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

[11] رقم البراءة: ٨٨٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٥/٠٨هـ
الموافق: ٢٠٠٦/٠٦/٠٤م

[12]طلب براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** شيو- شان شن ، شيه- يان هوانج ، سلاوومير أ. اوليكسي ، سانجيف رام

[73] **مالك البراءة :** ستون أند ويبستر، انك
عنوانه: ١٤٣٠ إنلاف باركواي، هوستن ، تكساس ٧٧٠٧٧، الولايات المتحدة الامريكية

[74] **الوكيل:** احمد نجدت بازارباشي

[21] **رقم الطلب:** ٩٤١٥٠٢٧٤

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤١٥/٠٥/٢٦ هـ
الموافق : ١٩٩٤/١٠/٣١ م

[30] **بيانات الأسبقية:**
٠٧٤٧٤ [PCT/US] ١٩٩٤/٠٦/٣٠م امريكا

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]:B01J 008/02

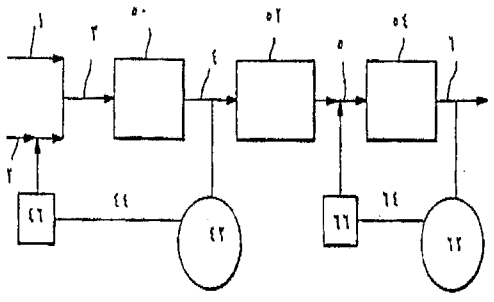
[56] **المراجع:**
براءة أمريكية ٤٠٦٤١٨٧ ١٩٧٧/١٢/٢٠م
براءة أمريكية ٤٠٩٤٩٥٩ ١٩٧٨/٠٦/١٣م

اسم الفاحص: احمد بن محمد السلامة

[54] **اسم الاختراع:** إعادة تجديد و تثبيت حفّاز عملية انتزاع هيدروجين

[57] **الملخص:** لقد نوقشت طريقة و جهاز مشترك في تجديد و/أو تثبيت حفاز catalyst مستخدم في عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation من فحوم هيدروجينية ألكيل أروماتية alkylaromatic hydrocarbons . فحم الهيدروجين لألكيل أورماتي alkylaromatic hydrocarbons(١) و البخار (٢) يدمجان ليكونا تيار تلقيم feedstream(٣) ليمرا داخل المفاعل (٥٠) . يتلوه التيار الحاصل (الناتج) (٤) يسخن ثانية في السخان (٥٢) تخزّن الحرارة المفقودة ثانية وتمر تيار مادة متفاعلة محوّلة جزئياً partially converted reactant stream(٥) داخل مفاعل ثان (٥٤) و تغادر تياراً (٦) يشتمل على حاصل منزوع الهيدروجين dehydrogenation . يُنْجَز التخزين ثانية و/أو تثبيت الحفاز catalyst بمركب معدن قلوي يُلَقّم داخل تيار تلقيم (٢) و/أو التيار الحاصل (الناتج) (٥) عن طريق وسيلة تزويد supply means (٤٦ و٦٦) ، على التعاقب تراقب كمية مركب المعدن القلوي الداخلة إلى المفاعل (المفاعلات) بالوسيلتين (٤٢ و ٦٢) اللتان يمكن أن تقترنا تباعاً بوسيلتي تنشيط (٤٤ و ٦٤) لإرسال إشارة و تنشيط وسيلة التزويد . إن هذه الطريقة و الجهاز يسمحان بالتخزين ثانية و/أو تثبيت الحفاز catalyst ليؤدي تفاعل انتزاع الهيدروجين dehydrogenation بدون انقطاع (توقف).

٢٤ عنصر حماية ، ٣ اشكال



الشكل(١)

إعادة تجـديد و تثبيت حفّاز عملية انتزاع هيدروجين

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلـق الاختـراع الراهـن بشـكل عام بطريقة و جهاز مشـفوع بها يهـدف إلـى مـدّ مـدة الاستفادة أعظـم ما يمكـن من طبقـة حفّاز catalyst المستخدم في عملية انتـزاع الهيدروجيـن dehydrogenation الحفزيـة مـن فحـوم هيدروجينيـة ألكيـل أروماتيـة alkylaromatic hydrocarbons مع المحافظة على نسبة عالية جداً من التحويل ونسبة عالية جداً من الاختيارية و بدون الحاجة إلى انقطاع (توقف) interrupt عملية التحول.

من المعلـوم فـي هـذا المجـال أن أي فحـم هيدروجيـني ألكيلـي أروماتي alkylaromatic hydrocarbons يمكن أن ينتزع منه هيدروجين hydrogen حفزياً لتكوين فحـم هيدروجيـن ألكنيلي أروماتي alkenylaromatic hydrocarbon ، من مثـل تحويـل إثيـل بنـزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene . إن الطـريقة الـسابقة تعلـم تنوعـاً مـن حفـازات catalysts مختلفة في انتـزاع الهيدروجيـن dehydrogenation ومَعَالـم عمليـة معالجة ، كل منها ذو مميزات وعيوب مختلفة . وعلى العمـوم ، فإن الطـريقة الـسابقة تعلّـم أنه لابد من أن يعمـل التنـاوب بالعنوة tradeoffs بيـن مسـتوى تحـويل ومستـوى اختيارية (انتقائيـة) ، بين مسـتوى تحويـل ومـدة عمل الحفاز ، وهلـمّ جـراً . فمثـلاً ، عيوب الحصول على درجة أعلى من انتـزاع الهيدروجيـن dehydrogenation من الألكيـل الأروماتي alkylaromatic في بعض عمليات المعالجة يمكن أن يكـون أدنـى فـي مـستوى الإنتقائية ، أي ، أعلى بنسبة مئوية من الحاصـلات الجانبية غير المنـشـودة فـي عمليـة انتـزاع الهيدروجيـن dehydrogenation . وأوضح ، إنـه مجـدٍ أكثـر وتكلفـة رائعـة للحصـول على كل من منسـوبي التحويـل العالييـن ومنسوبي الاختيارية العالييـن ، إذا كان ذلك ممكناً.

