بالكربيد carbide هي بسمك حوالي ١٥ ميكروميتر.

الشكل (٢٩): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ٢٠٠ × ١ سم= ٥٠ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ عولجت بتسخينها في فرن كهربي عند درجة ٨٩٨,٨ مئوية في هواء لمدة ساعتين ونصف الساعة، وعند تعريض هذه العينة إلى جو كربنة عند درجة ٤٨٢,٢ مئوية لمدة ٥ أيام تراكم الفحم على سطح الأكسيد بشدة.

الشكل (٣٠): صورة فوتوغرافية مجهرية (ضوء منعكس، ١٢٥٠ × ١ سم= ٨ ميكروميتر) لسطح عينة فولاذ لا يصدأ رقم ٣٤٧ موضحة في الشكل (٢٩). واختزل الأكسيد إلى فلز مسامي porous دقيق (اللون الأبيض الناصع) وتراكم الفحم (اللون الأسود) على هذا الفلز. وسطح الفولاذ (الأبيض الناصع) هو في القاع.

الوصف التفصيلي:

تعطي مصطلحات علم المعادن metallurgical terms المستخدمة هنا في هذا البيان المعاني الشائعة لها كما ورد في "دليل المعادن The Metals Handbook" الصادر عن الجمعية الأمريكية للمعادن. فعلى سبيل المثال، فأنواع الفولاذ الكربوني carbon steels هي تلك الأنواع التي ليس فيها أية كمية حد أدنى من أي عناصر مزج alloying elements العناصر (غير تلك المقادير المقبولة بصفة عامة من المنغنيز manganese والسليكون silicon والنحاس copper) وتحتوي فقط على مقدار ثانوي من أي عنصر آخر غير الكربون والسليكون والمنغنيز manganese والنحاس copper والكبريت sulfur والفسفور phosphorus. و"الفولاذ الطري mild steels" هو ذلك النوع من الفولاذ الكربوني carbon steels الذي يحتوي على كربون بنسبة عظمى تعادل حوالي ٠,٢٥ بالمئة كربون. و"الفولاذ السبائكي alloy steels" هو ذلك الفولاذ الذي يحتوي على كميات محددة من عناصر مزج السبائك (عدا الكربون والمقادير المقبولة بصفة عامة من المنغنيز manganese والسليكون silicon والنحاس copper والكبريت sulfur والفسفور phosphor) ضمن المقادير المعروفة لفولاذ السبائك البنائي constructional alloy steels، المضافة لإحداث تغييرات في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية. وسوف يحتوي فولاذ السبائك alloy steels على أقل من ١٠ بالمئة من الكروم. والفولاذ الذي لا يصدأ هو أي نوع من أنواع الفولاذ المتعددة المحتوية على ١٠٪ على الأقل أو يفضل ١٢ إلى ٣٠٪ كروم بوصفه العنصر الأساسي الممزوج في السبيكة.

ولذلك فإن بؤرة اهتمام الاختراع هي بصفة عامة توفير طريقة محسنة لتشذيب الهيدروكـربونات باستخدام حفـاز تشذيب، وبصفة خاصة، حفـاز زيوليتي واسع المسام large pore zeolite catalyst يشتمل على فلز قلوي أو فلز أرضي قلوي ويشحن بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة الحساسة نحو الكبريت في ظروف متدنية الكبريت. ويجب أن تبرهن هذه العملية بالطبع على مقاومة أحسن للكربنة carburization من تقنيات التشذيب متدنية الكبريت التقليدية.

وأحد حلول المشكلة التي ينصب عليها الاختراع الراهن هو توفير نظام مفاعل جديد يستطيع أن يتضمن وسيلة واحدة أو أكثر لتحسين مقاومة الكربنة وتفري الفلز أثناء التشذيب باستخدام حفاز تشذيب كالحفاز الزيوليتي zeolite الحساس نحو الكبريت واسع المسام الذي تقدم ذكره تحت ظروف متدنية الكبريت.

ويقصد بالتعبير "نظام مفاعل reactor system" كما استخدم في هذا البيان ما لا يقل عن مفاعل تشذيب واحد ووسيلة الفرن وشبكة الأنابيب المناظرة، ويتضمن هذا التعبير كذلك المفاعلات الأخرى والأفران وشبكة الأنابيب المناظرة لها حيث الكربنة carburization تشكل مشكلة تحت ظروف منخفضة الكبريت أو الأنظمة الأخرى حيث يتم استخدام حفازات زيوليت واسعة المسام حساسة للكبريت التي تقدم ذكرها. وتتضمن مثل هذه الأنظمة أنظمة المفاعل المستخدمة في عمليات لنزع الهيدروجين أو عمليات نزع مجموعة الألكيل dealkylation الحراري من الهيدروكربونات. وعليه يقصد بالتعبير "ظروف التفاعل reaction conditions" كما استخدم في هذا البيان. تلك الظروف اللازمة لتحويل التغذية الهيدروكربونية إلى الناتج المرغوب.

ومن خلال البحث المقترن بالاختراع الراهن فقد اكتشف أن المشاكل المصاحبة للتشذيب متدني الكبريت يمكن مواجهتها على نحو فعال باختيار مادة نظام مفاعل مناسبة للتلامس مع الهيدروكربونات أثناء إجراء العمليات. وقد صنعت أنظمة مفاعلات التشذيب نمطياً من فولاذ طري mild steels أو من فولاذ سبائكي alloy steels مثل فولاذ الكروم chromium steel المعهـود بنسبة غير ملحـوظة من الكربنة carburization و تفري الفلز metal dusting. فعلى سبيل المثال، تستطيع أنابيب الأفران المصنوعة من فولاذ تبلغ نسبة

الكروم فيه ٢,٢٥٪ أن تعمر ٢٠ عاماً تحت ظروف التشذيب القياسية. بيد أنه وجد أن أنواع الفولاذ هذه غير مناسبة تحت ظروف متدنية الكبريت. وأصبحت هشة بسرعة نتيجة الكربنة خلال حوالي عام واحد فقط. فعلى سبيل المثال، وجد أن الفولاذ الذي يحتوي على كروم Cr بنسبة ٢,٥٠٪ وموليبدنوم Mo بنسبة ١٪ تكربن وتقشر إلى عمق يزيد على ١ ملم في العام الواحد.

بالإضافة فقد وجد أن المواد المأخوذة بعين الاعتبار في ظروف الممارسة المعدنية القياسية المعروفة بأنها تقاوم تراكم الفحم coking والكربنة carburization ليست بالضرورة مقاومة لظروف التشذيب منخفضة نسبة الكبريت. فعلى سبيل المثال، فإن السبائك الغنية بالنيكل nickel مثل (Incoloy 800) و(Incoloy 825) و(Inconel 600) و(Marcel and Haynes 230) غير مقبولة لأنها تظهر تراكماً مفرطاً للفحم وتفري الفلز metal dusting.

بيد أن سلسلة الفولاذ الذي لا يصدأ ٣٠٠ ويفضل ٣٠٤ و ٣١٦ و ٣٢١ و ٣٤٧ تعد مقبولة كمواد لأجزاء على الأقل من نظام المفاعل طبقاً للاختراع الراهن والتي تلامس الهيدروكربونات. وقد وجد أن لها مقاومة للكربنة carburization أكبر من مقاومة الفولاذ الطري mild steels والسبائك الغنية بالنيكل. وفي بعض مناطق أنظمة المفاعلات قد تصبح درجات الحرارة المحلية عالية بدرجة مفرطة أثناء التشذيب (على سبيل المثال من ٤٨٢ إلى ٦٧٧ درجة مئوية). وهذه هي الحالة، بصفة خاصة، في أنابيب الفرن وفي طبقات الحفاز حيث تحدث تفاعلات نزع الميثان الطاردة للحرارة داخل كرات الفحم المتراكم المتواجد عادة مما يؤدي إلى مناطق ساخنة محلية. وبينما يفضل استخدام أنواع الفولاذ من السلسلة ٣٠٠ على استخدام أنواع الفولاذ الطري والسبائك الغنية بالكروم فإن السلسلة ٣٠٠ تظهر تراكماً للفحم وتفري الفلز metal dusting عند حوالي ٥٣٨ درجة مئوية. وهكذا فبينما من المفيد استخدام سلسلة الفولاذ الذي لا يصدأ ٣٠٠ في الاختراع الراهن إلا أنها ليست الأفضل على الإطلاق.

وأنواع الفولاذ الذي لا يصدأ الغنية بالكروم مثل ٤٤٦ و ٤٣٠ هي أكثر مقاومة للكربنة من سلسلة الفولاذ الذي لا يصدأ ٣٠٠. بيد أن أنواع الفولاذ هذه غير مرغوبة من حيث خواص مقاومة الحرارة (حيث أنها تميل لأن تصير هشة).

وتتضمن المواد المقاومة المفضلة على سلسلة الفولاذ الذي لا يصدأ ٣٠٠ للاستخدام في الاختراع الراهن النحاس والقصدير tin والزرنيخ arsenic والأنتيمون antimony والبزموث bismuth والكروم chromium والجرمانيوم Germanium والإنديوم indium والسلنيوم selenium والتلريوم tellurium والنحاس الأصفر brass والمركبات المشتركة من هذه الفلزات والسبائك منها (على سبيل المثال سبائك النحاس والقصدير Cu-Sn وسبائك النحاس والأنتيمون Cu-Sb، والقصديريدات stannides، والأنتيمون antimony والبزموثيدات bismuthides ... الخ) وتظهر أنواع الفولاذ وحتى السبائك الغنية بالنيكل المحتوية على هذه الفلزات مستوى أقل من الكربنة. وأنظمة المفاعلات التي تعرضت مسبقاً إلى جو مؤكسد غير مفضلة عندما تستغل هذه الأنظمة أنظمة حفازات الزيوليت zeolite واسعة المسام الحساسة نحو الكبريت التي تقدم ذكرها. فعلى سبيل المثال، فإن تسخين أنظمة المفاعلات هذه في الهواء لإزالة الإجهاد قد يحفز تكوين قشور من الأكسيد. وعندما تنخفض قشور الأكسيد هذه فإنها قد تشكل فلز حديد أو نيكل مسامي دقيق شديد التفاعل نحو تجمع الكربون coking وقد يؤثر على الفولاذ التحتاني underlying steel بالكربنة carburization والتنقير pitting.

ويمكن معالجة أنواع الفولاذ المؤكسدة سابقاً طبقاً للاختراع بمواد مقاومة للكربنة carburization لتفادي تكوين فلز حديد أو نيكل مسامي دقيق يخفض على نحو ملحوظ من تجمع الكربون، والكربنة carburization و تفري الفلز metal dusting تحت ظروف التفاعل. وقد تتيح هذه المواد كذلك إزالة الأكسيجين من جدران المفاعل مع الإطلاق المحتمل للماء و/أو تثبيت الأكاسيد بتشكيل طلاء واق متصل فوق الأكسيد.

وفي تجسيد مفضل، توضع هذه المواد في صورة طلاء plating بالكهرباء أو في صورة تغليف cladding أو طلاء (على سبيل المثال، طلاءات أكسيدية) أو طلاء آخر لمادة بناء قاعدة. وهذا مفيد بصفة خاصة بما أن مواد البناء التقليدية مثل الفولاذ الطري mild steels قد تستخدم مع السطح الذي يلامس الهيدروكربونات المعالجة. ومن بين هذه يفضل القصدير لأنه يتفاعل مع السطح لتوفير طلاء له مقاومة محسنة للكربنة عند درجات حرارة أعلى، ويقاوم تقشر الطلاء. أيضاً، فإن طلاء يحتوي على القصدير قد يكون بسمك عشر ميكرون ومع ذلك فإن بمقدوره منع الكربنة. بالإضافة، فقد لوحظ أنه باستخدام أنظمة المفاعل هذه

يهاجم القصدير أسطح الفلز المكبردة sulfided بما في ذلك FeS مستبدلاً الكبريت ومطلقاً كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide. وعليه فإن وضع مواد مقاومة مثل القصدير على نظام مفاعل لتفادي تراكم الكربون، والكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting قد تحمي أيضاً الحفازات الحساسة للكبريت عند وضعها على أنظمة المفاعلات المكبردة sulfided المسبقة.

وحيث يكون عملياً، فمن المفضل وضع المواد المقاومة في صورة "تركيبة تشبه الطلاء" (سيشار إليها فيما بعد بالطلاء) في نظام مفاعل جديد أو قائم. مثل هذا الطلاء يمكن رشه أو يطلى بفرشاة أو يصب أو ما إلى ذلك على سطوح نظام المفاعل. والأفضل على الإطلاق على أن يكون الطلاء قابلاً للتحلل شديد التفاعل ويحتوي على القصدير وأن يختزل إلى قصدير نشط ويشكل قصديريدات الحديد iron stannides وقصديريدات النيكل nickel stannides والحديد عند التسخين في وسط مختزل.

والأفضل على الإطلاق أن يحتوي الطلاء الذي تقدم ذكره على أربع مكونات على الأقل (أو مكافئاتها الوظيفية): (١) مركب قصدير يتحلل بالهيدروجين hydrogen decomposable tin compound و(٢) نظام مذيب solvent system و(٣) فلز قصدير tin metal مجزء إلى أجزاء ناعمة و(٤) أكسيد قصدير بوصفه عامل اختزال tin oxide as reducing sponge وامتصاص وتشتيت dispersing وربط binding. وينبغي أن يحتوي الطلاء على مواد صلبة مجزأة أجزاء ناعمة للحد من الركود إلى أدنى حد ممكن وينبغي أن لا تحتوي على مواد غير فعالة تمنع تفاعل القصدير الفعال مع أسطح المفاعل. وكمركب قصدير قابل للانحلال بالهيدروجين يعد مركب أوكتانوات القصدير tin octanoate أو neodecanoate مفيداً جداً بصفة خاصة. والتركيبات التجارية من هذا المركب متوفرة وسوف تجف جزئياً إلى صورة طبقة تشبه العلكة على سطح فولاذي وهذه الطبقة لن تتشقق أو تنفصل. وهذه الخاصية ضرورية لتركيب أي طلاء يستخدم في هذا المجال لأن من المحتمل أن تخزن المادة المطلية لعدة شهور قبل المعالجة بالهيدروجين. كذلك إذا طليت الأجزاء قبل التجميع فينبغي أن تكون مقاومة للنحت chipping أثناء التركيب. وكما ذكر أعلاه يتوفر مركب أوكتانوات القصدير تجارياً. ويباع المركب بسعر معقول وسيتحلل بلطف إلى طبقة قصدير

فعالة تشكل قصديريدات الحديد في الهيدروجين عند درجات حرارة متدنية حتى ٣١٥,٦ درجة مئوية.

بيد أنه لا ينبغي استخدام أوكتانوات القصدير tin octanoate بمفردها في الطلاء فهو غير لزج بدرجة كافية حتى عندما يتبخر المذيب منه فالسائل المتبقي سيقطر ويسيل على السطح المطلي. وعملياً إذا استخدم هذا المركب لطلاء أنبوب الفرن الأفقي مثلاً فإنه سيتجمع في قعر الأنبوب.

وأكسيد القصدير (المركب ٤) بوصفه عامل الامتصاص والتشتيت والربط هو عبارة عن مركب يحتوي على قصدير مسامي يستطيع أن يمتص مركب قصدير فلزي عضوي ويمكن اختزاله إلى قصدير نشط في وسط اختزال. بالإضافة يمكن معالجة أكسيد القصدير عبر مطحنة مواد غروانية colloid لإنتاج دقائق ناعمة جداً تقاوم الركود السريع. وستوفر إضافة أكسيد القصدير طلاء جاف الملمس مقاوم للانسياب.

وعلى نحو يغاير المواد التي تزيد من كثافة الطلاء يختار المكون (٤) بحيث يصبح جزءاً فعالاً من الطلاء عند اختزاله. وهو ليس خاملاً مثل السليكا silica المتشكلة وهي مادة تكثيف قد تترك طلاء سطح غير فعال بعد المعالجة.

ويضاف مسحوق فلز القصدير الناعم، أي المكون (٣) لضمان أن يكون القصدير الفلزي متاحاً ليتفاعل مع السطح المراد طلاءه عند أدنى حرارة ممكنة وحتى في جو غير مختزل. ويفضل أن يتراوح حجم جسيمات القصدير من ١ ميكرون إلى ٥ ميكرون مما يتيح تغطية ممتازة للسطح المراد طلاءه بفلز القصدير. ومن الممكن أن تحدث ظروف عدم اختزال أثناء تجفيف الطلاء ولحام وصلات الأنبوب. ويضمن وجود القصدير الفلزي أنه في حالة عدم اختزال جزء من الطلاء تماماً سيكون هناك فلز قصدير ليتفاعل ويكون لِطبقة القصديريد stannide المرغوبة.

وينبغي أن يكون المذيب غير سام وفعال لجعل الطلاء قابل للرش والانتشار عند الرغبة. وينبغي أن يتبخر بسرعة وأن يكون له خواص مذيب متوافقة مع مركب القصدير الذي يتحلل بالهيدرجين. وكحول الأيزوبروبيل isopropyl هو الأفضل على الإطلاق بينما من الممكن أن يكون الهكسان hexane والبنتان pentane نافعين حسب الضرورة. بيد أن الخلون

يميل إلى ترسيب مركبات القصدير العضوية. وفي أحد التجسيدات، يمكن استخدام طلاء قصدير فيه قصدير بنسبة ٢٠٪ "تن-سم Tin Ten-Cem" (أوكتانوات القصديروز في حمض اللأوكتانويك stannous octanoate in octanoic acid or neodecanoate in neodecanoic acid)، وأكسيد القصديريك stannic oxide ومسحوق فلز القصدير وكحول الأيزوبروبيل isopropyl.