إن مدة عمل الحفّاز ، والعوامل المتعلقـة بالتكلفة ، تمثـل معلمـاً هاماً آخر لعمليـة المعالجـة في تفاعـلات انتزاع الهيدروجيـن dehydrogenation هـذه . أولاً والتكاليـف تتعلـق بالحفاز نفسه ، بالرغم من أن تكلفـة وحدة الحفـاز catalyst يمكن ألا تكـون كبيرة ،

ذلك لأن الكميات الضخمة من الحفّاز catalyst المتطلبة . بالإضافة إلى تكلفة ترتيب ما استخدم ، والحفّاز الملوّث بطريقة مقبولة بيئياً ، ومدة عمل الحفّاز القابلية لاستعادة الحفاز المستخدم كل هذه عناصر خطيرة في عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation تجارياً . ثانياً النفقات المتعلقة بالإيقاف المؤقتة باهظة ، وربما متعددة المراحل ، ومفاعل انتزاع هيدروجين dehydrogenation ، وتشغيل عند درجات حرارة من ٦٠٠°م ، لكي أن يجرى إما أن تحل طبقة حفاز محل طبقة أو تجديدها catalyst bed . بالإضافة إلى نفقات المختبر (المعمل) ، الواضحة فهناك نفقات رئيسية أخرى أيضاً من إيقاف أجهزة غالية لأي طول من الزمن . ثم فقدان التسخين يضيف نفقات كذلك إلى خطوة عملية أو تجديد الحفاز هذا . ومن الأهمية بمكان أكبر نفقات الانتاج المفقود أثناء فترة التوقف لمدى قصير.

لذلك ، فمن ناحية ، فإنه يفضل أن يعمل الحفّاز أقصى مدة . ومن ناحية أخرى ، فإن تَثَلّلَ الحفّاز catatyst degeneration العادي إبّان الاستعمال من شأنه أنْ فض مستوى التحويل ، ومستوى الانتقائية ، أو كليهما ، مما يؤدي إلى فقدان (خسران) غير مرغوب لكفاءة العملية . هناك تفسيرات محتملة متنوعة بالنسبة للتثلل degeneration النموذجي لحفازات عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation أثناء الاستعمال موجودة في المصادر . وهذه تتضمن تقسية سطوح الحفاز catalyst بمعالجتها بالفحم carbonization وتفككاً فيزيائياً physical breakdown للبنى الداخلية interstitial للحفازات وفقدان معالم ظاهرة الحَفْز catalization promoters ، وغيرها . اعتماداً على الحفّاز المعَالم المتنوعة ، فإن واحداً أو أكثر من هذه الميكانيات (الآليات) ، أو ميكانيات أخرى ، لم تعرف بعد ، يمكن أن يكون بها عمل في ذلك . ومع أنّ الطريقة السابقة تعلم طرائق متنوعة بالنسبة لتجديد الحفّاز المستخدم ليخزّن ثانية بنحو مؤقت وجزئياً فقط لفعالية الحفاز catalyst ، فإن هذه الطرائق – على العموم تشتمل توقف عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation وإيقاف مفاعل حادثة انتزاع الهيدروجين dehydrogenation بشكل مؤقت أو في بعض الحالات فصل الحفّاز لتجديد خارجي external regeneration . علاوة على ذلك ، فإن تأثير عملية تجديد حفّاز دورياً من هذا إنما هو نموذج سن المنشار غير مرغوب في المحصول : مستويات تحويل وانتقائية تشرعان عالياً نسبياً ولكن ببطء وبإستمرار يتلفان حتى النقطة حيث يجدّد الحفاز

للتخزين ثانيـــة مســـتو عالٍ من تحويـــل وانتقائيـــة . ولكن فعاليـــة الحفـــاز catalyst تبـــدأ مباشـــرة فيما بعد ذلـــك بالتلف ثانيـــة . نتيجـــة لذلك ، فليس من الممكـــن استخدام طـــرائق تجديد الحفـــاز تقليـــدية لتحقيـــق ظـــروف معالجة حالة ثابتـــة إلى حد كبيـــر عند مســـتويات تحـــويل وانتقائيـــة عاليتيـــن.

فمثلاً البراءات الألمانية رقم DD298353 و DD298354 و DD298355 و DD298356 و DD298357 تدرس عمليـــة ذات ٣ خطـــوات في تجـــديد توليـــد طبقـــة العامـــل الحفـــاز في عمليـــة انتـــزاع هيدروجيـــن dehydrogenation مـــن إتيـــل بنـــزن إلـــى ســـتيرن ethylebenzene-to-styrene تشـــمل:

(١) إيقاف التفاعل مؤقتاً وإحلال تلقيم بخـــار من تيـــار تلقيم المزيج بخار – إتيل بنـــزن ethylbenzene؛

(٢) تليها خطوة معالجة تسخين ؛ و

(٣) تليها إدخـــال إيونات كالســـيوم potassium ions في تلقيـــم بخار (مثلاً ، عن طريـــق تبخير KOH أو K_2CO_3 . ولا يعلم أي من هذه البـــراءات ، على أية حال ، أو يقترح تجـــديد الحفاز في مكانه دون وقف العملية . العمليـــة وفقـــاً لبـــراءات الاختـــــراع الألمانيـــة هذه (غاليـــة) مكلفة ومرهقـــة ، وتنتج نوعاً من النمـــوذج المشابه لســـن المنشار غير المنشـــود الآنف الذكر.

لذلك ، فإن الطـــريقة السابقة تخفـــق في الكشـــف عن أي طريقة من أجـــل تجـــديد أو تثبيت فعالية الحفاز catalyst لكي يحافـــظ إلى حد كبيـــر علـــى ظـــروف عمليـــة انتـــزاع الهيدروجيـــن dehydrogenation في حالـــة مستقرة عبر مدد مـــن الزمـــن ممتـــدة وعنـــد مســـتويات عالية جداً من التحويل والانتقائيـــة بدون توقف عملية المعالجة . هذه المشـــكلات وغيرها مع وقيود الطـــريقة السابقة ، يُتَغَلَّـــب عليها تجديد الحفـــاز و/أو بطـــريقة وجهـــاز التثبيت بالنسبة للاختـــراع هذا.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

وفقاً لذلك ، فإن هدفاً أســـاسياً لهذا الاختـــراع هو توفيـــر طريقة و جهاز في تجـــديد و/أو تثبيت لحفاز عمليـــة انتـــزاع الهيدروجيـــن dehydrogenation catalyst.

ثمة هدف أيضاً للاختراع هذا هو توفير طريقة وجهاز لتجديد حفاز عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation في المكان نفسه.

وهناك هدف آخر أكثر نوعية بالنسبة لهذا الاختراع هو توفير طريقة وجهاز لأجل تجديد حفاز catalyst عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation باستمرار (بشكل متواصل) continuously أو على نحو متقطع intermittently بدون توقف عملية وهكذا للحفاظ إلى حد كبير على ظروف تفاعل حالة ثابتة مستقرة عند مستو تحويل واختيارية عاليين عبر مدد زمنية ممتدة.

ثمة هدف آخر لهذا الاختراع وهو توفير طريقة محسّنة لعملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation من إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene بوجود حفّاز يحتوي حديداً ومركبات معدن قلوي واحد أو أكثر.

هناك هدف لهذا الاختراع ، على وجه التخصيص وهو توفير طريقة وجهاز مشفوع بها لتجديد و/أو تثبيت حفّاز عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation يحتوي على حديد مركبات معدن قلوي واحد أو أكثر عن طريق إضافة مستمرة (أي متواصلة continuously أو متقطعة) إلى تيار تلقيم المادة المتفاعلة من مركب معدن قلوي.

ثمة أهداف أخرى للاختراع سوف تتضح جزئياً وسوف تبرز جزئياً فيما بعد . والاختراع ، يشتمل ، وفقاً لذلك ، على الطرائق والعمليات ، وجهاز مشتملاً على الخطوات المتعددة والعلاقة وترتيب خطوة واحدة أو أكثر من تلك الخطوات بخصوص البعض إلى البعض الآخر الممثل في البيان المفصّل الآتي وهدف التطبيق من كل منها سيشار إليه في عناصر الحماية.

تتألف طريقة تجديد و/أو تثبيت حفاز catalyst عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation وفقاً لهذا الاختراع من الخطوات المتواصلة continuously ، فهي إما أن باستمرار أو متقطعة وإضافة كمية فعالة من مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم مادة متفاعلة إبّان استمرار عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation . ويمكن أن تتضمن الطريقة وفقاً لهذا الاختراع أيضاً خطوة الزيادة التدريجية لدرجة حرارة منطقة التفاعل . ويمكن أن تستخدم الطريقة وفقاً لهذا الاختراع ، مثلاً ، في عملية

انتزاع هيدروجين dehydrogenation لإثيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene ، لتحقيق ظروف تفاعل حالة ثابتة مستقرة إلى حد كبير عند منسوبي تحويل واختيارية عاليين.

شرح مختصر للرسومات

- شكل ١ تمثيل تخطيطي لنموذج واحد من الطريقة والجهاز وفقاً لهذا الاختراع .
- شكل ٢ يوضح طريقة مفضلة و جهازاً مشفوعاً لإنجاز خطوة إضافة مركب المعدن قلوي وفقاً لهذا الاختراع .
- شكل ٣ يوضح طريقة بديلة و جهاز مشفوعاً لإنجاز خطوة إضافة مركب المعدن القلوي وفقاً لهذا الاختراع .

الوصف التفصيلي:

تشمل طريقة الاختراع هذا بصورة مجملة تجديد و/أو تثبيت فعالية حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation المستخدم في العملية الحفزية لانتزاع هيدروجين dehydrogenation catalyst فحم هيدروجيني ألكنيل أروماتي (Alkenylaromatic hydrocarbon) للحصول على فحم هيدروجيني الكنيلي أروماتي (Alkenylaromatic hydrocarbon) مرغوب نوعياً . عن حفازات عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation من هذا القبيل تعد معلومة جيداً في الطريقة ومتوافرة تجارياً . وعلى العموم فإن عمليات انتزاع هيدروجين dehydrogenation حفزية من هذا القبيل تنجز عند درجات حرارة تتراوح من نحو ٤٠٠°م إلى نحو ٧٠٠°م ، ويفضل بين نحو ٥٠٠°م إلى ٧٠٠°م ، بملامسة تيار تلقيم مسخن مسبقاً ، يحتوي على مزيج فحم هيدروجيني ألكيلي أروماتي alkylaromatic hydrocarbon وبخار ، مع حفاز لعملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation . ويمكن أن تنجز العملية في مفاعلات مفردة single أو متعددة المراحل multistage ذات طبقات حفاز ثابتة fixed catalyst beds أو في طبقات مُمَيَّعة fluidized beds . وسيؤثّر خيار الفحم الهيدروجيني الألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، وحفاز catalyst عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation ، ودرجة حرارة التفاعل ونسبة الفحم الهيدروجيني ألكيلي أروماتي alkylaromatic hydrocarbon إلى البخار في تيار التلقيم سوف يؤثر ، جزئياً على نتيجة

alkylaromatic hydrocarbon إلى البخار في تيار التلقيم سوف يؤثر ، جزئياً على نتيجة الفحم الهيدروجيني الألكنيل أروماتي alkenylaromatic hydrocarbon ، بقدر ما يؤثر على الفعالية بصفة خاصة ، استعمال العملية المذكورة آنفاً ، يُحوّل إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene بالتلامس مع حفاز catalyst عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation ، المتضمن حديداً ومركب معدن قلوي واحد على الأقل . فمثلاً ، يمكن إجراء تحويل إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene إجراء على نحو مفيد عند درجات حرارة تفاعل تتراوح من نحو ٥٠٠° إلى ٧٠٠°م ، ويفضل من نحو ٥٠٠°م إلى نحو ٦٥٠°م ، وعند ضغوط تفاعل تتراوح من نحو ٣ إلى ٢٠ psia ، يفضل من نحو ٥ إلى نحو ٩ psia ، ويفضل من نحو ٥ إلى نحو psia . يمكن أن تتراوح نسبة البخار إلى الفحم الهيدروجيني hydrocarbon في تيار تلقيم المادة المتفاعلة نسبة من حوالي ٠,٦ : ١ إلى حوالي ٣ : ١ بخار على إتيل بنزن ethylbenzene وزناً ، ويفضل نسبة حوالي ١ : ١ إلى نحو ٢ : ١ بخار إلى إتيل بنزن ethylbenzene بالوزن . أما السرعة الحيزية فيمكن أن تتراوح من حوالي ٠,٢ : إلى حوالي ١,٢ كجم إتيل بنزن ethylbenzene ساعة لكل كجم من الحفاز.