ويمكن وضع طلاء القصدير بعدة طرق. فعلى سبيل المثال، يمكن طلاء أنابيب الفرن الخاصة بنظام المفاعل كل أنبوب على حدة أو كوحدات. ومن الممكن أن يحتوي نظام المفاعل طبقاً للاختراع الراهن عـدداً متنوعاً من وحدات أنابيب الفـرن (على سبيل المثال، حوالي ٢٤ وحدة من وحدات أنابيب الفرن) لها عرض وطول وارتفاع مناسب (على سبيل المثال، حوالي ٣ أمتار طولاً و ١,٢ متر عرضاً و ١٢,٢ متر ارتفاعاً). ونمطياً تتضمن كل وحدة حنيتان عائدتان علويتان بقطرين ملائمين ويفضل أن يبلغ القطر حوالي ٠,٦ متر. وتوصل الحنيتان العائدتان العلويتان بأربع إلى عشر أنابيب على شكل حرف U ذات طول مناسب (على سبيل المثال، حوالي ١٢,٨ متر طولاً). ولذلك فمن الممكن أن تتغير المساحة السطحية الإجمالية المراد طلائها في الوحدات ضمن مدى واسع، على سبيل المثال، قد تبلغ في أحد التجسيدات حوالي ١٥٣٣ متر مربع.

وطلاء الوحدات بدلاً من الأنابيب بصورة فردية قد يكون مفيداً في أربعة مظاهر: (١) يؤدي طلاء الوحدات بدلاً من الأنابيب الفردية إلى تفادي تلف طلاء القصدير بالحرارة حيث تعامل مكونات الوحدات عادة بالحرارة عند درجات حرارة مرتفعة جداً أثناء الإنتاج (٢) أن طلاء الوحدات غالباً ما يكون أسرع وأقل كلفة من طلاء الأنابيب بصورة فردية (٣) ينبغي أن يكون الطلاء للوحدات أكثر كفاءة أثناء جدولة الإنتاج و(٤) ينبغي أن يمكن طلاء الوحدات من طلاء نقاط اللحام.

بيد أن طلاء الوحدات قد لا يمكن من طلاء الأنابيب بصورة كاملة بالطلاء مثلما لو طليت الأنابيب بصورة فردية. وإن لم يكن الطلاء كافياً يمكن طلاء الأنابيب بصورة فردية.

ومن المفضل أن يرش الطلاء في الأنابيب والحنيات العائدة العلوية. وينبغي وضع كمية كافية من الطلاء لتغطية الأنابيب والحنيات العائدة العلوية تماماً. وبعد رش الوحدة ينبغي تركها لتجف لحوالي ٢٤ ساعة يتبع ذلك تعريضها لتيار بطيء من النيتروجين الساخن (على

سبيل المثال، درجة حرارته تبلغ ٦٥ درجة مئوية لمدة ٢٤ ساعة). وبعد ذلك فمن المفضل وضع طبقة ثانية من الطلاء وتجفيفها بالطريقة الموصوفة أعلاه. وبعد وضع الطلاء تركت الوحدات على نحو مفضل تحت ضغط نيتروجين طفيف وينبغي عدم تعريضها لدرجات حرارة تزيد عن حوالي ٩٣ درجة مئوية مثل التركيب كما ينبغي عدم تعريضها للماء باستثناء ما قد تتعرض له أثناء الاختبار بالماء.

والطلاءات الفعالة الحاملة للحديد هي أيضاً مفيدة في الاختراع الراهن. ومن المفضل أن يحتوي الطلاء الحامل للحديد على مركبات القصدير المتنوعة التي أضيف إليها الحديد بمقادير تصل إلى ثلث نسبة الحديد إلى القصدير على أساس الوزن. ومن الممكن أن تكون إضافة الحديد، على سبيل المثال، في صورة أكسيد الحديديك Fe_2O_3، وينبغي أن توفر إضافة الحديد إلى طلاء يحتوي على القصدير فوائد جديرة بالذكر، بالأخص: (١) ينبغي أن تيسر تفاعل الطلاء لتكوين قصديريدات الحديد iron stannides وبالتالي يسلك الطلاء سلوك مائع متدفق (٢) ينبغي أن تخفف تركيز النيكل في طبقة القصديريد stannide مما يوفر بالتالي حماية أفضل ضد تراكم الفحم و(٣) ينبغي أن ينتج عنه طلاء يستطيع توفير الحماية ضد تراكم الفحم لقصديريدات الحديد حتى لو لم يتفاعل السطح السفلي الأساسي بصورة جيدة.

وثمة وسائل أخرى لمنع الكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز في نظام مفاعل متدن الكبريت تشمل استخدام طلاء أو تصفيح من فلز لأنواع الفولاذ الغنية بالكروم المحتواة في نظام المفاعل. ومن الممكن أن تشمل أنواع الطلاء أو التصفيح الفلزية هذه القصدير أو الأنتيمون antimony أو البزموث bismuth أو الجرمانيوم Germanium أو الإنديوم indium أو السلنيوم selenium أو التلريوم tellurium أو الزرنيخ arsenic. ويفضل القصدير بصفة خاصة. ويمكن وضع هذه الطلاءات أو الصفائح بطرق تشمل الطلاء بالكهرباء أو بترسيب البخار أو نقع الفولاذ الغني بالكروم في حمام فلز مصهور.

ولقد وجد أنه في أنظمة مفاعلات التشذيب حيث تكون الكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting مثيرة للمشاكل بصفة خاصة فإن طلاء أنواع الفولاذ المحتوية على نيكل والغنية بالكروم بطبقة من القصدير يخلق بالتالي طبقة حماية مزدوجة. وتنتج طبقة غنية بالكروم داخلية تقاوم الكربنة وتراكم الفحم وتفري الفلز وتنتج طبقة قصدير خارجية تقاوم

كذلك الكربنة وتراكم الفحم وتفري الفلز. ويحدث هذا عندما يتعرض الفولاذ الغني بالكروم والمطلي بالقصدير لدرجات حرارة تهذيب نمطية مثل حوالي ٦٤٩ درجة مئوية ويتفاعل مع الفولاذ لتكوين قصديريدات حديد ونيكل. وبالتالي إزاحة النيكل، على نحو مفضل، عن سطح الفولاذ تاركاً طبقة من الفولاذ الغنية بالكروم. وفي بعض الحالات قد يكون من المستحب إزالة طبقة قصديريدات الحديد والنيكل من الفولاذ الذي لا يصدأ لتعريض طبقة الفولاذ الغنية بالكروم.

فعلى سبيل المثال، وجد أنه عند وضع تصفيح من القصدير على فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٠٤ وتسخينها عند حوالي ٦٤٩ درجة مئوية نتجت طبقة من الفولاذ الغني بالكروم تحتـــوي على حوالي ١٧٪ كروم وخالية من النيكـــل بصفة أساسية بالمقارنة مع الفولاذ الذي لا يصدأ من الدرجة ٤٣٠.

وعند وضع طبقة أو تصفيح من الفولاذ الغني بالكروم فمن المستحب تغيير سمك الطلاء أو التصفيح الفلزي لتحقيق المقاومة المرغوبة ضد الكربنة وتراكم وتفري الفلز. ويمكن إجراء ذلك على سبيل المثال، بتعديل زمن تلوث الفولاذ الغني بالكروم في حمام قصدير مصهور. وسيؤثر هذا على سمك طبقة الفولاذ الغني بالكروم الناتجة وقد يكون من المستحب تغيير درجة حرارة التشغيل أو تغيير تركيب الفولاذ الغني بالكروم المطلي للتحكم بالتالي بتركيز الكروم في طبقة الفولاذ الغني بالكروم المنتجة. وقد وجد كذلك أنه يمكن حماية أنواع الفولاذ المطلي بالقصدير حماية إضافية من الكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting وتراكم الفلز بعملية معالجة ثالثة تتضمن وضع طلاء أكسيدي رقيق، ويفضل أكسيد كروم مثل Cr_2O_3. وسيكون هذا الطلاء رقيقاً بسمك بضعة ميكرونات. وسيؤدي وضع أكسيد الكروم chromium oxide هذا إلى حماية أنواع الفولاذ المطلية بالألومنيوم والقصدير مثل أنواع الفولاذ المكون من مخاليط المعادن (alloy) تحت ظروف التشذيب متدنية الكبريت.

ويمكن وضع طبقة أكسيد الكروم بطرق متنوعة تشمل: وضع طلاء من الكرومات أو الكرومات الثنائية يتبعها عملية اختزال ومعالجة بالبخار بمركب كروم عضوي أو وضع طبقة من فلز الكروم يتبعها أكسدة الفولاذ المطلي بالكروم الناتج.

وقد أظهر اختبار أنواع الفولاذ المطلي بالقصدير طلاءً كهربائياً والذي تعرض لظروف تشذيب متدنية الكبريت لفترة طويلة من الزمن أنه عندما نتجت طبقة من أكسيد الكروم على سطح طبقة القصديريد stannide أو تحت طبقة القصديريد stannide لا تؤدي طبقة أكسيد الكروم chromium oxide إلى تدهور طبقة القصديريد stannide بل يبدو أنها تجعل الفولاذ أكثر مقاومة للكربنة carburization وتراكم الفلز وتفري الفلز metal dusting. وعليه يؤدي وضع طبقة من أكسيد الكروم chromium oxide على أنواع من الفولاذ لها مقاومة أكبر للكربنة carburization وتراكم الفلز تحت ظروف التشذيب متدنية الكبريت. ولعملية المعالجة اللاحقة هذه تطبيقات خاصة لمعالجة أنواع الفولاذ المطلية بالقصدير أو الألومنيوم والتي تكون بحاجة إلى استبدال بعد التعرض الطويل لظروف التشذيب متدنية الكبريت.

وبينما لا نرغب التقيد بأية نظرية نعتقد أن ملائمة المواد المختلفة للاختراع الراهن يمكن اختيارها وتصنيفها طبقاً لاستجاباتها لأوساط الكربنة. فعلى سبيل المثال، يكون الحديد والنيكل والكوبلت كربيدات غير مستقرة نسبياً تتكربن فيما بعد ويتكون عليها الفحم وبقايا تفري الفلز. بينما تشكل عناصر مثل الكروم والنيوبيوم niobium والفناديوم vanadium والتنجستن tungsten والموليبدنوم molybdenum والتنتالوم tantalum والزرقونيوم zirconium كربيدات مستقـــرة stable carbides مقـــاومة أكبر للكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting. ولا تشكل لها عناصر القصدير والأنتيمون antimony والبزموث كربيدات carbides أو فحماً. وتستطيع هذه المركبات تكوين مركبات مستقرة مع فلزات عدة مثل الحديد والنيكل والنحاس تحت ظروف التشذيب. والقصديريدات stannides والأنتيمونيدات antimonides والبزموثيدات bismuthides ومركبات الرصاص lead والزئبق mercury والزرنيخ arsenic والجرمانيوم germanium والإنديوم indium والتليريوم tellurim والسيلينيوم selenium والثاليوم thallium والكبريت sulfur والأكسيجين oxygen هي أيضاً ذات مقاومة. والفئة الأخيرة من المواد تتضمن فلزات كالفضة والنحاس والذهب والبلاتين platinum والأكاسيد الصامدة للحرارة refractory oxides مثل السليكا silica والألومينا alumina. وهذه المواد مقاومة ولا تشكل كربيدات carbides، أو تتفاعل مع الفزات الأخرى في وسط كربنة carburization تحت ظروف التشذيب.

وحيث أن مناطق مختلفة من نظام المفاعل الخاص بالاختراع (أي مناطق مختلفة في الفرن) قد تتعرض لمستويات واسعة من درجات الحرارة فيمكن تنسيق اختيار المواد بحيث تستخدم المواد التي توفر مقاومة أفضل للكربنة carburization في تلك المناطق من النظام التي تتعرض لدرجات الحرارة الأعلى.

وعلـــى أية حالة ينبغـــي استخدام الطلاء المقاوم للكربنة carburization بمقادير بحيث لا تستهلك الأكاسيد الفلزية الموجودة في نظام المفاعل جميع الطلاء الواقي. ومن المفضل تثبيت أي أكسيد متبقي في الأسطح المؤكسدة. ونعني بكلمة "تثبيت fixated" المستخدمة ههنا استخدام طلاء من الطلاء المقاوم للكربنة carburization فوق الفلز المؤكسد بحيث أن الأكسيد لا يشكل فلزاً مسامياً دقيقاً من الحديد والنيكل وما شابهه شديد التفاعل مع تكوين الفحم وقد يعدي الفولاذ الذي تحته بالكربنة carburization والتفري.

وبالنسبة لاختيار المواد فقد اكتشف أن سطوح فلزات المجموعة الثامنة المؤكسدة مثل الحديد والنيكل والكوبلت cobalt هي أكثر فعالية من حيث تراكم الفحم والكربنة من مناظراتها غير المؤكسدة. فعلى سبيل المثال، وجد أن عينة الفولاذ الذي لا يصدأ سلسلة ٣٤٧ المحمصة roasted بالهواء كانت أكثر فعالية على نحو ملحوظ من العينة غير المؤكسدة من نفس النوع من الفولاذ، ويعتقد بأن هذا عائد إلى اختزال الفولاذ المؤكسد ثانية مما ينتج فلزات حديد و/أو نيكل ناعمة وهذه الفلزات فعالة بشكل خاص في الكربنة وتراكم الفحم وهكذا فمن المستحب تفادي استخدام هذه المواد بقدر الإمكان أثناء عمليات التجديد المؤكسدة مثل تلك المستخدمة نموذجياً في التشذيب المحفز. بيد أنه وجد أن الفولاذ الذي لا يصدأ سلسلة ٣٠٠ المحمص بالهواء والمطلي بالقصدير يستطيع توفير مقاومة لتراكم الفحم والكربنة مكافئة للمقاومة التي تبديها عينات الفولاذ الذي لا يصدأ سلسلة ٣٠٠ المطلية بالقصدير وغير المحمصة بالهواء. أضف إلى ذلك، فسوف يدرك أن الأكسدة ستكون مشكلة في الأنظمة حيث تكون حساسية الحفاز نحو الكبريت مسألة ثانوية ويستخدم الكبريت لكبت فاعلية السطوح الفلزية وفي أي وقت من الأوقات تصبح فيه مستويات الكبريت في مثل هذه الأنظمة غير كافية فإن أي كبريدات فلزية تشكلت على السطوح الفلزية بعد الأكسدة والاختزال ستختزل إلى فلز ناعم.

وسيكون هذا الفلز شديد التفاعل بالنسبة لتراكم الفحم والكربنة carburization. ومن المحتمل أن يسبب هذا تلفاً خطيراً في بنية المعادن أو إلى حادث تراكم فحم واسع النطاق.

وكما ذكر أعلاه فقد ترتفع درجات الحرارة بصورة مفرطة في طبقات الحفاز عندما تتسبب تفاعلات نزع الميثان الناشرة للحرارة داخل كرات الفحم المتراكم في وجود مناطق حارة. وتشكل هذه النقاط الساخنة مشكلة في أنظمة مفاعلات التشذيب التقليدية (وفي مناطق أخرى بالمثل في عمليات التصنيع الكيماوية والبتروكيمياوية).

فعلى سبيل المثال، لوحظ أن شبكة الأنابيب المركزية في أجهزة التشذيب تهرب ويظهر فيها ثقوب تؤدي في النهاية إلى انتقال الحفاز من مكانه الأصلي. وفي عمليات التشذيب التقليدية فإن درجات الحرارة داخل كرات الفحم المتراكم أثناء التشذيب والحرق عالية على نحو ملحوظ بدرجة تتغلب على قدرة الكبريت العملية من أن يلوث الفحم المتراكم والكربنة وتفري الفلز. لذلك تتكربن الغرابيل الفلزية وتكون أكثر حساسية نحو التشذيب بسبب الأكسدة بين الحبيبات (وهو نوع من أنواع التآكل) أثناء التجديد. وتزداد فتحات الغرابيل وتظهر فيها ثقوب. وهكذا فإن تعاليم الاختراع الراهن قابلة للتطبيق على التشذيب التقليدي ومجالات أخرى من عمليات التصنيع الكيماوية والبتروكيماوية، فعلى سبيل المثال، يمكن استخدام الصفائح وأعمال التصفيح والطلاءات التي تقدم ذكرها في تحضير شبكات الأنابيب المركزية لتفادي ظهور ثقوب كثيرة وانتقال الحفاز من مكانه الأصلي. بالإضافة يمكن تطبيق تعاليم الاختراع على أية أنابيب فرن تتعرض للكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting مثل أنابيب الفرن في أفران جهاز تكون فحم الكوك coker furnaces. وبالإضافة حيث يمكن استخدام التقنيات الموصوفة للتحكم بالكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting عند درجات حرارة مفرطة العلو فإنه يمكن استخدامها في أفران التكسير العاملة عند درجات حرارة تتراوح من ٧٦٠ إلى ٩٢٧ مئوية. فعلى سبيل المثال، فإن تدهور حالة الفولاذ الحادثة في أفران التكسير العاملة عند درجات الحرارة هذه يمكن التحكم بها بوضع طلاءات فلزية متنوعة. ويمكن وضع الطلاءات الفلزية هذه بالصهر أو الطلاء بالكهرباء أو الطلاء العادي ويفضل الطلاء العادي بصفة خاصة.