يبدأ بعملية تحويل الإتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene بحفاز جديد ، يتبع تشغيل الآلة كما هو معهود هناك مدة تواؤم (تكييف) أولية initial conditioning period تستمر من ٣ – ٤٥ يوماً متميزة بفعالية أولية عالية متبوعة بإبطال سريع للفعالية rapid deactivation . مثال ذلك يمكن أن يتضاءل المستوى الكلي بالنسبة لتحويل إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene ، أثناء مدة التكييف الأولية إلى دون نحو ٥٥ مول٪ ويمكن أن يهبط مستوى انتقائية ستيرن styrene إلى دون نحو ٩٣ مول٪ . بعد ذلك وفي عمليات انتزاع هيدروجين dehydrogenation تقليدية من إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene ، فإن مستوى فعالية الحفاز catalyst تستمر في الهبوط وإن يكن بسرعات أبطأ مما يحدث أثناء مدة التكييف الأولى . وفي مفاعل متعدد المراحل ، فإن مستوى التحويل من إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene في كل مرحلة يمكن أن يهبط إلى حوالي الثلث ، مثال ذلك من نحو ٣٠ – ٣٦ مول٪ إلى ٢٠ – ٢٤ مول٪ ، أثناء مدة التكييف الأولية ، ومن ثم يستمر في الهبوط حتى سرعة أبطأ فيما بعد . أما نهاية مدة التكييف الأولية في هذه

العمليـــة فيمكن التعـــرف عليها بشـــكل عام عن طـــريق أولئك المهـــــرة بالطريقـــة فـــي اللحظة التي عندها يتســـطح ميل الخط معنياً مســـتوى التحـــويل مع الزمن . وكما ذكـــر آنفاً ، فإنّ أقترح في الطـــريقة الســـابقة عدد من التفســـيرات المحتملة بخصوص التلف التدريجي لفعالية الحفّـــاز catalyst ، ولا يبدو ان أي ميكانيـــة مفردة يمكن أن تفسر هـــذه الظاهـــــرة تماماً.

أيّما كان التفســـير ، فإن عمليـــة التلـــف المستمرة فيما وراء مدة التكييف الأوليـــــة تؤدي إلى عدد من المشـــكلات والأضرار . أولاً : تُخَفّض كفاية (فعاليـــة) عمليـــة التحـــويل ، وينبغي فصل إتيل بنـــزن ethylbenzene غير المتفاعـــل من المكـــــونات الأخـــرى مـــن محصول التيـــار لإعادتها ثانيـــة . وبالمشابه ينبغي أن ينفصـــل الســـتيرن styrene من إتيـــل بنزن ethylbenzene المتفاعـــل بالإضـــافة على فصـــله من نواتج التفاعـــل الأخرى . ثانياً : من تيـــار المحصـــول المتجانس نســـبياً ذي النسب الثابتـــة نســـبياً من ستيرن styrene وإتيل بنزن ethylbenzene ونواتـــج ثانـــوية متنوعـــة ، فإن عمليـــــة التلـــف تـــؤدي إلـــى تيـــار محصـــول من تركيب دائـــم التغيير . ثالثاً : وفي مرحلـــة ما يهبط مســـتوى التحـــــويل أو مستوى انتقائيـــة الســـتيرن styrene أو كليهما يهبط بما فيـــه الكفايـــة بحيث أن العمليـــة لـــم تعـــد قابلـــة للتطبيق تجارياً . في هذه المرحلة لابد من إيقـــاف العمليـــة مؤقتاً والحفّـــاز إمـــا أن يستبدل أو يجـــدد بواســـائل تقليدية.

إحـــدى التقنيات للمحافظـــة على تحويـــل مـــستوى إتيـــــل بنـــزن إلـــى ســـــتيرن ethylebenzene-to-styrene هي أن ترفـــع درجـــة حرارة التفاعـــل . وهذا يمكـــن أن ينجـــز مثلاً ، بزيادة درجـــة حرارة تيـــار المـــادة المفاعلـــة أو بإضـــافة حـــرارة إلـــى حجـــــرة المفاعل . يمكن أن تـــزاد درجة حرارة التفاعل ببـــطء وعلى نحو مستمر إلى حد كبيـــــر أو يمكن أن تـــزاد ســـرعة معدل التفاعل كي تقابـــل استمرارية فعاليـــة تلـــف الحفـــاز catalyst . إلا أن ، هناك حـــدوداً ضيقة نســـبياً لاستعمال رفـــع درجة الحرارة هذه . وبصفة خاصـــة ، فوق درجـــة حرارة محـــددة ، فإنه يقتـــرب من الحـــد الميكانيكي لدرجة حـــرارة الحفـــاز أو الجهاز . فيما وراء هذه المرحلـــة ، فإن الزيـــادات الإضافيـــة في درجة الحـــرارة تؤدي إلى تآكل في بنية الحفـــاز الفيزيائيـــة catalyst's physical structure وتآكـــل فـــي ســـــلامة التجهيـــزات . ومتى أقترب من الحـــد المذكور آنفاً ، اقتضى ، لذلك ، أن تقفل العمليـــة مؤقتاً

واقتضى الحفاز إما أن يستبدل أو يجدد بوسيلة تقليدية . وبالرغم من أن تقنية رفع درجة الحرارة هذه تمدد مدة عمل الحفاز بعض الشيء ويمكن أن تستخدم (مثلاً ، عبر زيادات في درجة حرارة التفاعل مستمرة ، أو صغيرة ، أو تكراراً) للمحافظة على تحول ثابت نسبياً لإتيل بنزن ethylbenzene لمدة زمنية محدودة بذاتها تصبح ذات استعمال محدود للأسباب المذكورة.