فعلى سبيل المثال، فإن طلاءا من الأنتيمون antimony على فولاذ فيه الحديد يحمي الفولاذ من الكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز تحت ظروف التكسير الموصوفة. وفي الواقع فإن طلاءا من الأنتيمون على فولاذ يحمل الحديد سيوفر حماية ضد الكربنة وتراكم الكربون coking وتفري الفلز عند ٨٧١ درجة مئوية. وبمقدور طلاء من البزموث على سبائك فولاذ غنية بالنيكل (على سبيل المثال، INCONEL 600) حماية أنواع الفولاذ تلك من الكربنة وتراكم الفحم وتفري الفلز تحت ظروف التكسير. كذلك فإن طلاءاً فلزياً يشتمل على اتحاد البزموث والأنتيمون و/أو القصدير يمكن استخدامه.

وبالنظر ثانية إلى التشذيب متدني الكبريت يمكن استخدام تقنيات أخرى لمواجهة المشكلة طبقاً للاختراع الراهن ويمكن استخدامها بالاقتران مع اختيار مناسب للمواد لنظام المفاعل أو يمكن استخدامها بمفردها. ومن بين التقنيات الإضافية المفضلة إضافة عوامل لا كبريتية مضادة للكربنة وتراكم الفحم أثناء عملية التشذيب. ويمكن إضافة هذه العوامل بصورة مستمرة أثناء التصنيع وتعمل على التفاعل مع تلك السطوح من نظام المفاعل التي تتلامس مع الهيدروكربونات، أو يمكن وضعها بوصفها معالجة مسبقة لنظام المفاعل.

وبينما لا نرغب التقيد بأية نظرية فمن المعتقد أن هذه العوامل تتفاعل مع سطوح نظام المفاعل بالتحلل ومهاجمة السطح لتكوين مركبات ما بين الفلزات من الحديد و/أو النيكل مثل القصديريدات stannides والأنتيمونيدات antimonides والبزموثيدات bismuthides والرصاصيدات plumbides والزرنيخيدات arsenides ... الخ. ومركبات ما بين الفلزات هذه مقاومة للكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting وتستطيع حماية المعادن التحتية.

ويعتقد بأن مركبات ما بين الفلزات هذه أكثر استقراراً من الكبريتيدات الفلزية metal sulfides المستخدمة في أنظمة يتم فيها استخدام كبريتيد الهيدروجين H_2S لتحييد المعدن. ولا تختزل هذه المركبات بالهيدروجين مثل الكبريتيدات الفلزية metal sulfides. ونتيجة فإنها أقل ميلاً من الكبريتيدات الفلزية لمغادرة النظام ولذلك فإنه يمكن الإقلال من الإضافة المستمرة لمثبط الكربنة carburization مع التغذية إلى الحد الأدنى.

وتتضمن العوامل غير الكبريتية المضادة للكربنة وتراكم الفحم مركبات عضوية فلزية مثل مركبات القصدير العضوية organo-tin compounds ومركبات الأنتيمون العضوية organo-antimony compounds ومركبات البزموث العضوية organo-bismuth compounds ومركبات الزرنيخ العضوية organo-arsenic compounds ومركبات الرصاص العضوية organo-lead compounds وتتضمن مركبات الرصاص العضوية organo-lead compounds المناسبة رابع إثيل الرصاص tetraethyl lead ورابع ميثيل الرصاص tetramethyl lead. وتفضل مركبات القصدير العضوية مثل رابع بوتيل tetrabutyl tin وهيدريد ثلاثي ميثيل القصدير trimethyl tin hydride بصفة خاصة.

وتتضمن المركبات الفلزية العضوية الخاصة نيوديكانوات البزموث bismuth neodecanoate وأكتوات الكروم chromium octoate ونفطينات النحاس copper naphthanate وكربوكسيلات المنغنيز manganese carboxylate ونيوديكانوات البلاديوم palladium neodecanoate ونيوديكانوات الفضة silver neodecanoate ورابع بوتيل جرمانيوم tetrabutyl germanium وثالث بوتيل أنتيمون tributylantimony وثالث فينيل أنتيمون triphenylantimony وثالث فينيل الزرنيخ triphenylarsine وأكتوات الزرقونيوم zirconium octoate.

وكيف وأين تضاف هذه العوامل في نظام المفاعل مسألة غير حرجة ستعتمد بصفة أساسية على خواص تصميم العملية. فعلى سبيل المثال، يمكن إضافتها بصورة مستمرة continuous أو متقطعة discontinuous مع التغذية.

بيد أنه لا يفضل إضافة العوامل إلى التغذية لأنها تميل إلى التراكم في الأجزاء الأولية من نظام المفاعل. وقد لا يوفر هذا حماية كافية في مناطق أخرى من النظام ومن المفضل توفير هذه العوامل في صورة طلاءات قبل التركيب أو قبل التشغيل التمهيدي أو في الموقع (أي في نظام قائم). وإذا ما أضيفت في الموقع فينبغي إجراء ذلك بصورة صحيحة بعد تجديد الحفاز. ويمكن وضع طلاءات رقيقة جداً، فعلى سبيل المثال، يعتقد أنه عند استخدام مركبات قصدير عضوية فإن طلاءات من قصديريد الحديد بسمك ٠,١ ميكرون تكون فعالة.

وطريقة مفضلة لطلاء العوامل على سطح مفاعل جديد أو قائم أو على سطح أنبوب فرن جديد أو قائم تتضمن تحلل المركب العضوي الفلزي organometallic في وسط من الهيدروجين عند درجات حرارة تصل إلى حوالي ٤٨٢ درجة مئوية. ولمركبات القصدير العضوية على سبيل المثال ينتج هذا قصدير فلزي نشط على سطح الأنبوب. وعند درجات الحرارة هذه سيتفاعل القصدير كذلك مع سطح الفلز لتكوين أكسيد عليه.

وسوف تعتمد درجات الحرارة المثالية التي ينبغي وضع الطلاء عندها على المركب العضوي الفلزي أو على مخاليط المركبات إذا ما استخدمت سبائك حسب الرغبة. ونمطياً يمكن تزويد دفعات زائدة من عامل الطلاء العضوي الفلزي في الأنابيب عند معدل تدفق هيدروجين مرتفع لحمل عامل الطلاء عبر كامل النظام في صورة رذاذ ومن ثم يمكن خفض معدل التدفق للسماح للطلاء الفلزي الذي يكون على صورة رذاذ بطلاء والتفاعل مع أنبوب الفرن أو سطح المفاعل. وبدلاً من ذلك يمكن إدخال المركب في صورة بخار يتحلل ويتفاعل مع الجدران الساخنة للأنبوب أو المفاعل في وسط مختزل.

وكما نوقش أعلاه فإنه يمكن معالجة أنظمة مفاعلات التشذيب المعرضة للكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting وتراكم الفحم بوضع طلاء قابل للتحليل يحتوي على مركب قصدير قابل للتحلل على تلك المناطق الأكثر عرضة للكربنة. وينتج هذا الأسلوب على نحو جيد في فرن مضبوط الحرارة بصفة خاصة.

بيد أن هذا التحكم غير موجود بصفة دائمة. إذ تظهر "نقاط ساخنة hot spots" في نظام المفاعل، خاصة في أنابيب الفرن حيث من الممكن أن يتحلل المركب الفلزي العضوي ويشكل رواسب. لذلك فإن أحد أوجه الاختراع الحالي هو عملية تتفادى مثل هذه الرواسب في أنظمة مفاعلات التشذيب حيث لا تكون درجات الحرارة مضبوطة على نحو دقيق وتوجد في الأنظمة نقاط ساخنة مرتفعة الحرارة.

وتتضمن مثل هذه العملية التسخين المسبق لكامل نظام المفاعل إلى درجة حرارة تتراوح من ٣٩٩ إلى ٦٢١، ويفضل من ٤٨٢ إلى ٥٩٣ والأكثر تفضيلاً حتى حوالي ٥٦٦ درجة مئوية بتيار ساخن من غاز الهيدروجين. وبعد التسخين المسبق يتم إدخال تيار غاز أبرد عند درجة حرارة تتراوح من ٢٠٤ إلى ٤٢٧ مئوية ويفضل من ٢٦٠ إلى ٣٧١

مئوية والأفضل على الإطلاق عند حوالي ٢٨٩ درجة مئوية ويحتوي هذا التيار على مركب قصدير عضوي فلزي في صورة بخار في نظام المفاعل المسخن تسخيناً مسبقاً. ويمكن إدخال مخلوط الغاز هذا عند بداية دخول التيار وبإمكانه توفير "موجة wave" تحلل ترتحل خلال كامل نظام المفاعل. وتنتج هذه العملية، بصفة أساسية، لأن غاز الهيدروجين الساخن ينتج سطحاً منتظم التسخين سيحلل الغاز العضوي الفلزي الأبرد أثناء انتقاله كموجة عبر نظام المفاعل وسيتحلل مركب القصدير العضوي الفلزي organometallic tin المحتوي على الغاز الأبرد على السطح الساخن ويغطيه وسيستمر بخار القصدير العضوي الفلزي بالحركة على صورة موجة لمعالجة السطوح الأسخن في قلب العملية من نظام المفاعل. لذلك فإنه قد يكون لنظام المفاعل بأكمله طبقة طلاء منتظمة من مركب القصدير العضوي الفلزي. وقد يكون من المستحب كذلك إجراء عدة دورات لدرجات الحرارة ساخنة وباردة لضمان أن نظام المفاعل بأكمله قد طلي بمركب القصدير العضوي الفلزي.

وفي نظام مفاعل التشذيب الخاص بالاختراع الراهن سيتم تشذيب النفثا naphtha إلى مركبات عطرية aromatics. وتغذية النفثا naphtha هي عبارة عن هيدروكربون خفيف يفضل أن تكون درجة غليانه ضمن المدى من حوالي ٢١ إلى ٢٣٢ درجة مئوية، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٣٨ إلى ١٧٧ درجة مئوية. وستحتوي تغذية النفثا على هيدروكربونات أليفاتية aliphatic hydrocarbons أو شمعية paraffin hydrocarbons وتحول المركبات الأليفانية هذه، جزئياً على الأقل، إلى مركبات عطرية في منطقة تفاعل التشذيب.

وفي النظام متدن الكبريت الخاص بالاختراع الراهن فمن المفضل أن تحتوي التغذية على أقل من ١٠٠ جزء في المليون من الكبريت والأكثر تفضيلاً على أقل من ٥٠ جزء في المليون كبريت. وإن كان ضرورياً يمكن استخدام وحدة امتصاص الكبريت لإزالة الفوائض الطفيفة من الكبريت.

وتتضمن ظروف عملية التشذيب المفضلة درجة حرارة ما بين ٣٧١ و ٥٦٦ درجة مئوية. والأكثر تفضيلاً ما بين ٤٥٤ و ٥٥٢ درجة مئوية. وضغط يتراوح ما بين صفر و٢٧ ضغط جو والأكثر تفضيلاً ما بين ١ و ١٠ ضغط جو. ومعدل تدوير للهيدروجين يكفي لإنتاج نسبة جزيئجرامية mole من الهيدروجين إلى الهيدروكربون في التغذية إلى منطقة

تفاعل التشذيب ما بين ٠,١ و ٢٠ والأكثر تفضيلاً ما بين ٠,٥ و ١٠ وسرعة سائل حيزية ساعية liquid hourly space velocity للتغذية الهيدروكربونية فوق حفاز التشذيب تتراوح ما بين ٠,١ و ١٠ والأكثر تفضيلاً ما بين ٠,٥ و ٥، وعند درجات الحرارة هذه يتفاعل القصدير مع الفلزات المؤكسدة ليحل محل الأكسيجين في الفلزات.

ولبلوغ درجات حرارة جهاز التشذيب المناسبة. فمن الضروري غالباً تسخين أنابيب الفرن إلى درجات حرارة مرتفعة. وغالباً ما تتراوح درجات الحرارة هذه ضمن المدى من ٣١٦ إلى ٩٨٢ درجة مئوية وعادة من ٤٥٢ إلى ٦٧٧ درجة مئوية، وفي معظم الأحيان من ٤٨٢ إلى ٦٤٩ درجة مئوية. وكما ذكر أعلاه فقد وجد أن مشاكل الكربنة carburization وتراكم الفحم وتفري الفلز metal dusting في الأنظمة متدنية نسبة الكبريت مرتبطة بدرجات حرارة العملية المحلية مفرطة العلو، وتكون هذه المشاكل حادة بصفة خاصة في أنابيب فرن النظام حيث تكون درجات الحرارة العالية بصفة خاصة هي السائدة. وفي تقنيات التشذيب التقليدية حيث توجد مستويات عالية من الكبريت فإن درجة حرارة لسطح أنبوب الفرن تصل إلى ٦٣٤ درجة مئوية تعد أمراً معتاداً.

وبالرغم من ذلك لم يلاحظ أي أثر للكربنة carburization المفرطة أو تراكم الفحم أو تفري الفلز metal dusting. بيد أنه اكتشف في الأنظمة متدنية الكبريت أن الكربنة وتراكم الكربون وتفري الفلز المفرطة والسريعة حدثت في أنواع الفولاذ المحتوية على الكروم والموليبدنوم CrMo عند درجات حرارة تزيد على ٥١٠ درجة مئوية وأنواع الفولاذ الذي لا يصدأ عند درجات حرارة تزيد على ٥٥٢ درجة مئوية.

وعليه فإن ملامح الاختراع المميزة الأخرى هي خفض درجات حرارة السطوح الفلزية داخل أنابيب الفرن وخطوط النقل و/أو المفاعلات الخاصة بنظام التشذيب تحت المستويات المذكورة آنفاً. فعلى سبيل المثال، يمكن مراقبة درجات الحرارة باستخدام مزودجات حرارية thermocouples موزعة على مواقع عدة في نظام المفاعل. وفي حالة أنابيب الفرن يمكن ربط المزدوجات الحرارية بسطوحها الخارجية، ويفضل عند النقطة الأسخن من الفرن (عادة بالقرب من مخرج الفرن) وعند الضرورة يمكن إجراء تعديلات في تشغيل العملية للمحافظة على درجات الحرارة عند المستويات المرغوبة. وهناك تقنيات أخرى لخفض

تعرض سطوح النظام إلى درجات حرارة عالية غير مرغوبة بالمثل. فعلى سبيل المثال، يمكن استخدام مناطق انتقال الحرارة بواسطة أنابيب مقاومة (وأكثر كلفة في العادة) في المرحلة الأخيرة حيث تكون درجات الحرارة الأعلى في العادة.

بالإضافة يمكن إضافة الهيدرجين مفرط الإحماء بين المفاعلات في نظام التشذيب. كذلك يمكن استخدام شحنة حفاز أكبر ويمكن تجريد الحفاز بانتظام أكبر. وفي حالة الحفاز يتحقق هذا على أحسن وجه باستخدام عملية متحركة الطبقة حيث يسحب الحفاز من الطبقة الأخيرة ويجدد ويشحن إلى الطبقة الأولى. ويمكن خفض الكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting في نظام مفاعل التشذيب متدن الكبريت الخاص بالاختراع باستخدام بنيات معدات جديدة وظروف عملية أخرى. فعلى سبيل المثال، يكن بناء نظام المفاعل بأنابيب و/أو أجهزة تسخين مرحلية. وبكلمات أخرى يمكن صنع أجهزة التسخين أو الأنابيب التي تتعرض لظروف حرارة شديدة في نظام المفاعل من مواد أكثر مقاومة للكربنة من أنظمة مفاعلات التشذيب أي كتلك الموصوفة أعلاه. وبالإمكان الاستمرار في صنع أجهزة التسخين أو الأنابيب التي لم تتعرض لدرجات حرارة مفرطة العلو من مواد تقليدية.

وباستخدام مثل هذا النظام المرحلي في نظام المفاعل من الممكن خفض الكلفة الكلية للنظام (بما أن المواد المقاومة للكربنة carburization هي أكثر كلفة عموماً من المواد التقليدية) بينما لا يزال بالإمكان توفير نظام مفاعل مقاوم للكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting بدرجة كافية تحت ظروف التشذيب متدنية الكبريت. بالإضافة ينبغي أن يُيسر هذه إعادة تركيب أنظمة مفاعلات التشذيب القائمة لجعلها مقاومة للكربنة carburization وتفري الفلز metal dusting تحت ظروف التشغيل متدنية الكبريت بما أن جزءاً صغيراً من نظام المفاعل يحتاج إلى استبدال أو تعديل مع تصميم مرحلي.

وبالإمكان تشغيل نظام المفاعل كذلك باستخدام منطقتين حراريتين على الأقل، تكون درجة الحرارة في أحدهما هي العظمى وتكون درجة الحرارة في الأخرى عند أدنى قيمة لها. ويقوم هذا الأسلوب على ظاهرة كون تفري الفلز metal dusting له درجة حرارة عليا ودرجة حرارة دنيا حيث ينخفض تفري الفلز إلى أدنى قيمة له عند درجة حرارة "أعلى higher" من العليا وعند درجة حرارة "أدنى lower" من الدنيا. ويقصد بدرجات الحرارة الدنيا أي درجة

الحرارة التي تنفذ عندها أو قريباً منها عمليات التشذيب وتقع عند درجة حرارة أقل من تلك التي يبدأ عندها تفري الفلز metal dusting يسبب مشكلة.

وتشغيل أجزاء من نظام المفاعل في مناطق مختلفة درجة الحرارة ينبغي أن يخفض الفلز بقدر يعادل ما سيكون عليه الوضع لو كان نظام المفاعل عند درجة حرارة تحفز تفري الفلز metal dusting. كذلك فإن الفوائد الأخرى لمثل هذا النظام تشمل فعاليات محسنة لانتقال الحرارة والقدرة على خفض حجم المعدات نظراً لتشغيل أجزاء من النظام عند درجات حرارة أعلى. بيد أن تشغيل أجزاء من نظام المفاعل عند مستويات أدنى أو أعلى من تلك التي تساعد على حدوث تفري الفلز سينخفض فقط من المدى الحراري الذي يحدث فيه تفري الفلز لكن لن يلغيه تماما. ولا يمكن تجنب هذا الأمر بسبب تذبذب درجة الحرارة الذي يحدث من يوم ليوم أثناء تشغيل نظام مفاعل التشذيب. وخاصة التذبذب الذي يحدث أثناء بدء النظام وإيقافه كذلك تذبذب درجة الحرارة أثناء التدوير وأثناء تسخين موائع العملية في نظام المفاعل.

ويتعلق أسلوب آخر للإقلال إلى أدنى حد ممكن من تفري الفلز بتوفير حرارة للنظام باستخدام مواد خام مفرطة التسخين (كالهيدروجين) وبالتالي يتم الخفض إلى أدنى حد ممكن من الحاجة إلى تسخين الهيدروكربونات عبر جدران الفرن.

ويتضمن أسلوب تصميم عملية آخر توفير نظام مفاعل تشذيب قائم مسبقاً له أقطار أنابيب أوسع و/أو له سرعات أنبوبية أكبر. ويؤدي استخدام أقطار أنابيب أوسع و/أو سرعات أنبوبية أكبر إلى الخفض إلى أدنى حد من تعرض سطوح التسخين في نظام المفاعل للهيدروكربونات.

وكما تقدم ذكره فإن التشذيب المحفز معروف على نحو جيد في صناعة النفط ويتمضن معالجة أجزاء النفثا naphtha لتحسين درجة الأوكتان octane rating بإنتاج مركبات عطرية. وتتضمن تفاعلات الهيدروكربونات المهمة التي تحدث أثناء عملية التشذيب تحويل مركبات الهكسان الحلقية cyclohexanes إلى مركبات عطرية aromatics بنزع الهيدروجين dehydrogenation منها وتحويل مركبات ألكيل بنتان الحلقية alkylcyclopentanes إلى مركبات عطرية aromatics بالتشاكل dehydroisomerization ونزع الهيدروجين dehydrogenation وتحويل المركبات الهيدروكربونية غير الحلقية acyclic hydrocarbons إلى مركبات حلقية

عطرية aromatics بنزع الهيدروجين dehydrogenation منها. كذلك يحدث عدد من التفاعلات الأخرى بما في ذلك نزع الألكيل dealkylation من مركبات الألكيل بنزين alkylbenzene وتشكيل البارافينات isomerization of paraffins وتفاعلات تكسير بالهيدروجين hydrocracking تنتج هيدروكربونات غازية خفيفة light gaseous hydrocarbons مثل الميثان methane والإيثان ethane والبروبان propane والبوتان butane وينبغي خفض تفاعلات التكسير بالهدرجة hydrocracking إلى أدنى حد ممكن أثناء التشذيب لأنها تخفض من النواتج التي تقارب درجات غليانها درجة غليان البنزين وتخفض كذلك من الهيدروجين. وهكذا، يشير التعبير "التشذيب" في هذا البيان إلى معالجة تغذية هيدروكربونية عن طريق استخدام تفاعل واحد أو أكثر ينتج المركبات العطرية وذلك لتوفير منتج غني بالمركبات العطرية (أي نسبة المركبات العطرية فيه أعلى من نسبة المركبات العطرية في التغذية).

وبينما يوجه الاختراع الراهن نحو التشذيب المحفز أساساً فسيكون مفيداً بصفة عامة في إنتاج الهيدروكربونات العطرية من خامات تغذية هيدروكربونية متنوعة تحت ظروف التشذيب متدنية الكبريت. وبينما يعني التشذيب المحفز بصورة نمطية تحويل مركبات النفثا، فإنه يكن معالجة خامات تغذية أخرى بالمثل لتوفير منتج غني بالمركبات العطرية. وهكذا فبينما يعد تحويل مركبات النفثا naphtha تجسيداً مفضلاً فإن الاختراع الراهن يمكن أن يكون مفيداً لتحويل أو أرومة aromatization خامات تغذية متنوعة مثل الهيدروكربونات البارافينية paraffin hydrocarbons والهيدروكربونات الأوليفينية olefin hydrocarbons والهيدوكربونات الأسيتيلينية acetylene hydrocarbons والهيدروكربونات البارافينية الحلقية cyclic paraffin hydrocarbons والهيدروكربونات الأوليفينية الحلقية cyclic olefin hydrocarbons ومزيجات منها وبالتحديد المركبات الهيدروكربونية المشبعة saturated hydrocarbons.

ومن أمثلة الهيدروكربونات البارافينية paraffin hydrocarbons تلك التي فيها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون مثل عكسان n-hexane ومثيل بنتان methylpentane وعابتان n-haptane ومثيل هكسان methylhexane وثنائي مثيل بنتان dimethylpentane وعأوكتان n-octane ومن أمثلة الهيدروكربونات الأسيتيلينية acetylene hydrocarbons وتلك التي فيها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون مثل الهكساين hexyne والهبتاين heptyne والأكتاين octyne. ومن

أمثلة الهيدروكربونات البارافينية غير الحلقية acyclic paraffin hydrocarbons تلك التي فيها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون مثل ميثيل بنتان حلقي methylcyclopentane وهكسان حلقي cyclohexane وميثيل هكسان حلقي methylcyclohexane وثاني ميثيل هكسان حلقي dimethylcyclohexane. ومن الأمثلة النموذجية على الهيدروكربونات الأوليفينية olefin hydrocarbons تلك التي فيها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون مثل ميثيل بنتين حلقي methylcyclopentane، وهكسين حلقي cyclohexene ومثيل هكسين حلقي methylcyclohexene وثاني ميثيل هكسين حلقي dimethylcyclohexene.

وسيكون الاختراع مفيداً للتشذيب تحت ظروف متدنية الكبريت باستخدام تنوعات من حفازات التشذيب المختلفة. وتشمل هذه الحفازات فلزات المجموعة الثامنة النبيلة Noble Group VIII على أكاسيد غير عضوية مقاومة للحرارة كالبلاتين على ألومينا platinum on alumina والبلاتين والقصدير على ألومينا Pt/Sn on alumina والبلاتين والرينيوم على ألومينا Pt/Re on alumina وفلزات المجموعة الثامنة النبيلة Noble group VIII على زيوليت zeolite كالبلاتين Pt أو البلاتين والقصدير Pt/Sn والبلاتين والرينيوم Pt/Re على زيوليت zeolite مثل زيوليت نوع (L) L-zeolite وزيوليت نوع (ZSM-5) والسليكاليت silicalite وفلزات المجموعة الثامنة النبيلة على زيوليتات نوع (L) L-zeolites قلوية وقلوية أرضية متبادلة.

ويتضمن تجسيد مفضل للاختراع استخدام حفاز زيوليت واسع المسام large pore zeolite catalyst يتضمن فلز قلوي أو فلز قلوي ومشحون بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة. والأفضل على الإطلاق تجسيد حيث يستخدم الحفاز في تشذيب تغذية من النفثا naphtha.

ويشير التعبير "زيوليت واسع المسام large pore zeolite" بصفة عامة إلى زيوليت zeolite له قطر مسام فعال يتراوح ما بين ٦ و ١٥ انجستروم. وتتضمن الزيوليتات البولرية واسعة القطر المفضلة المفيدة في الاختراع أنواع الزيوليت zeolite (L) و(X) و(Y) وفوجاسيت faujasite. ولهذه الزيوليتات أحجام مسام ظاهرية تتراوح من ٧ إلى ٩ انجستروم. والأفضل على الإطلاق الزيوليت نوع (L) L-zeolite.

ويمكن التعبير عن تركيب الزيوليت من النوع (L) L-zeolite على صورة نسب جزيئجرامية بين الأكاسيد بالصيغة:

$$(0.9\text{-}1.3)\ M_{2/n}O : Al_2O_3\ (5.2\text{-}6.9)\ SiO_2 : YH_2O$$

وفي الصيغة أعلاه ترمز M على كاتيون cation وترمز n إلى تكافؤ M وقد تكون Y أية قيمة من صفر إلى حوالي ٩. ويوصف الزيوليت (L) L-zeolite ونمط تشتت الأشعة السينية x-ray diffraction الخاص به وخواص وطريقة تحضيره بالتفصيل في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣,٢١٦,٧٨٩ مثلاً والتي يدمج بيانها في هذه المواصفة ليكون مرجعاً. فمثلاً قد تتراوح النسبة الجزيئجرامية من السليكون إلى الألومنيوم من ١,٠ إلى ٣,٥.

ويمكن كتابة الصيغة الكيميائية للزيوليت (Y) Y-zeolite معبراً عنها كنسب جزيئجرامية بين الأكاسيد oxides على الصورة:

$$(0\text{-}7\text{-}1.1)\ Na_2O : Al_2O_3 : xSiO_2 : YH_2O$$

وفي الصيغة أعلاه X هي قيمة أكبر من ٣ وتصل حتى حوالي ٦. وY قيمة تصل إلى حوالي ٩. وللزيوليت (Y) Y-zeolite نمط حيود للأشعة السينية من المسحوق مميز ويجوز استخدامه مع الصيغة أعلاه لأغراض تحديد الماهية. ويوصف الزيوليت (Y) Y-zeolite على نحو أوفى في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣,١٣٠,٠٠٧ والتي يدمج محتواها في هذا البيان ليكون مرجعاً.

والزيوليت (X) X-zeolite هو عبارة عن منخل تركيبي جزيئي زيوليتي بلوري synthetic crystalline zeolite molecular sieve يمكن تمثيله بالصيغة:

$$(0\text{-}7\text{-}1\text{-}1)\ M_{2/n}O : Al_2O_3 : (2.0\text{-}3.0)\ SiO_2 : YH_2O$$

وفي الصيغة أعلاه ترمز M إلى فلز، خاصة فلز قلوي أو فلز أرضي قلوي وn هي تكافؤ M وY قد يكون لها قيمة حتى حوالي ٨ بالاعتماد على هوية M ودرجة تميؤ hydration الزيوليت البلوري crystalline zeolite. ويوصف الزيوليت zeolite ونمط تشتت الأشعة السينية الخاص به وخواصه وطريقة تحضيره على نحو أوفى في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٢,٨٨٢,٢٤٤ والتي تدمج محتواها في هذا البيان ليكون مرجعاً.

ويفضـــل وجود فلز قلـــوي أو فلـــز أرضي قـــلوي في الـــزيوليت واسع المسام large pore zeolite ويجوز أن يكون الفلز الأرضي القلوي باريوم barium أو سترونشيوم strontium أو كالسيوم calcium ويفضل باريوم. ويمكن دمج الفلز الأرضي القلوي في الزيوليت zeolite بالتركيب أو التشبع أو التبادل الأيوني ion exchange. ويفضل الباريوم على الفلزات الأرضية القلوية الأخرى حيث ينتج عنه حفاز أقل حمضية نوعاً ما. والحمضية القوية غير مرغوبة في الحافز لأنها تحفز التكسير مما ينتج عنه انتقائية أدنى.

وفي تجسد آخر، يمكن مبادلة جزء من الفلز القلوي مع الباريوم باستخدام تقنيات معروفة للتبادل الأيوني للزيوليتات zeolites. ويتضمن هذا ملامسة الزيوليت zeolite مع محلول يحتوي على فائض من أيونات الباريوم الثنائية الموجبة B^{++} ions. وفي هذا التجسيد ينبغي أن يحتوي الباريوم، على نحو مفضل، من ٠,١٪ على ٣٥٪ بالوزن من الزيوليت zeolite.

وتشحن الحفازات الزيوليتية واسعة المسام large-pore zeolite المستخدمة في الاختراع بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة مثل النيكل nickel والروثينيوم ruthenium والروديوم rhodium والبالاديوم palladium والإيريديوم iridium والبلاتين platinum. وفلزات المجموعة الثامنة المفضلة هي الإيريديوم iridium وبالأخص البلاتين platinum. وهذه أكثر انتقائية بالنسبة لتكوين مركبات حلقية بنزع الهيدروجين كذلك فإنها أكثر استقراراً تحت ظروف تفاعل تكوين مركبات حلقية بنزع الهيدروجين dehydrogenation من فلزات المجموعة الثامنة الأخرى. وإذا ما استخدمت فإن النسبة المئوية المفضلة لوزن البلاتين platinum في الحفاز هي ما بين ٠,١٪ و ٥٪.

وتدمج فلزات المجموعة الثامنة في الزيوليتات واسعة المسام large pore zeolites بالتركيب أو التشبع أو تبادل الأيونات في محلول مائي لملح مناسب. وعند الرغبة بدمج فلزين من فلزات المجموعة الثامنة في الزيوليت فيمكن تنفيذ العملية في نفس الوقت أو بصورة تعاقبية.

ولبلوغ فهم أوفى للاختراع الراهن فالأمثلة التالية توضح ملامح مميزة معينة من الاختراع. بيد أنه ينبغي إدراك أن الاختراع الراهن غير مقتصر بأية صورة من الصور على التفاصيل المحددة المذكورة فيها.

الأمثلة: يمكن أن تنتج إجراءات تخفيف الإجهاد عند درجة حرارة مرتفعة المطبقة على الفولاذ في الهواء أثناء إنشاء معمل التكرير وأنظمة الأفران قشوراً أكسيدية. وهذه القشور الأكسيدية شديدة التفاعل في أجواء الكربنة. وتختبر الفقرات التالية القشور الناتجة في معالجات أكسدة نمطية (ساعة أو ساعتين عند درجة حرارة ٨٩٩ مئوية في الهواء)، وكيف تتصرف هذه القشور في أجواء الكربنة وكيف تستجيب لوضع طلاء من القصدير مباشرة عليها.

والمواد الخاضعة للتمحيص هي عينات فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ حُضرت بمعالجتها بتسخينها في الهواء في فرن كهربي لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة ٨٩٩ مئوية. وعولجت عينات لمدة ساعتين ونصف الساعة في الهواء في أفران كهربية وأفران تعمل باللهب. وقد اختبرت هذه المواد كما حضرت في الحالة المؤكسدة. وعرضت عينات إضافية لظروف كربنة في جهاز كربنة على المنضدة لفترات مختلفة تتراوح من بضع ساعات إلى أسبوع عند درجات حرارة تتراوح من ٤٥٤ إلى ٦٤٩ درجة مئوية. وقد طليت عينات أخرى بطلاء قصدير وأنضجت (أي اختزلت reduced) وتم اختبارها. وعرضت عينات أخرى تمت وقايتها لظروف كربنة عند درجة ٦٢١ مئوية حتى فترة أسبوعين.

وقد أظهر التحليل باستخدام المجهر الإلكترون والتحليل الوصفي أن القشور الأكسيدية التي قد تتشكل في الهواء عند درجات حرارة مرتفعة قد تكون سميكة ومعقدة. وتتكون هذه نموذجياً من ثلاث طبقات. الخارجية منها هي الهيماتيت hematite (Fe_2O_3). والوسطى هي الماجنتيت magnetite (Fe_3O_4) والداخلية هي الفيروكروميت ferrochromite ($FeCr_2O_4$). وقد يحتوي الماجنتيت magnetite على بعض الكروم. وقد تحتوي طبقة الكروميت على تداخلات فلزية غنية بالكروم الدقيق. وفي جو كربنة تصبح الأكاسيد مختزلة إلى حد كبير إلى ترسبات من فلز الحديد المسامي الدقيق شديد التفاعل ويتحول إلى كوك عند درجات حرارة متدنية حتى ٤٥٤ مئوية. ولهذا السبب قد ينتج عن الأسطح المؤكسدة مشاكل تجمع الفحم خطيرة.

ويمكن وضع طلاء واق، على سبيل المثال، طلاء قصدير مباشرة على أسطح الفولاذ المؤكسدة. ويتفاعل القصدير مع الحديد في القشور الأكسيدية لتكوين طبقة تمنع تجمع الفحم، على سبيل المثال، قصديريد الحديد iron stannide على أكسيد الكروم chromium oxide. وإذا لم

تكون القشور سميكة بحيث تستهلك كامل القصدير يتخلل القصدير المتبقي طبقة أكسيد الكروم للتفاعل مع سطح الفولاذ.

وتوفر الفقرات التالية وصفاً للملاحظات المختلفة المعروفة عند فحص عينات من فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ قد تعرضت لأجواء أكسدة و/أو كربنة carburization. وتوضح هذه الملاحظات توضيحاً إضافياً في الأشكال من (١) إلى (٣٠). والمشاهدات المذكورة أعلاه وأخرى غيرها موضحة فيما يلي.

عولج أنبوب فرن من فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ عند درجة حرارة ٨٩٩ درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة واحدة وقطع إلى قطع ملائمة للتحليل petrographic الوصفي. وثبتت عينة جديدة في راتنج ايبوكسي epoxy resin وطحنت و صقلت للاختبار باستخدام التحليل الوصفي والمسح بالمجاهر الالكترونية. واختبرت عينات إضافية في جهاز كربنة على المنضدة لفترات متنوعة عند ٥٣٧,٨ و ٥٥١,٧ و ٥٦٦ و ٦٢١ و ٦٢١ و٦٤٩ مئوية في جو من حوالي ١٪ طولوين toluene في ٧٪ بروبان propane في هيدروجين. وحضرت هذه العينات لأغراض التحليل الوصفي والمسح بالمجهر الالكتروني.