وبالمقارنة ، فإن طريقة الاختراع هذا هي قابلة لإعادة تخزين و/أو تثبيت فعالية الحفاز ونتيجة لذلك يمتد عمر الحفاز أبعد مما يمكن أن يتحقق بالعمليات التقليدية . وبخصوصية أكبر ، فإن طريقة الاختراع هذا هي قابلة لإعادة تخزين فعالية حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation إلى حد كبير لعلو نفسه لمنسوبي التحويل والانتقائية كما لتلك المؤسسة عند نهاية مدة التكييف الأولية . وطريقة الاختراع هذا هي قابلة كذلك لتثبيت فعالية الحفاز بالعلو نفسه لمنسوبي التحويل والانتقائية بالنسبة لمدد من الزمن ممتدة فيما وراء تلك الممكن إنجازها بالعمليات التقليدية . ويمكن طريقة الاختراع هذا أن تستخدم أيضاً بالترادف مع تقنية رفع درجة الحرارة المذكورة آنفاً لأجل فوائد إضافية من زيادة أخرى لمدة عمر الحفاز catalyst أو لزيادة تحويل إتيل بنزن ethylbenzene . وتشمل طريقة الاختراع هذا بصورة مجملة خطوات الإضافة المستمرة أو المتقطعة لتيار تلقيم مادة متفاعلة من فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon بكمية فعالة من مركب معدن قلوي كافية لتجديد ، أو تثبيت ، أو يُعزّز فعالية حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation وبذلك لتخزين والمحافظة على منسوبي التحويل والانتقائية عاليين والمصطلح " المحافظة على " كما استخدم هنا أريد به أن يُؤوّل على أن يعني " ليحافظ على حالة صالحة ، أو كفاءة أو فعّالية ؛ للحفظ من الاخفاق أو ذبول عبر مدة من الزمن ممتدة ، أي لشهود كثيرة أو لسنين " . والطريقة هي من استعمال خاص بشأن تجديد و/أو تثبيت حفاز catalyst عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation يحتوي حديداً ومركب معدن قلوي واحد على الأقل . إن حفازات انتزاع هيدروجين dehydrogenation من هذا القبيل معروفة جيداً بالطريقة وبعضها متوافر تجارياً يتضمن :- السلاسل S6-20 و S6-21 و S6-30 من شركة BASF والسلاسل C-105 و C-015 و C-025 و C-035 من Criterion Catalyst Compony L.P. إل

بي ؛ والسلسلتان G-64 و G-84 (بما فيها الحفاز G-84C المستخدم في الأمثلة ١-٤ فيما بعد) من شركة United catalysts, Inc . تتضمن الحفازات هذه – كما هو معهود – من ٤٠-٨٠٪ Fe_2O_3 و ٥-٣٠٪ K_2O ومواد أخرى معززة . كل من هذه الحفازات وحفازات مشابهة روعيت ضمن الهدف من الاختراع هذا.

يمكن أن تستخدم طريقة الاختراع هذا فيما يتصل بعملية انتزاع هيدروجيني dehydrogenation حفزي من أي فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، تقريباً ، إلى فحم هيدروجين ألكنيل أروماتي alkenylaromatic hydrocabon متطابق . مجموعة فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، والحفاز وظروف التفاعل هذه المجموعة المناسبة إنما هي للحصول على فحم هيدروجين ألكنيل أروماتي alkenylaromatic hydrocarbon مرغوب بخاصة وهو معروف جيداً في الطريقة ، وعلى أي حال ، ربما يكون مادة اختيار وتجريب روتيني . طريقة الاختراع هذا هي ذات فائدة خاصة بشأن تجديد و/أو تثبيت حفاز عملية انتزاع هيدروجيني dehydrogenation في عملية من التئام إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene.

الشكل ١ هو مخطط تدفق أوضح بيانياً أن نموذجاً واحداً من الاختراع هذا بحيث يضاف مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم وافد بالإضافة إلى تيار مادة متفاعلة ملتئم جزئياً مار بين المراحل من مفاعل متعدد المراحل . بالرغم بالنسبة لأغراض مناقشة الشكل ١ ، فإن المصطلحين " تيار تلقيم " و " تيار مادة متفاعلة محولة جزئياً " يستخدمان في المساعدة على التعرف على المراحل الخاصة في عملية التحويل ، في مكان ما من هذه المواصفة وهذان المصطلحان ينظر إليهما على أنهما عامّان وقابلان للتغيير بينياً . في الشكل ١ ، يمكن أن يكون تيار التلقيم الوارد ١ تقليم فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، كإتيل بنزن ethylebenzene مثلاً ، وتيار التلقيم الوارد ٢ يمكن أن يكون بخاراً يضاف كما بين في الشكل ١ ، وبشكل متواصل continuously ، كمية فعالة من مركب معدن قلوي ، ذلك إما أن يكون باستمرار أو متقطعاً ، إلى تيار التلقيم ٢ بوسائل ٤٦ دعم المعدن القلوي . وإلا ، فمركب المعدن القلوي يمكن أن يضاف لتيار التلقيم ١ . تيار التلقيم ١ و ٢ ، بما

فيها أي مـركب معـدن قلـوي ، تدمـج في تيـار المادة المتفاعلـة ٣ وتوجّه إلى مدخل المرحلة الأولـى من المفاعـل ٥٠ ، المحمّلـة بحفاز مناسب لعمليـة انتزاع الهيدروجيـن dehydrogenation ، وبدلاً من ذلك يمكن أن يضـاف مركب المعـدن القلـوي بعـد تيـاري التقليـم ١ و ٢ اللذين ضما إلى تيار المادة المتفاعلـة ٣ قبل مرحلة المفاعـل الأولـى ٥٠ . ويحدث تحـويل جزئي لفحم هيدروجيـن الألكيـل الأروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، مثل إتيـل بنـزن إلى سـتيرن ethylebenzene-to-styrene ، في مرحلـة المفاعل ٥٠.