وكبتت فاعلية عينة أخرى باستخدام طلاء من القصدير tin-passivated. وسمح للطلاء بأن يجف طوال الليل. ومن ثم سخنت العينة في مخلوط ٤٪ هيدروجين في نيتروجين بمعدل ١١١ درجة في الساعة حتى ٥١٠ درجة مئوية وحفظت عند هذه الدرجة لمدة ٢٠ ساعة. ومن ثم عرضت هذه العينة إلى جو الكربنة لمدة أسبوعين عند ٦٢١ درجة مئوية. وبعد أسبوع واحد أوقف اختبار الكربنة carburization لحظياً لفحص العينة.

وقد أظهر التحليل الوصفي والمسح بالمجهر الالكتروني للفولاذ الغض المعالج بالحرارة قشوراً أكسيدية oxide scales منتظمة متدنية السمك (٥ ميكرون) وملتصقة جيداً بالأسطح المعرضة للهواء (الشكل ١). وبالتكبير العالي تبين أن هناك تكون مضاعف للقشور duplex scale من طبقة غير داخلية وبلورات مشتقة من الفيروكروميت ferrochromite وطبقة خارجية من الماجنتيت magnetite (الشكل (٢)). واخترقت القشور الأكسيدية سطح الفولاذ على امتداد حدود العروق منتجة نمطاً معنياً.

وقد أظهر التحليل باستخدام المسح بالمجهر الالكتروني أن سطح الفولاذ قد نفذ من الكروم بينما بقي غنياً نسبياً بالنيكل وعليه، يعتقد بأن التركيب قد يكون شديد التفاعل بدرجة أكبر في جو كربنة من تركيب فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ من النمط العادي غير المؤكسد.

والتعديل الذي طرأ على تركيب سطح الفولاذ يوضح أن القشور الأكسيدية غنية بالكروم وخالية من النيكل. والنسبة الوزنية المئوية من الكروم والحديد والنيكل لكل طبقة واردة ههنا فيما يلي:

النسبة المئوية للوزن wt٪	الأكسيد الداخلي inner oxide $FeCr_2O_4$	الأكسيد الخارجي outer oxide Fe_3O_4
الكروم Cr ٪	٦٥,٠	٦,٨
الحديد Fe ٪	٢٨,٠	٩١,٢
النيكل Ni ٪	٦,٨	١,٠

عرضت عينة من هذا الفولاذ المؤكسد لمدة ٥ أيام عند درجة ٥٣٧,٨ مئوية في جو كربنة. ولم يظهر الكوك على هذه العينة في هذا الاختبار. طبقة الماجنتيت من القشور الأكسيدية إلى فلز حديدي الحبيبات بالكامل. (الشكلان (٣) و(٤)).

وميل القشور الأكسيدية إلى التفتت إلى حبيبات فلز شديدة التفاعل دقيقة الحجم في جو الكربنة موضح في الشكل (٥). وبعد ٥ ساعات فقط عند درجة حرارة ٦٢١ درجة مئوية، تراكم الكوك على الأسطح المؤكسدة بكميات كبيرة بينما لم يتأثر الفولاذ الخام إلا قليلاً.

وقد وفر الطلاء القصديري tin coating الحماية ضد تراكم الفحم والكربنة carburization لأسبوعين اثنين عند درجة حرارة ٦٢١ مئوية على جميع الأسطح بما في ذلك السطوح المؤكسدة كما هو مبين في الشكل (٦).

وقد لوحظ تراكم شديد للفحم على الأسطح المؤكسدة على عينات تعرضت لجو الكربنة carburization لمدة ٢٥ ساعة عند درجة ٥٢٩,٧ درجة مئوية ولمدة ساعتين ونصف الساعة عند ٦٤٩ درجة مئوية (انظر الشكلين (٧) و(٨)).

وتبين صورة مجهرية فوتوغرافية لعينة معرضة لجو كربنة carburization عند درجة حرارة ٦٤٩ مئوية (الشكل (٩)) أن أكسيد الحديد تحلل وأن هجوم التنقر pitting والكربنة carburization قد حدث محلياً على الفولاذ الموجود في الطبقة التحتية كذلك. ويبين هذا أن القشور الأكسيدية أو تراكم حبيبات الأكسيد قد يعدي الفولاذ المقاوم بمشاكل تراكم الفحم. والأسطح الخام من هذه العينة قد فقدت بريقها تماماً. وبالتكبير العالي تبين أن الأكسيد الغني بالكروم قد دام واستمر يوفر بعض الحماية للفولاذ (الشكل (١٠)).

ويوضح الشكلان (١١) و(١٢) عند تكبير مرتفع كيف تفاعل الطلاء القصديري مع الأسطح الفولاذية المؤكسدة والخاملة، على الترتيب، من خلال خطوة اختزال. ويوضح الشكل (١١) أن طبقة أكسيد الحديد قد تفاعلت بشدة مع القصدير لإنتاج سلسلة من مركبات قصديريد الحديد iron stannides.

وبقيت طبقة بلورات الفيروكروميت ferrochromite تحت القصديريد stannide. وبقيت بعد الزيادة في القصدير فوق القصديريد stannide. ويعطي التحليل الوصفي والمسح بالمجهر الالكتروني للفيروكروميت النسب التالية:

كروم Cr ٪	٥٨,٧
حديد Fe	٣٠,٤
نيكل Ni	٢,٣
نيوبيوم Nb	٤,١
No	٠,٢
Sn	٦,٩

وعلى سطح الفولاذ الخام (الشكل (١٢)) تشكلت طبقة ملساء متصلة من القصديريد (طورين taurine) بسمك حوالي ٤ ميكرون.

ولأن القصديريد stannide لم يطلى مباشرة على الفولاذ على السطح المؤكسد فقد اعتقد أن الوضع المباشر لطلاء القصدير الواقي على سطح مؤكسد قد لا يكون عملياً. لكن من المثير للدهشة بقاء الطلاء على نحو جيد. وبشكل مثير للدهشة بدرجة أكبر وبعد أسبوعين عند درجة حرارة ٦٢٦ مئوية في جو مكربن انتشرت طبقة القصديريد عبر طبقة الفيروكروميت

ferrochromite لمهاجمة سطح الفولاذ تحتها مما ينتج عنه طلاء متصل من القصديريد stannide بشكل مباشر على الفولاذ (الأشكال ١٣، ١٥ و ١٦). وقد اختزل معظم الفيروكروميت إلى اسكوليت (Cr_2O_3). وقد أظهرت هذه التجربة أيضاً أن كلاً من الاسكوليت والقصديريد يثبطان عملية التكويك. وقد أظهر التحليل الوصفي والمسح بالمجهر الالكتروني النسب التالية:

كروم Cr ٪	٧٢,٧
حديد Fe	٧,١
نيكل Ni	١,٣
نيوبيوم Nb	١٥,١٥
موليبدنوم Mo	٠,٠
قصدير Sn	٩,٢

ويبين الشكل (١٤) أن الوضع المباشر لطلاء قصدير على سطح فولاذ خام ينتج طلاء قصديريد stannide أملس ومتصل على الفولاذ وبلغ هذا الطلاء سمك ١٥ ميكرون بعد أسبوعين في جو كربنة عند درجة ٦٢١ مئوية. وبعد الفروق في سمك طبقات القصديريد stannide على عينات مختلفة كانت متوقعة. بيد أن معظم التفاوت في السمك على هذه العينة يعتقد بأنه نتيجة لدرجات مختلفة من تفاعل القصدير المتوفر مع الفولاذ في الطبقة السفلية (قارن الشكل (١٢)).

اختبرت عينات من أنبوب فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ مأخوذ من الفرن كان قد عولج بتسخين في الهواء في فرن يوقد بالغاز لمدة ساعتين ونصف الساعة بعد التعرض لجو كربنة بنسبة ١٪ طولوين toluene تقريباً في ٧٪ بروبان propane في هيدروجين لمدة ٣ ساعات عند درجة ٥٦٥,٦ مئوية. وفي عينة أخرى لها سطح مؤكسد واحد وأربعة سطوح أخرى خام مطلية بطلاء قصديري حديدي من Fe_2O_3 (بينما طلي السطح المؤكسد الآخر بطلاء من القصدير فقط) من النوع (PM 300 A2). وقد اختزل الطلاء الحديدي ferruginous paints في H_2N_2 بنسبة ٥٠/٥٠ عند درجة ٥١٠ مئوية. ولم يختزل طلاء القصدير المجرد قبل التعرض لجو الكربنة. ثم عولجت العينة في جو كربنة carburization عند درجة ٦٢١ درجة مئوية لمدة ٥ أيام.

ويظهـر الشكـلان (١٧) و(١٨) أن المعالجـة الحرارية أنتجت قشور أكسيدية oxide scales أسمك وأكثـر تعقيداً من المعالجة السابقة. وكـان متوسط سمك القشور حوالي ٤٠ ميكرون. وقد تكونت من طبقة خارجية من الهيماتيت hematite (Fe_2O_3) وطبقة متوسطة من الماجنتيت magnetite (Fe_3O_4) وطبقة داخلية من الفيروكروميت ferrochromite مع حبيبات أقل من ١ ميكرون حجماً من فلز غني بالنيكل والطبقة الداخلية الأخيرة تكونت من فيروكروميت ferrochromite نقي. وظلال الحبيبات الفلزية في طبقة الفيروكروميت ferrochromite يعتقد بأنها ناتجة عن التحلل عند درجة حرارة متدنية لطور من النمط فوستيت wüstite-type. ولم يتم الكشف عن منطقة خالية من الكروم غنية بالنيكل عند سطح الفولاذ في هذه العينة كما هي الحال مع العينة المؤكسدة. وقد أعطي بالتحليل الوصفي وباستخدام المجهر الماسح الالكتروني النتائج التالية:

النسب المئوية للوزن wt٪	فيروكروميت ferrochromite	ماجنتيت magnetite	هيماتيت hematite
الكروم Cr ٪	٤٨,٢	١,٢	٠,٥
الحديد Fe	٤٤,٧	٩٨,٦	٩٩,٨
النيكل Ni	٥,٩	٠,٢	٠,٠
نيوبيوم Nb	٠,٨	٠,٠	٠,٠
موليبدنوم Mo	٠,٩	٠,٠	٠,٠

وقد تراكم الفحم على الأسطح المؤكسدة بصورة زائدة بعد ثلاث ساعات فقط عند درجة حرارة ٥٦٥,٦ مئوية (الشكل (١٩)). وحدث تكويك بسيط على السطوح الخام المجاورة. وعلى نحو مثير للدهشة فقد وفر الطلاء القصديري تقريباً حماية كافية ضد التكويك والكربنة carburization بعد ٥ أيام عند درجة حرارة ٦٢١ مئوية (الشكل ٢٠).

والجانب السفلي من العينة في الشكل (٢) قد طلي بطلاء قصديري مرض. وتظهر صورة مجهرية فوتوغرافية (الشكل ٢١) أن القصديريد الناتج طلي وتخلل طبقة الكروميد في

صورة عروق سادا الجسيمات الفلزية الغنية بالكروم شديدة التفاعل وحامياً طبقة الفولاذ التحتية.

وقد طلي الجانب العلوي من العينة في الشكل (٢٠) بطلاء قصديري حديدي متنوع احتوى على ٥٪ مسحوق ناعم من Fe_2O_3. وعلى نحو غير متوقع، قد لوحظ أن وجود بعض أكسيد الحديد iron oxide الناعم الحبيبات يساعد القصدير في الطلاء على التفاعل مع الفولاذ الذي لا يصدأ منتجاً طلاءات أسمك من القصديريد stannide.

ويبين الشكل (٢٢) أن القصديريد stannide قد طلي على نحو فعال معظم الفيروكروميت ferrochromite. بيد أن طلاء القصديريد stannide الموضعي قد اخترق مما عرض طبقة الفيروكروميت ferrochromite والفولاذ السفليين underlying ferrochromite and steel إلى جو الكربنة carburization. وقد قشرت الطلاءات النشطة عند هذه المواقع المحددة بعض الوقاية القصديريدية مما عرض نسبة أكبر من الفولاذ للتكويك. وبالتكبير العالي كما في الشكل (٢٣)، يوضح هناك أن طلاء القصدير المحض كان قادراً على اختراق طبقة الفيروكروميت ferrochromite لإنتاج طلاء قصديريد stannide غير متقطع ومباشرة على الفولاذ. وفي الشكل (٢٤) يتضح هناك أن بعض القصديريد stannide تشكل مباشرة على سطح الفولاذ لكن كان شكل بقع وغير متصل.

وتوضح النتائج المبينة آنفاً أن من المستحيل وضع طبقة الفولاذ القصديري الواقي مباشرة على طبقة سميكة من الأكسيد على الفولاذ. لكن من المفضل أن لا يكون الأكسيد سميكاً إلى الحد الذي يتغلب على القصدير في الطلاء. لذلك فمن المفضل وضع كمية كافية من القصدير ليتفاعل مع الفولاذ التحتاني نفسه. وتبرهن هذه النتائج أيضاً على أنه بوجود فائض من الحديد في القشور الأكسيدية فمن غير الضروري إضافة أكسيد الحديد إلى تركيبة الطلاء.

عولج أنبوب فرن من فولاذ لا يصدأ من الدرجة ٣٤٧ في الهواء والنيتروجين لمدة ساعتين ونصف الساعة في فرن كهربي وعرضت لجو كربنة carburization يتكون من ١٪ تقريباً طولوين toluene في ٧٪ بروبان propane في هيدروجين عند درجة ٤٨٢ مئوية لمدة ٥ أيام.

وقد أظهرت عينة فولاذ عولجت بالحرارة قشوراً أكسيدية معقدة complex oxide scale على السطح المعرض للهواء (الشكلين (٢٥) و(٢٧)). والسطح المعرض للنيتروجين كان عليه آثار من التأثر بالأكسيد والكلوريد (الشكلان (٢٦) و(٢٨)) وعلى نحو يبعث على الاهتمام. هناك منطقة حافة بسمك ١٠ ميكرونات غنية بحبيبات كربيد carbide غنية بالكروم مشتتة. وبعض الكربيدات carbides أو يحتمل النيتريدات nitrides تحدث كذلك مشتتة على امتداد الفولاذ. وقد ظهرت كربيدات مماثلة في عينة الفولاذ الذي لا يصدأ المسخنة في الهواء عند درجة ٧٠٤ مئوية لمدة ٢٤ ساعة. وتعزى هذه الكربيدات carbides إلى التفاعل مع ثاني أكسيد الكربون.

عرضت عينة من الفولاذ المعالج بالحرارة إلى جو كربنة carburization عند درجة ٤٨٢ مئوية لمدة ٥ أيام. وقد لوحظ بعض تراكم الفحم والتفري dusting على الأسطح المؤكسدة (الشكلان (٢٩) و(٣٠)). ويوضح الشكل (٣٠) أن الأكسيد في البداية انخفض إلى فلز حديد مسامي دقيق تفاعل فيما بعد مع جو الكربنة carburization.

الخلاصة:

أن القشور الأكسيدية oxide scales التي تتشكل على أنواع الفولاذ عند درجات حرارة مرتفعة في الهواء قد تكون سميكة ومعقدة. وتتكون نمطياً من ثلاث طبقات. في الطبقة الخارجية هي الهيماتيت hematite (Fe_2O_3) والطبقة الوسطى هي الماجنتيت magnetite (Fe_3O_4) والطبقة الداخلية هي الفيروكروميت ferrochromite ($FeCr_2O_4$). وقد يحتوي الماجنتيت magnetite على بعض الكروم chromium. وقد تحتوي طبقة الكروميت chromite على تداخلات فلزية غنية بالنيكل دقيقة ناعمة nickel-rich metal. وفي جو كربنة carburizing تصبح الأكاسيد مختزلة إلى حد كبير إلى فلز حديد iron metal دقيق شديد التفاعل ويتحول إلى فحم عند درجات قد تكون منخفضة حتى ٤٥٤ مئوية. ولهذا السبب فإن الأسطح المؤكسدة ينتج عنها مشاكل خطيرة بسبب تجمع الفحم الناتج عن الكربنة carburization.

وبوضع طلاء واق على سبيل المثال طلاء قصدير tin مباشرة على أسطح فولاذ مؤكسدة oxidized steel surfaces بتفاعل الطلاء مع الحديد iron في القشور الأكسيدية oxide scales لتكوين طبقة تمنع الكربنة carburization من قصديريد الحديد iron stannide على أكسيد الكروم chromium oxide. وإذا لم تكن القشور سميكة بحيث تستنفذ كامل القصدير فالقصدير المتبقي يخترق طبقة أكسيد الكروم chromium oxide ليتفاعل مع سطح الفولاذ. وقد تتشكل طبقة متصلة من القصديريد stannide الواقي على الفولاذ بهذه الطريقة.

وبينما وصف الاختراع أعلاه من وجهة نظر التجسيدات المفضلة، فمن المفهوم أن بعض التغيير والتعديلات يمكن إجراؤها. مثل هذه التغييرات والتعديلات على التجسيدات المفضلة والواضحة لأولئك المتمرسين في التقنية الصناعية تعتبر ضمن مجال الاختراع كما هو معرف بمطالب الحماية التالية:-

عناصر الحماية

١- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming تشتمل على (١) معالجة نظام مفاعل تشذيب reforming reactor system يتعرض سطح واحد على الأقل منه للهيدروكربونات hydrocarbons المشتملة على أكسيد فلز metal oxide أو أكاسيد فلزية metal oxides وذلك بطلاء جزء على الأقل من السطح من نظام مفاعل التشذيب reforming reactor system المذكور المشتمل على أكاسيد فلزية metal oxides بمادة أكثر مقاومة للكربنة carburization من الجزء المذكور قبل الطلاء، ومفاعلة المادة المذكورة مع أكسيد فلز metal oxide على الأسطح المذكورة وتثبيت أو إزالة جزء على الأقل من الأكسيد oxide في أكسيد الفلز metal oxide المذكور من نظام المفاعل reactor system و(٢) تشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming في نظام المفاعل reactor system المذكور تحت ظروف التشذيب reforming متدنية الكبريت sulfur.

٢- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ حيث تشتمل المواد المقاومة للكربنة carburization على مواد تشتمل على النحاس copper والقصدير tin والزرنيخ arsenic والأنتيمون antimony والبزموث bismuth والكروم chromium والجرمانيوم germanium والإنديوم indium والسيلينيوم selenium والتيليريوم tellurium أو النحاس الأصفر brass .

٣- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ٢ حيث تشتمل المواد المقاومة للكربنة carburization على قصدير tin وزرنيخ arsenic وأنتيمون antimony أو بزموث bismuth.

٤- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ٣ حيث تشمل المواد المقاومة للكربنة carburization المذكورة على القصدير tin.

٥- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ حيث تشتمل خطوة التشذيب reforming المذكورة على التشذيب reforming في وجود حفاز زيوليت واسع المسام large-pore zeolite catalyst بما في ذلك فلز قلوي alkali metal أو فلز أرضي قلوي alkaline earth metal ومشحون بفلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة group VIII metals.

٦- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ٥ حيث تلامس تغذية النفثا naphtha مع حفاز زيوليت واسع المسام large-pore zeolite catalyst بما في ذلك فلز قلوي alkali metal أو فلز أرضي قلوي alkaline earth metal ومشحون مع فلز واحد أو أكثر من فلزات المجموعة الثامنة group VIII metals، وحيث جزء على الأقل من نظام المفاعل reactor system له مقاومة للكربنة carburization بدرجة أكبر من الفولاذ الطري mild steel تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

٧- طريقة لتشذيب reforming الهيدروكربونات hydrocarbons وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ تشتمل على التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system في جزء على الأقل منه، له مقاومة للكربنة carburization أكبر من الفولاذ الطري mild steel تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

٨- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ تشتمل على التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system، في جزء على الأقل منه، له مقاومة للكربنة carburization أكبر من أنواع الفولاذ المعالج بالألمونيوم aluminized steel تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

٩- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١

تشتمل على التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system، في جزء على الأقل منه له مقاومة للكربنة carburization أكبر من أنواع الفولاذ السبائكي alloy steel تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

١٠- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ تشتمل التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur في جزء من أنبوب فرن furnace tube على الأقل من نظام المفاعل reactor system في تلامس مع الهيدروكربونات hydrocarbons له مقاومة للكربنة carburization أكبر من أنواع الفولاذ الطري mild steel.

١١- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ تشتمل التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur في جزء على الأقل من نظام المفاعل reactor system في تلامس مع الهيدروكربونات hydrocarbons حيث ذلك الجزء مكون من سبيكة من Cu و Cu-Sn alloy Sn أو سبيكة من Cu و Cu-Sb alloy Sb.

١٢- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ حيث المادة المذكورة توضع في صورة تصفيح plating أو طلاء paint أو أي نوع آخر من الطلاء لمادة بناء قواعد تحتية base construction material.

١٣- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ حيث المواد توضع بالطلاء الكهربائي electroplating أو ترسيب البخار vapour deposition أو النقع في حمام مصهور soaking in molten bath.

١٤- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١

حيث المادة المذكورة فعالة في الاحتفاظ في مقاومتها للكربنة carburization بعد الأكسدة oxidation.

١٥- طريقة لتشذيب الهيدروكربونات hydrocarbons reforming وفقاً لعنصر الحماية رقم ١ حيث أنه بعد التشذيب reforming تكون المقاومة قياساً بهشاشة embrittlement أقل من ١,٥ ملم في السنة.

١٦- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system تشتمل على (١) معالجة نظام المفاعل reactor system، على الأقل سطح واحد منه يشتمل على أكسيد فلز metal oxide أو أكاسيد فلزية metal oxides بأن يتعرض للهيدروكربونات hydrocarbons بطلاء جزء على الأقل من سطح نظام المفاعل reactor system المذكور الذي يشتمل على الأكاسيد الفلزية metal oxides بمادة أكثر مقاومة تحت ظروف التفاعل للكربنة carburization من الجزء المذكور مثل الطلاء coating، ومفاعلة المادة المذكورة مع أكسيد الفلز metal oxide على الأسطح المذكورة وتثبيت أو إزالة جزء على الأقل من الأكسيد oxide في أكسيد الفلز metal oxide المذكور من نظام المفاعل reactor system و(٢) مفاعلة هيدروكربون hydrocarbon في نظام المفاعل reactor system تحت ظروف من درجة الحرارة مرتفعة تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

١٧- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٦ حيث تشتمل المواد المقاومة للكربنة carburization المذكورة على نحاس copper وقصدير tin وزرنيخ arsenic وأنتيمون antimony وبزموث bismuth وكروم chromium وجرمانيوم germanium وإنديوم indium وسيلينيوم selenium وتيليريوم tellurium أو نحاس أصفر brass.

١٨- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٧ حيث تشتمل المواد المقاومة للكربنة carburization المذكورة على قصدير tin وزرنيخ arsenic وأنتيمون

antimony وبزموث bismuth.

١٩- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٨ حيث تشتمل المواد المقاومة للكربنة carburization المذكورة على قصدير tin وزرنيخ arsenic وأنتيمون antimony وبزموث bismuth.

٢٠- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٩ حيث المادة المقاومة للكربنة carburization المذكورة تشتمل على قصدير tin.

٢١- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٦ تشمل التشذيب reforming في نظام مفاعل reactor system، جزء منه على الأقل له مقاومة للكربنة carburization أكبر من مقاومة الفولاذ الطري mild steel تحت ظروف التشذيب reforming متدنية الكبريت sulfur.

٢٢- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٦ تشمل التشذيب reforming وفيه نظام المفاعل reactor system المذكور جزء منه على الأقل له مقاومة للكربنة carburization أكبر من مقاومة الفولاذ المعالج بالألمونيوم aluminized steel تحت ظروف التشذيب reforming متدنية الكبريت sulfur.

٢٣- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية ١٦ حيث يكون فيه جزء على الأقل له مقاومة للكربنة carburization أكبر من مقاومة أنواع السبائك الفولاذية alloy steels تحت ظروف متدنية الكبريت sulfur.

٢٤- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٦ يكون فيه جزء على الأقل في تلامس مع الهيدروكربونات hydrocarbons ومصنوع من سبيكة من

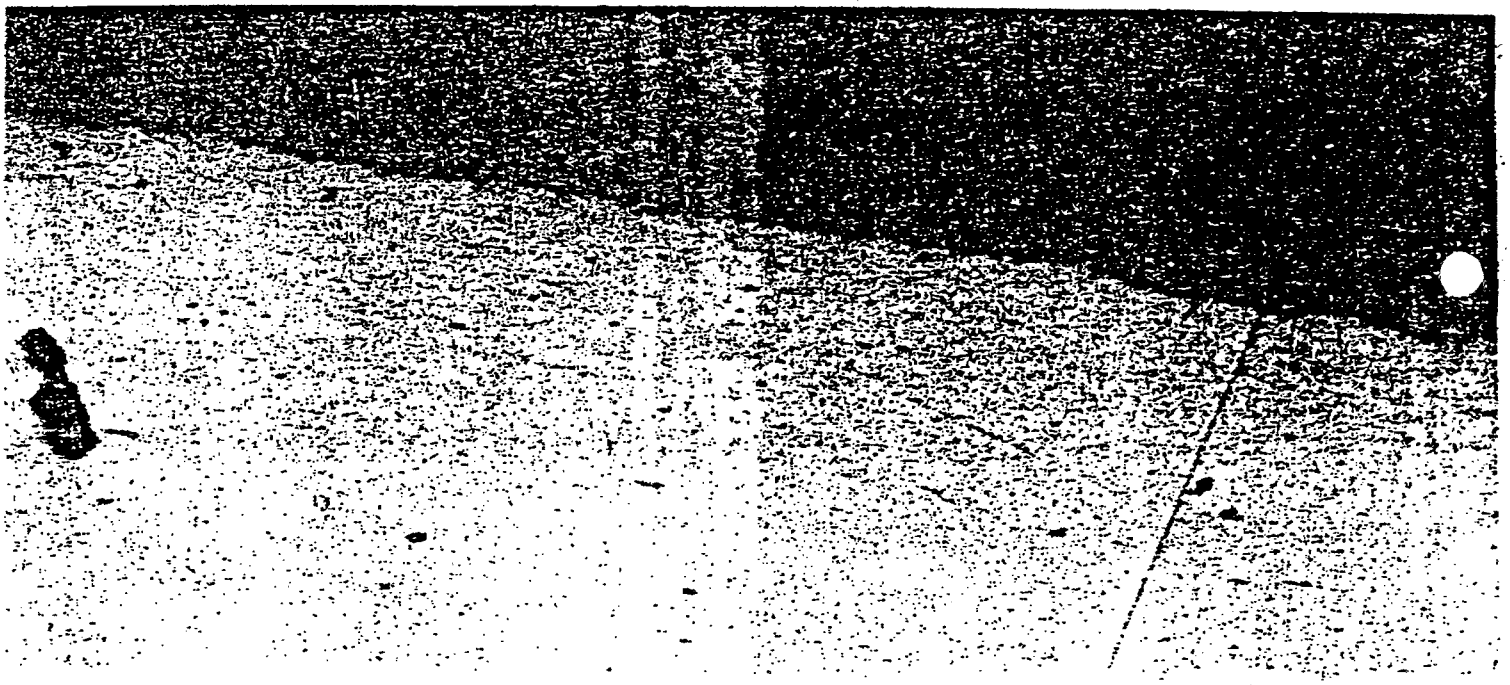
Cu و Cu-Sn alloy Sn أو من سبيكة من Cu و Cu-Sb alloy Sb.

٢٥- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٦ حيث المادة المذكورة تطلى في صورة تصفيح plating ، أو كسو cladding ، أو طلاء paint أو أية طريقة طلاء أخرى لمادة بناء قواعد تحتية base construction material.

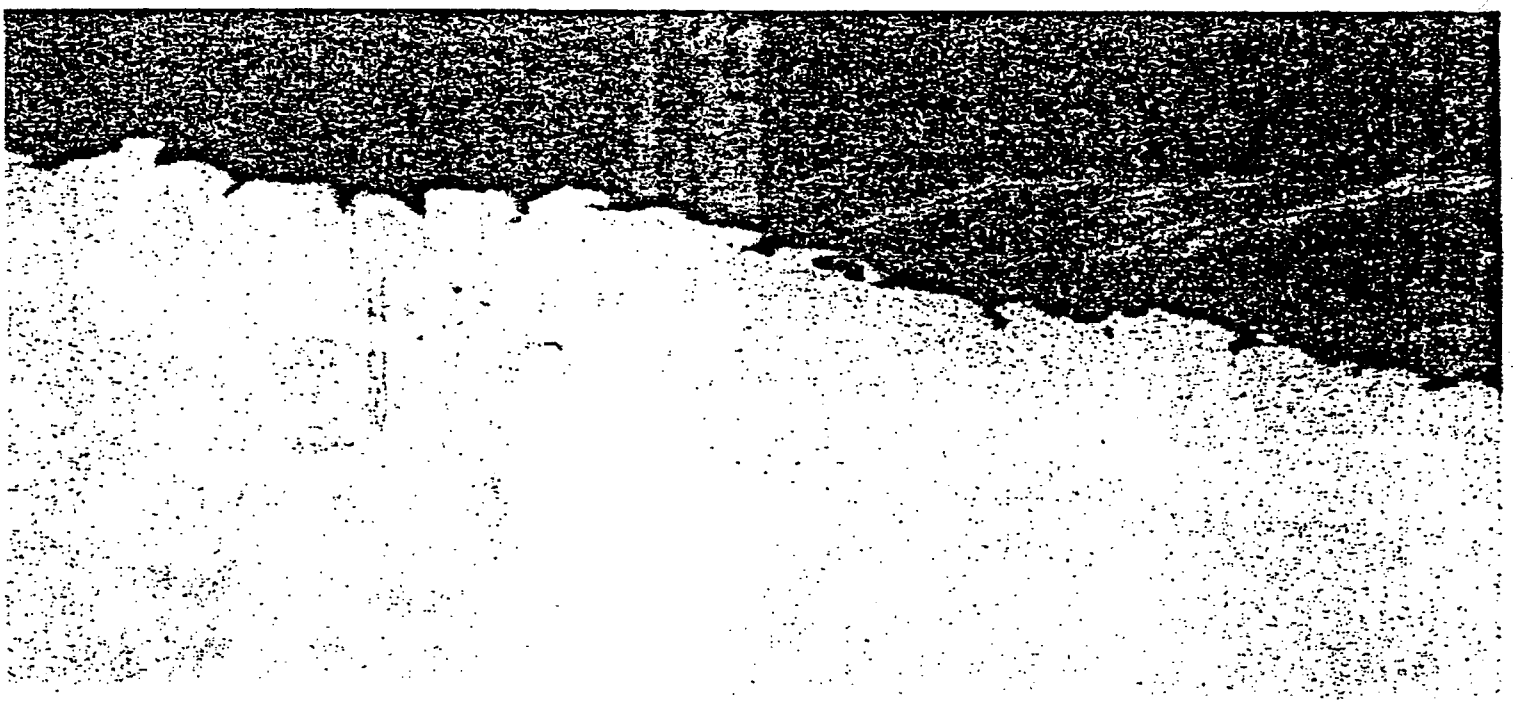
٢٦- الطريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٦ حيث يوضع طلاء القصدير بالطلاء الكهربائي electroplating أو بترسيب البخار vapour deposition أو النقع في حمام مصهور molten bath.

٢٧- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٦ حيث المادة المذكورة فعالة في الاحتفاظ في مقاومتها للكربنة carburization بعد الأكسدة oxidation.

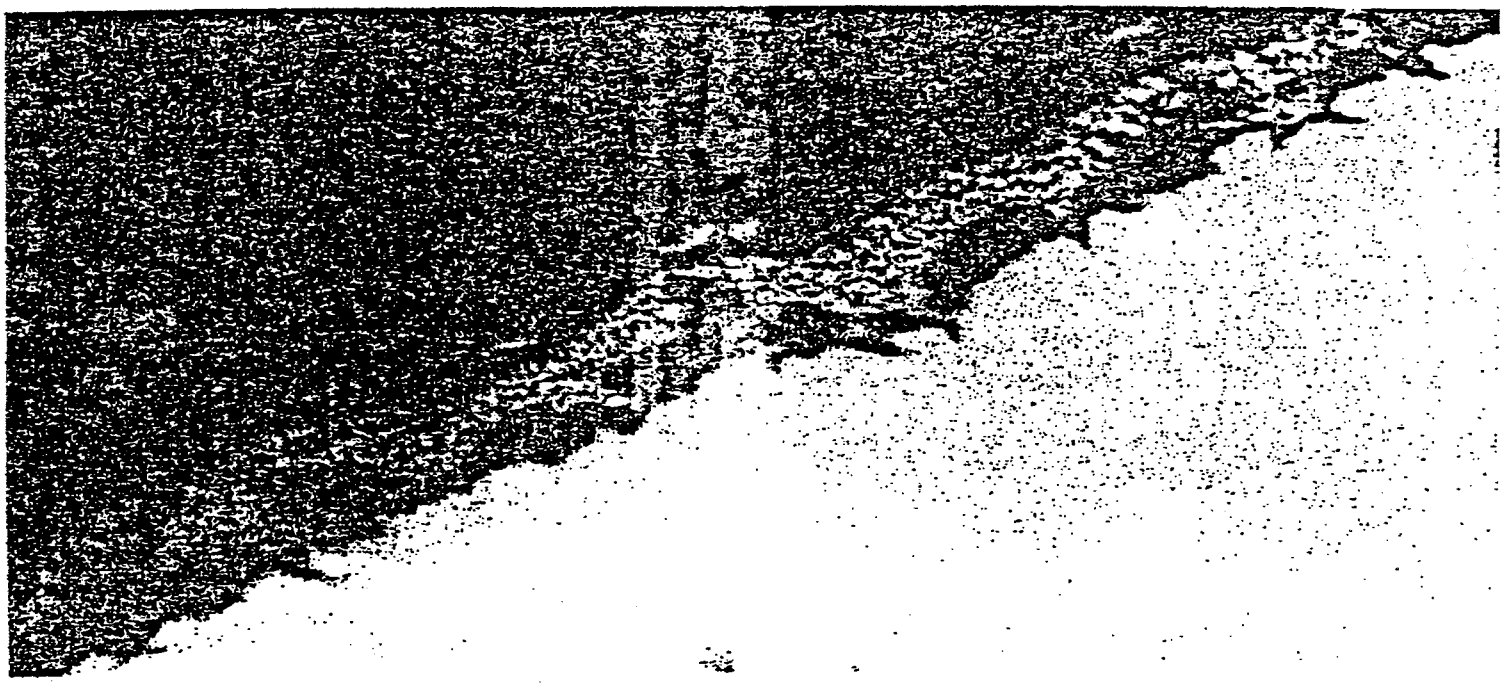
٢٨- طريقة لحماية نظام مفاعل reactor system وفقاً لعنصر الحماية رقم ١٦ حيث تكون المادة المذكورة مقاومة للكربنة carburization بحيث تكون الهشاشة embrittlement أقل من ١,٥ ملم في السنة 1.5 mm/year.