ينبثق تيار المـادة المتفاعلـة المحـوّل جزئياً أو تيـار الخـروج ٤ مـن مرحلـة المفاعـل ٥٠ ومن ثمّ يمـرر عبر السخان تانيـة ٥٢ لإعادة تخـزين الحرارة المفقـودة في مرحلة المفـاعل ٥٠ ولتستتبّ درجة حـرارة التفاعـل الأمثل . يـضاف مركـب معـدن قلـوي إضافي من وسـيلة دعم المعدن القلـوي ٦٦ بلا إنقطـاع ، بحيث إمـا أن يكـون متواصـلاً continuously أو متقطعـاً ، إلى تيـار المادة المتفاعلـة المحولة جزئياً ٥ منبثقة من السـخان ثانية ٥٢ من قبـل أن يوجـه تيار المادة المتفاعلـة ٥ إلى مدخـل مرحلـة المفاعـل الثانية ٥٤ . وإلاّ ، فإنه يمكـن أن يضـاف مركب معـدن قلـوي إضافي إلى تيار المـادة المتفاعـلة المحـولة جزئياً ٤ الآتية من مرحلة المفاعـل ٥٠ من قبـل أن تدخـل السـخان ثانية ٥٢ . إنّ مرحلـة المفاعـل ٥٤ محمّلة أيضاً بحفـاز عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation . علاوة على ذلك يحـدث تحـويل الفحم الهيدروجيني الألكيل الأروماتـي alkylaromatic hydrocarbon في مرحلـة المفاعـل ٥٤ . ولـسـوف لأولئـك المهـرة بالطـريقة يبـدو أن مراحل المفاعـل الإضـافية لتيار منحـدر ، مثل مرحلـة ثالثـة ، أو رابعة ، أنّ كلاً محمّلة بحفاز catalyst مناسـب ، يمكن أن يسـتخدم للحصول على تحـول آخـر للفحم الهيدروجينـي الألكيـل الأروماتي alkylaromatic hydrocarbon . إن إضـافة مركب معـدن قلـوي إلى تيـار المادة المتفاعلة وفقاً لطـريقة الاختـراع هـذا يمكـن أن تستخدم على نحو مجـدٍ بين بعض أو كل مراحـل المفاعل في مفاعل متعـدد المراحـل.

وكما بُيّن في شـكل ١ ، يمكن أن يتضـمن جهاز الاختـراع هذا وعلى نحـو مجـدٍ ، وسـيلة مراقبـة monitoring means لمراقبة التركيب الكيميائـي من تيـارات الخـروج exit sreams القادمة من مخـارج أي مرحلة أو مراحـل المفاعـل ، مثـل الوسـيلتين المراقبتيـن ٤٢ و ٦٢ المرتبطتيـن تعاقبيـاً بتيـاري المادة المتفاعلـة ٤ و ٦ . ويمكـن

لوسيلة المراقبة أيضاً أن تقرن بنحو مجدٍ بوسيلة activating means ، مثلاً السلكين الكهربائيين ٤٤ و ٦٤ على التوالي ، لإرسال إشارة وتنشيط وسيلة دعم مركب معدن قلوي ، كالضّخ أو وسيلة حقن ٤٦ و ٦٦ على التوالي ، الواقعة عكس اتجاه التيار من مرحلة المفاعل المعرّضة لذلك ، أي مرحلتي المفاعل ٥٠ و ٥٤ على التوالي.

هذا ويمكن أن تهيأ وسيلة مراقبة عبر تقنية تقليدية لإرسال إشارة إلى وسيلة دعم مركب المعدن القلوي كلما هبط تيار الخروج من مرحلة المفاعل المسند إليها إلى مستو محدد مسبقاً من التحويل أو الانتقائية ، التي تدل على تآكل فعالية الحفاز في مرحلة المفاعل . وعند التنشيط بالإشارة عن وسيلة المراقبة المرتبطة ، تبدأ وسيلة دعم مركب المعدن القلوي تزود مركب المعدن القلوي بمعدل بسرعة محددة مسبقاً تجاه تيار التلقيم المشترك المصاحب أو تيار المادة المتفاعلة . مثال ذلك ، بإشارة من وسيلة المراقبة ٤٢ حيث أن التحويل أو الإنتقائية في مرحلة المفاعل الأولى ٥٠ يهبط دون مستوى معين ، وسيلة الضخ ٤٦ سوف تبدأ في تزويد مركب معدن قلوي تيار التقليم ٢ . ويمكن أن يصمم الجهاز بالتنشيط لمواصلة دعم مركب المعدن القلوي لمدة من الزمن محددة مسبقاً أو حتى إعطاء إشارة أخرى من إشارات الوسيلة المراقبة المرتبطة بحيث أن فاعلية الحفاز في مرحلة المفاعل المتطلبة يعاد تخزينها إلى مستوى فاعلية مرغوب.

البديل لنظام إضافة متقطعة ذاتياً (أوتوماتياً automated) ذكر آنفاً ، وهو ضمن هدف الاختراع هذا أيضاً لإضافة كميات محددة مسبقاً ومتواصلة continuously من مركب معدن قلوي بكميات محددة مسبقاً وفترات محددة مسيقاً . يمكن دمج هذا بمراقبة مستمرة أو متقطعة من واحد أو أكثر من تيارات مخرج مرحلة المفاعل . وعند دلائل انحلال الحفاز في أي مرحلة مفاعل ، وسيلة في زيادة الإضافة من مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم أو تيار مادة متفاعلة بعكس اتجاه التيار من مرحلة المفاعل التابعة يمكن أن تنشط يدوياً . السرعة المتزايدة من إضافة مركب معدن قلوي يمكن أن تكون لمدة محدودة من الزمن حتى يخزن ثانية مستوى فاعلية الحفاز المنشودة أو يمكن أيضاً أن تحفظ عند السرعة الجديدة الأعلى.