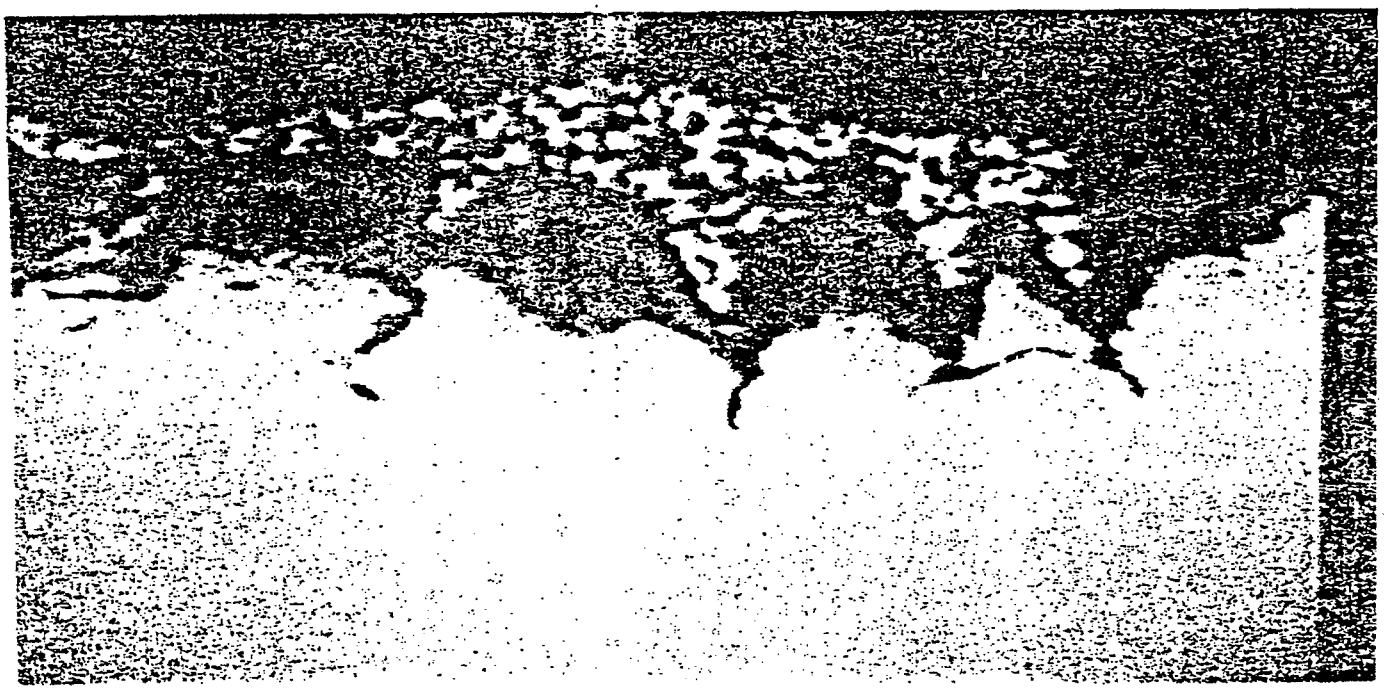
الشكل (١)



الشكل (٢)



الشكل (٣)



الشكل (٤)



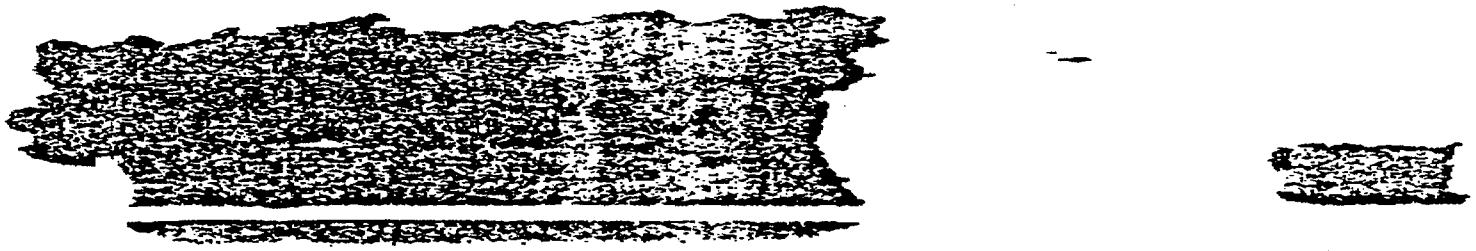
الشكل (٥)



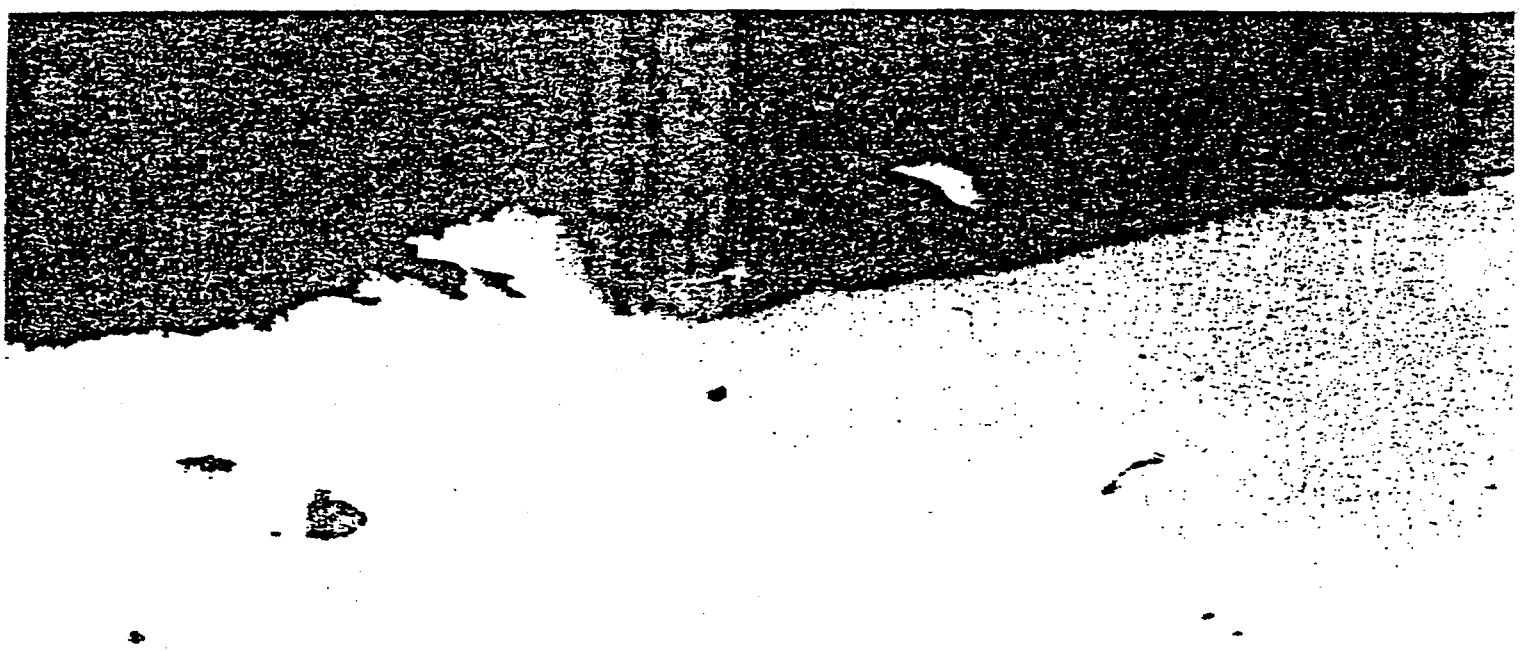
الشكل (٦)



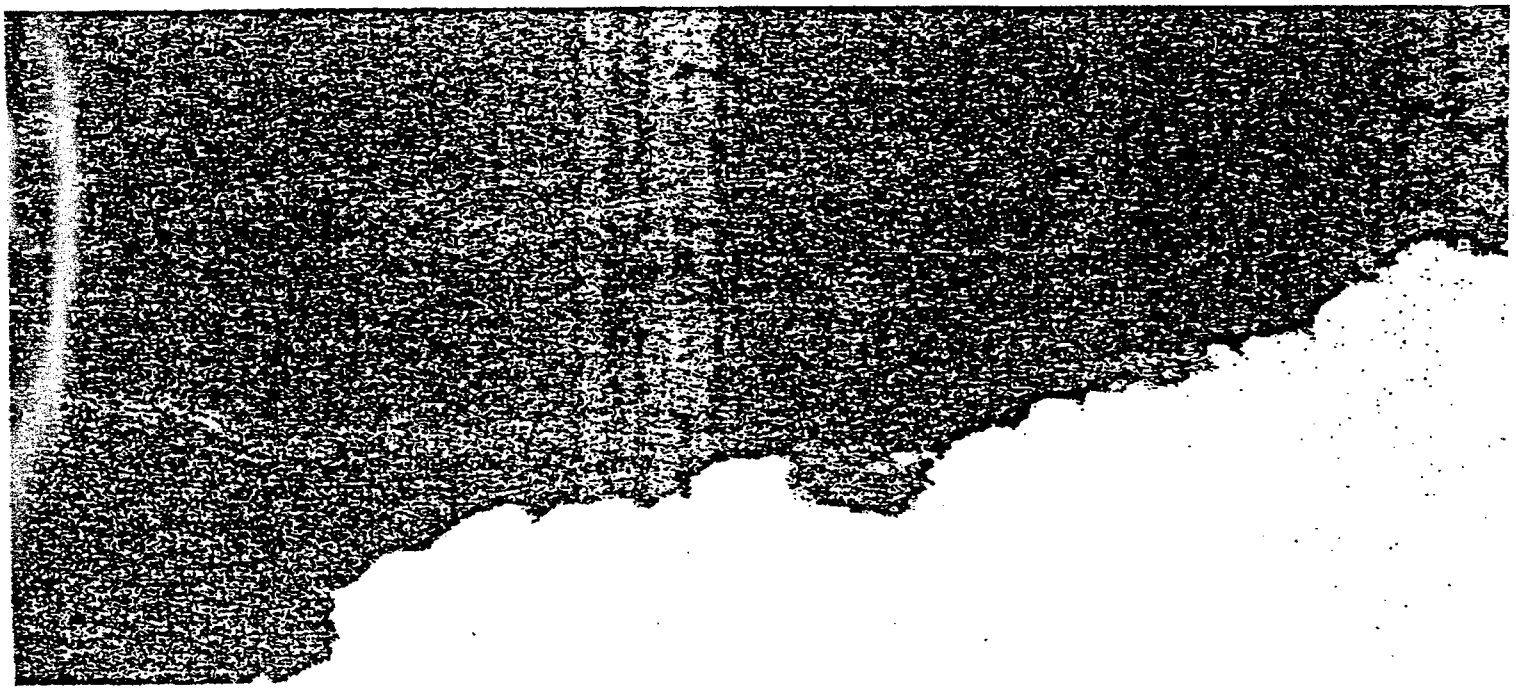
الشكل (٧)



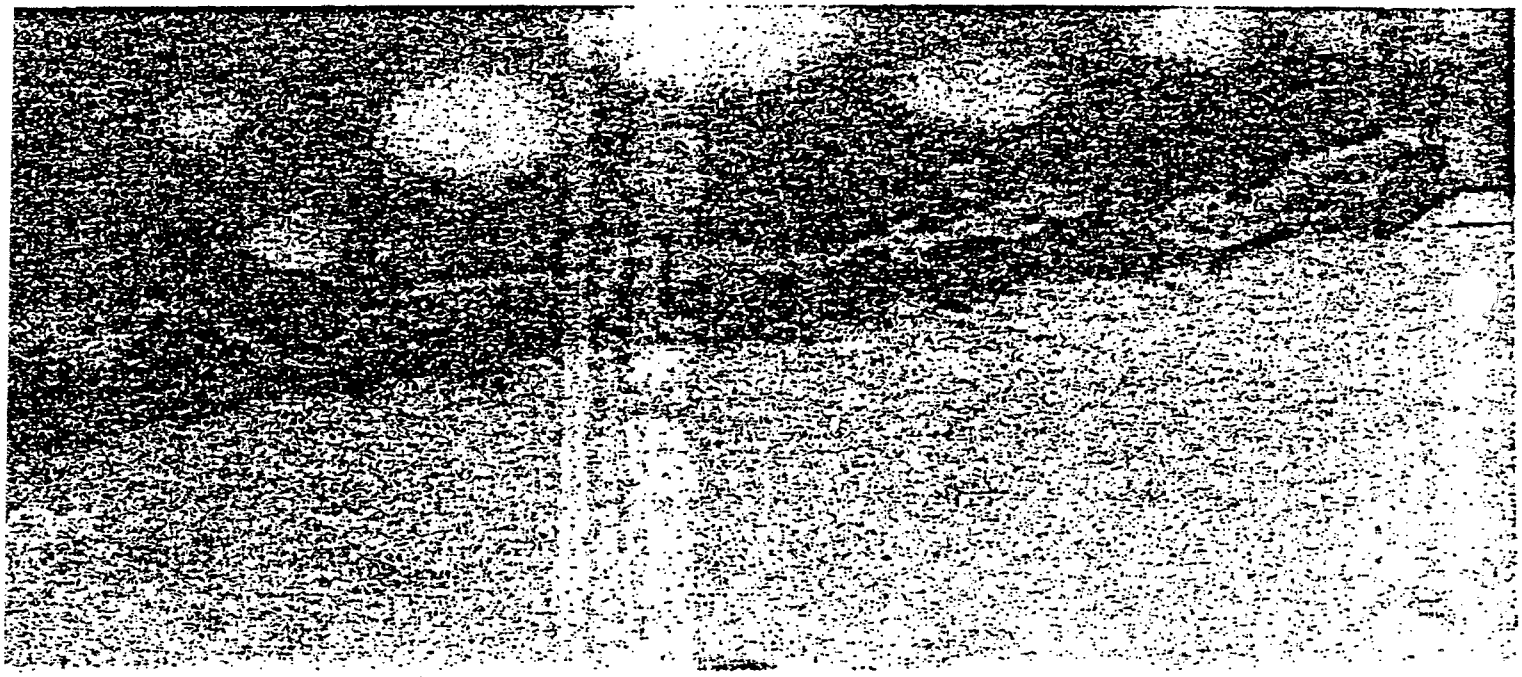
الشكل (٨)



الشكل (٩)



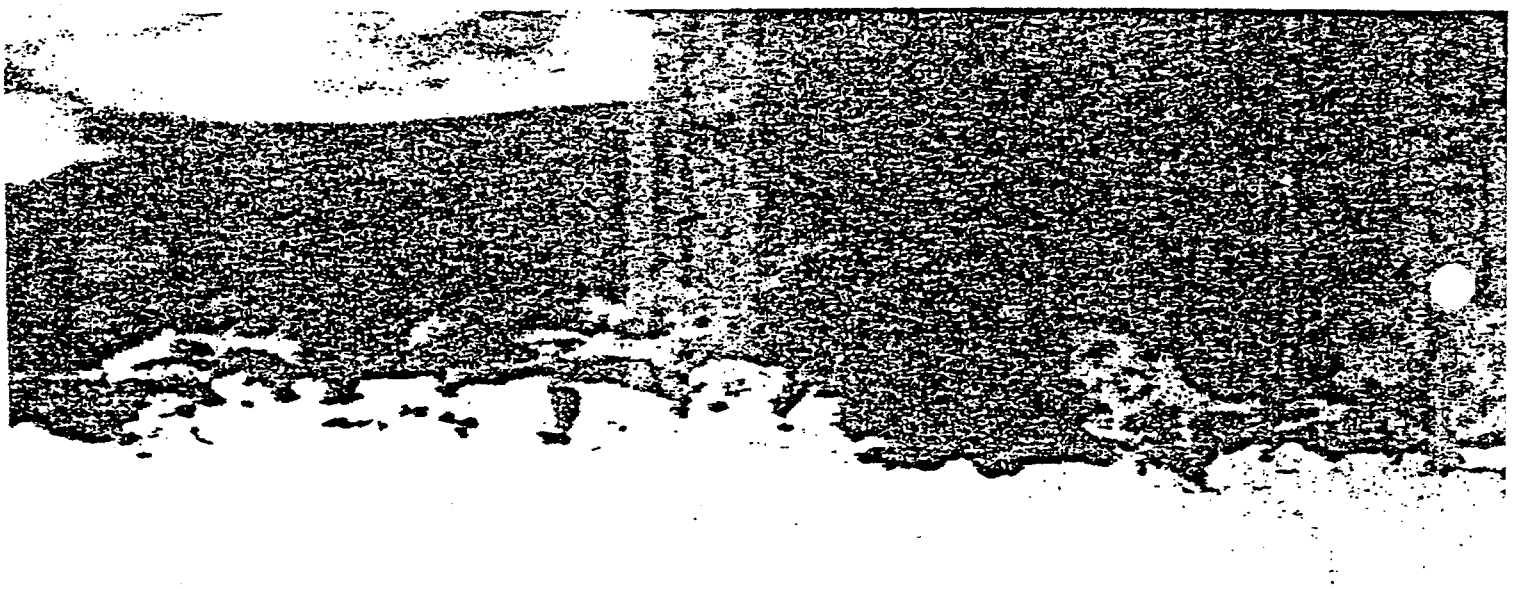
الشكل (١٠)