الشكل رقم ٢ يوضّح بيانياً بتفصيل أكبر بعض الشيء طريقة واحدة مفضلة وجهازاً مشتركاً لإضافة مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم أو تيار مادة متفاعلة وفقاً لهذا الاختراع . تتضمن القناة ١٠ في الشكل ٢ وتوجه التيار ١٢ في الاتجاه من مرحلة مفاعل يحتوي حفاز catalyst عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation وُضح بالأسهم . يمكن أن يمثل التيار ١٢ ، على سبيل المثال ، تياري تلقيم ١ أو ٢ ، وتيار المادة المتفاعلة ٣ ، أو تياري مادة متفاعلة محوّلة جزئياً ٤ و ٥ كما بُيّن في الشكل ١ . يضاف مركب المعدن القلوي بإستمرار ، بحيث إما أن يكون متواصلاً continuously أو متقطعاً ، إلى تيار ١٢ في شكل محلول مائي ٢٢ محرراً عبر وسيلة حقن ٢٤ عند نهاية المخرج من أنبوب حقن ٢٠ مثبتاً عبر فتحة في جدار القناة ١٠ . التيار ١٤ ، المنحدر من نهاية المخرج من أنبوب الحقن ٢٠ ، يمثل تيار تلقيم أو تيار مادة مفاعلة قد امتزجت يمتزج مع مركب معدن قلوي وفقاً لهذا الاختراع.

يوضح الشكل ٣ بيانياً طريقة بديلة وجهازاً مشتركاً بالنسبة لإضافة مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم أو تيار مادة متفاعلة وفقاً لهذا الاختراع . تتضمن القناة ١٠ في الشكل ٣ وتوجه التيار ١٢ في اتجاه مرحلة مفاعل يحتوي على حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation كما هو موضح بالسهمين ١٢ و ١٤ . يمكن أن يمثل التيار ١٢ ، مثلاً ، تيأري تلقيم ١ أو ٢ ، تيار المادة المفاعلة المتحد ٣ ، أو تياري المواد المتفاعلة المحوّلة جزئياً ٤ و ٥ كما هو مبيّن في الشكل ١ . تحدد القناة ١٠ وعاءً مجاوراً ٣٠ كذلك في اتصال مفتوح للبخار مع مسار تدفق التيار ١٢ وقابلة لاستبقاء مادة صلبة أو سائلة . يلقم مركب معدن قلوي في حالة صلبة أو سائلة بحسب الضرورة لداخل ٣٤ وعاء ٣٠ ، عبر التلقيم ٣٢ ، بحيث تتبخر تدريجياً و تنتشر داخل التيار المار ، تماماً بُيّن بالسهمين داخل وعاء ٣٠ . التيار ١٤ ، التيار المنحدر من وعاء ٣٠ ، يمثل تيار تلقيم أو تيار مادة متفاعلة ، مزجت مع مركب معدن قلوي وفقاً لهذا الاختراع.

تتضمن مركبات المعدن القلوي المفيدة في إجراء طريقة هذا الاختراع كل مصادر غير الهالوجينية non-halogen من إيونات معدن القلوي alkali metal ions . وكما استعمل المصطلح " معدن قلوي alkali metal " في توافق مع الاختراع هذا ، فإنه يعني

أنه يتضمن – وبدون تحديد كذلك – كالسيوم وناتريوم وليثيوم potassium, sodium, lithium ، وعناصر أخرى أقل شيوعاً ، من معادن المجموعة ١ أ في الجدول الدوري وذلك من ممثل روبيديوم Rubidium وسزيوم Cesium . ولسوف تملي – عادة – مراعاة النفقة الخيار بالنسبة لمركب الكالسيوم calcium أو الناتريوم Na ، على أية حال . وبالنسبة لبعض التطبيقات ، فإن العناصر من معادن مجموعة ٢ أ من الجدول الدوري (مثلاً ، الماغنسيوم Magnesium ، الكالسيوم Calcium ، وهلم جرة) يمكن أن تتضمن أيضاً فائدة . إنُ اختيار المغنزيوم magnesium مركب معدن قلوي alkali metal مناسب يعدّ مادة تجريب روتينية . وبخصوص وفيما يتعلق علمية انتزاع هيدروجين dehydrogenation من إتيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene ، فإن مركبات المعدن القلوي alkali metal المفضلة هي مركبات الكالسيوم calcium ، بل وأفضل من ذلك مركب واحد أو أكثر يختار من المجموعة المكونة من أكسيد كالسيوم potassium oxide ، وهيدروكسيد كالسيوم potassium hydroxide ، وكربونات كالسيوم potassium carbonate . وضمن هدف هذا الاختراع أيضاً استعمال مزائج من مركبي معدن قلوي alkali metal أو أكثر . ولما وجد أن إيونات الهالوجينية halogen ions ، من مثل كلوريد chloride ، تسمم – كما هو معهود . الحفاز catalyst في عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation ، اقتضى أن تتجنب ، بوجه عام ، مركبات معدن قلوي alkali metal ، من مثل كلوريد كالسيوم البوتاسيوم potassium chloride يجب تجنبها بصفة عامة.

يمكن أن تتباين كمية مركب المعدن القلوي alkali metal التي تضاف إلى تيار التلقيم أو تيار المادة المتفاعلة وفقاً لهذا الاختراع اعتماداً على الحفاز ، وعلى الفحم الهيدروجيني لألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon وعلى ظروف التفاعل ، وعلى مركب المعدن القلوي ذاته . يمكن أن تُحدّد كمية فعالية أو سرعة فعالة من مركب معدن قلوي لتيار المادة المتفاعلة ، تكفي للمحافظة على مستويات عالية من التحويل والانتقائية يمكن أن تحدّد بالترجيب الرتيب فيما يكون أداء النظام مثالياً optimize system performance . على العموم ، فقد وجد أن كمية فعالة من مركب المعدن القلوي alkali metal تتألف من نحو ٠,٠١ إلى ما نحو ١٠٠ جزء بالوزن من مركب معدن قلوي في كل مليون جزء من تيار المادة المتفاعلة ، ويفضل من نحو ٠,١ إلى نحو ١٠ أجزاء

بالـوزن ، وبالمتوسـط عبر إطـار زمن . إطار زمن نموذجـي كما استعمل هنا يعني أن مـدة الـزمن التي يحافـظ أثنائها على منسـوبي تحويل وانتقائية عاليين وذلك بـدون أخرى من مركب معـدن قلـوي alkali metal . ومن ضمن هـدف هذا الاختـراع أيضاً أن تنَـوّع الكميـة من مركب معـدن قلـوي في تيار المـادة المتفاعلة عبر زمن لإعادة تخـزين أو المحافظة على أداء نظـام أفضـل.