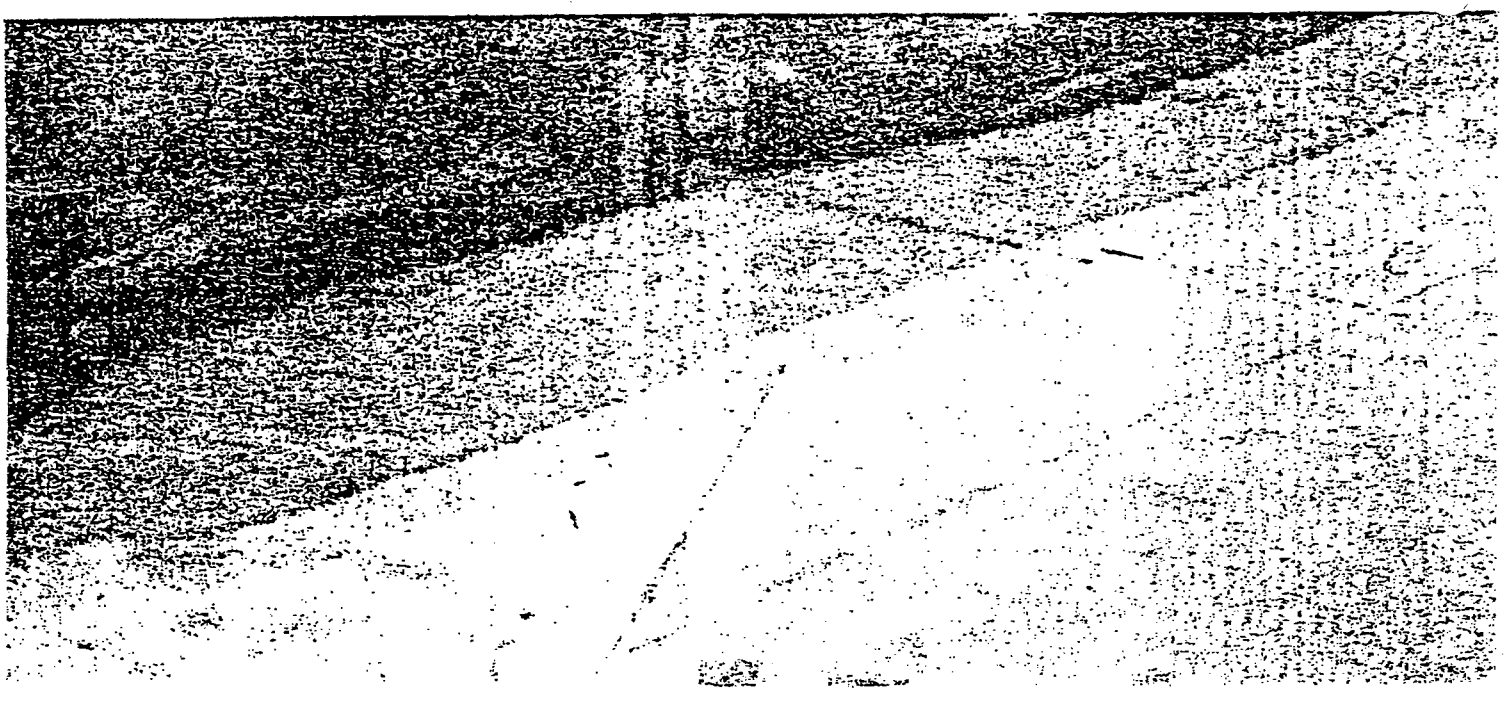
الشكل (١١)



الشكل (١٢)



الشكل (١٣)



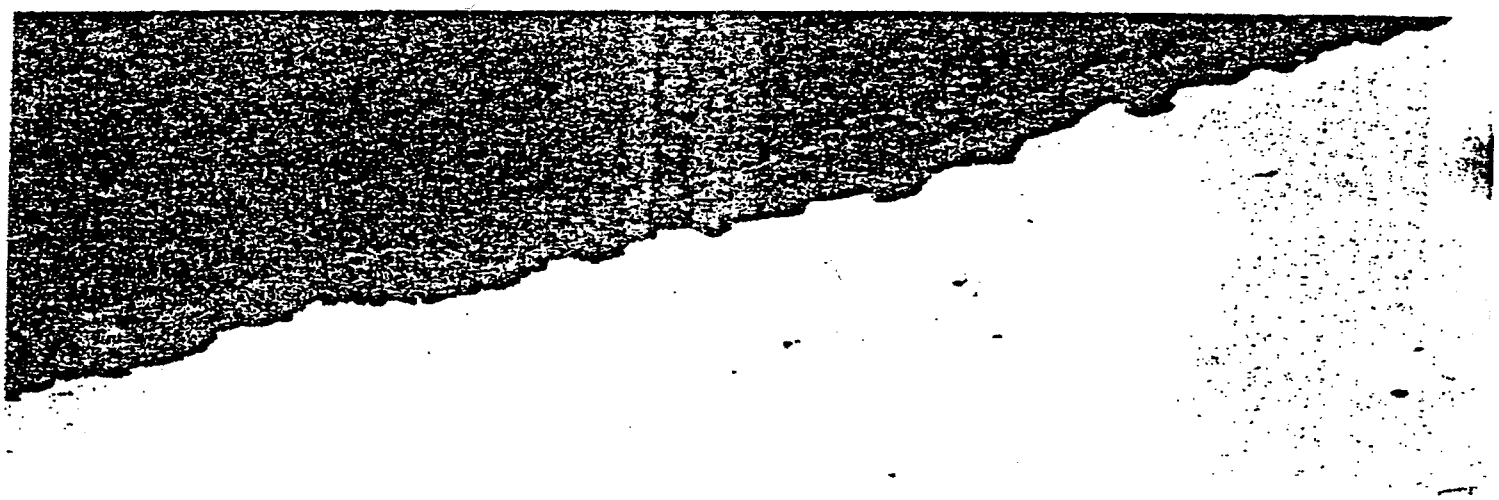
الشكل (١٤)



الشكل (١٥)



الشكل (١٦)



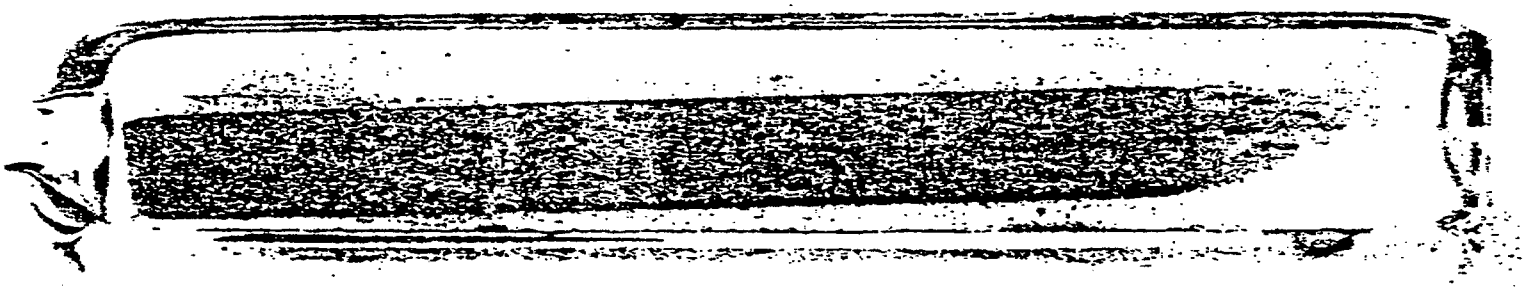
الشكل (١٧)



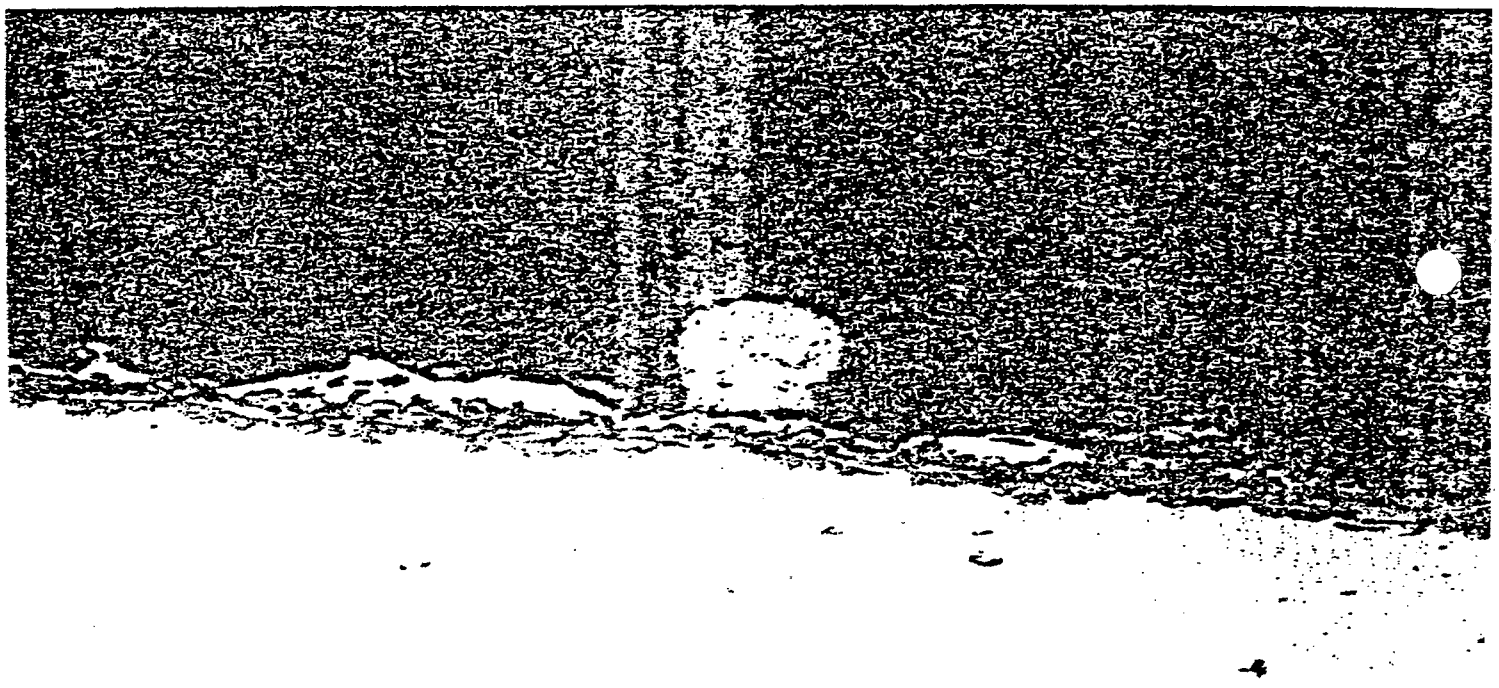
الشكل (١٨)



الشكل (١٩)



الشكل (٢٠)



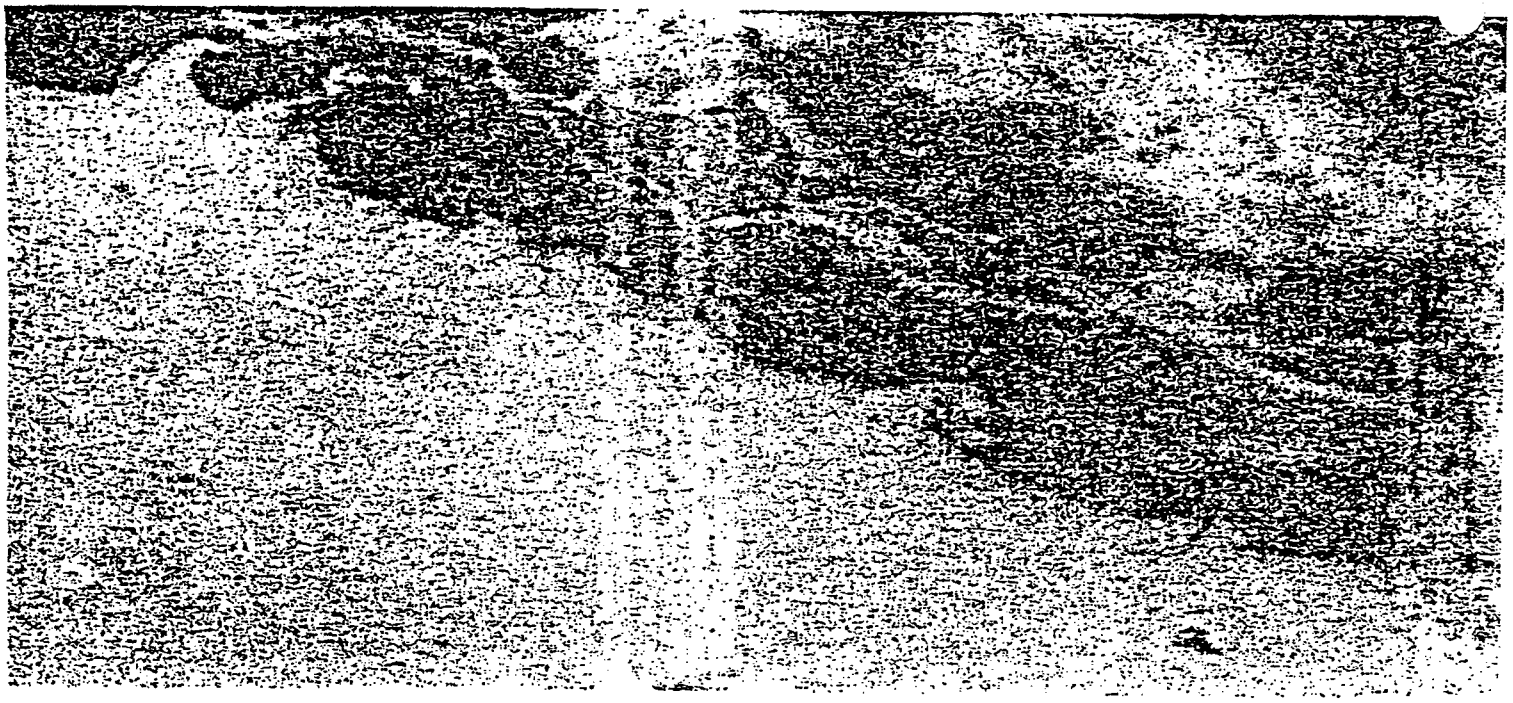
الشكل (٢١)



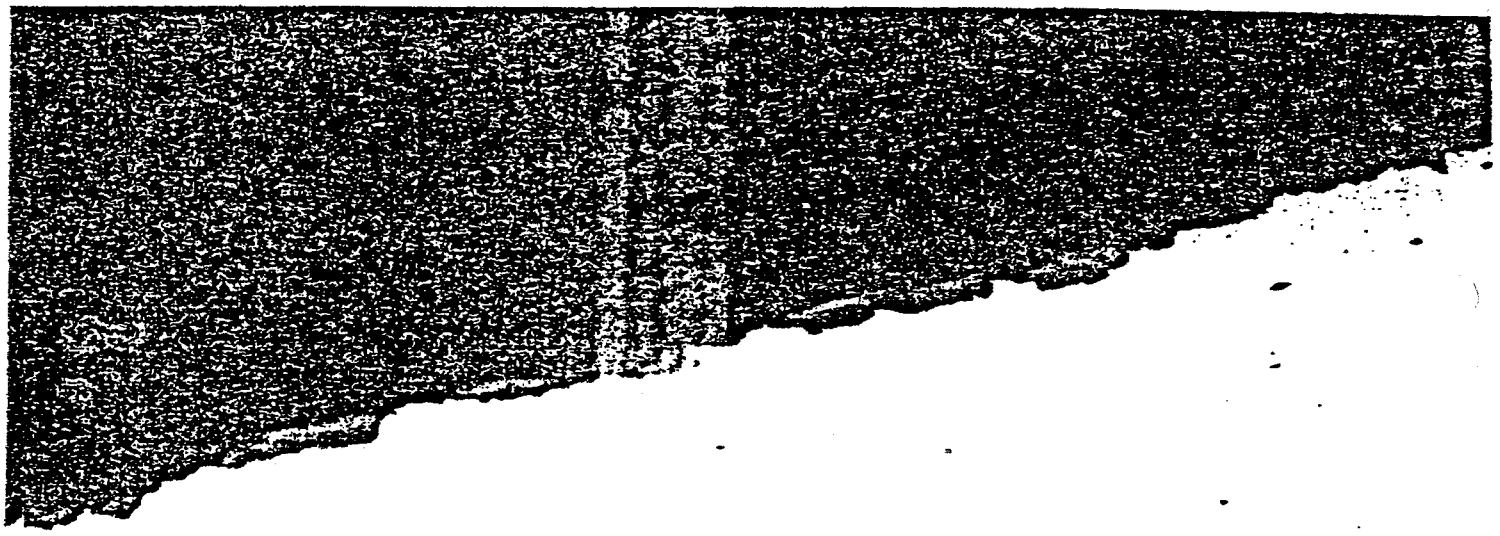
الشكل (٢٢)



الشكل (٢٣)



الشكل (٢٤)



الشكل (٢٥)



الشكل (٢٦)



الشكل (٢٧)



الشكل (٢٨)



الشكل (٢٩)



الشكل (٣٠)