ويمكن أن يضـاف مركب معـدن قلوي alkali metal إلى تيار المـادة المتفاعلة إمـا على نحو متواصـل continuously أو متقطع ، وإذا كان متقطعـاً ، فعند فواصل منتظمـة أو غير منتظمة . وسـواء أضـيف مركب المعدن القلـوي متواصلاً continuously أو متقطعاً ، فإن الكميـات المضافة ، في حالـة إضـافات متقطعـة ، وفتـرات الفواصل ، يجب أن تكفل إضـافة كمية فعالـة بنحـو كـاف لإعادة تخـزين أو لحفظ مسنوبيـن عاليين منشـوديـن من تحويل وانتقائيـة . وعلى العمـوم ، فإن كميات من هذا القبيـل ستتكون من نحـو ٠,٠١ إلى نحو ١٠٠ جزء وزناً من مركـب معـدن قلـوي لكل مليـون جزء من تيـار المـادة المتفاعلة بالمتوسـط عبر إطـار زمن نموذجـي.

يمكن أن تنجـز إضـافة مركب المعـدن القلوي إلى تيـار المادة المتفاعلـة بعدد من الطـرائق . إحـدى طرائق الإضـافة تلك هي أن يضـاف مركب المعـدن القلـوي صـلباً جافاً أو بصـورة مسـحوق إلى تيار المادة المتفاعلـة . وإلا فيمكن أن توضع كتلـة صـلبة من أو وعاء يحتوي على مركب المعـدن القلـوي alkali metal صُلْباً أو سـائلاً أو محلولاً ، يمكن أن توضـع في المسـار من تيـار المادة المفاعلـة المسخن ويسمح لـه أن يتبخـر بالتدريـج داخل تيار يمـر ، كما هو موضـح في الشـكل ٣ . ثمة طـريقة إضافة أخـرى مفضـلة بصفة خاصـة وهي أن يضـاف مركب المعدن القلوي في صـورة محلول مائـي إلى تيار مادة مفاعلـة ، مثلاً ، من قبيـل ما ذكر آنفاً بشـأن شكل ٢ . ولسهولة المعالجـة والقـدرة على العملية بشـكل تلقائـي (ذاتي) في مثل ما ذكر بشأن الشـكل ١ ، فإن إضـافة مركب المعـدن القلـوي في صورة محلول مائـي من الممكـن أن تكـون المفضلة بالنـسبة للتطبيـق التجـاري وفقاً لهذا الاختـراع . هناك طـريقة إضافة أخـرى أيضاً وهـي أن يحقـن مركب المعـدن القلـوي في صـورة سائل داخـل تيـار المـادة المتفاعلـة . بـل

هناك طـريقة إضافة أخرى وهي أن يبخـر مسـبقاً مركب المعـدن القلوي ويحقن البخـار داخـل تيار المادة المتفاعلـة.

ويتوقع أن تضم طـريقة الاختـراع هذا بصـورة أحسـن بـالرجوع إلـى الأمثلـة الآتيـة وإلى بيانات الاختبـار ، التي هي واضـحة فقط وليست محـددة بالنسبة لهـدف أو مزاولة الاختـراع هذا.

مثال رقم ١

لقد أُدخل بخـار وإتيـل بنـزن ethylebenzene بنسبة مولارية من ١٢ إلى ١ وبمعدل ٨٢٥ جم/ساعة أُدخـلا مفاعلاً مبني بأنبـوب من الفـولاذ المجـدول كل بوصـة واحـدة ٤٠ وقد سخن في فـرن كهـربائي مكـون ٨ – مناطـق . وضع في المفاعل ما مجمـوعة ٣٩٠ غرام من حفّـاز يرمز له بـ C84G. وقد صـنع فـي United Catalysts, Linc, فـي أربعة أجـزاء . عبئ المفاعـل بكريات خاملـة من الألومينـا فوق الجـزء العلـوي مـن منطقة الحفـاز catalyst الأولى ، بين مناطـق حفـّاز ، ودون المنطقة الرابعـة . يُـدْخل مزيـج التفاعل المفاعل عند درجـة حرارة ٢٥٠°م وقد سُخن مـسـبقاً إلـى ٥٩٨°م فـي اللحظـة التي أدخل إلى الجزء الأول مـن الحفـاز . وقـد حفظـت درجـة الحـرارة المتوسـطة للأجـزاء الأربعـة المحفّزة ضمن ١ درجـة مئوية من ٥٩٤°م . أمـا مخـرج مفاعـل فقد استبقى عند ضـغط جـوي . لوحظ خمؤ الحفـاز ما بين ٨٥٤ و ١٢٩٨ سـاعة في فتـرة تشـغيل التيار كما هو مبيـن في الجـدول ١ أسفل . زيدت انتقائيـة الـسـتيرن styrene بنحو طفيـف أثناء هذه الفتـرة نتيجـة الميـل إلـى تحـويل إتيـل بنـزن ethylebenzene . أوقفت وحـدة الاختبـار مؤقتاً وحـاوٍ من فـولاذ محمّل بـ ٥,٤ جـرام من ACS صـنف KOH وضـعت على الجـزء العلـوي من الألومينـا . وبعد أن شـرع المفاعـل ثانية ، وضع كميـة صـغيرة من KOH مبخـرة باستمرار ووضـعت لتتلامس مع الحفـاز عن طـريق تيار تلقيـم المفاعـل . وقد ضبط بدرجـة حـرارة الحـاوي بحيث أن ضغط بخـار KOH يكافئ نحـو 5ppm (وزناً) من التلقيـم بجملتـه . وقـد وجـد أن انتقائيـة الحفـاز أنهما يتحسـنان باستمرار بين ١٣١٠ و ١٥٠٠ سـاعة . ومن ثم تبقـى فعاليـة الحفـاز catalyst ثابتة عنـد ٢,٣ نسبة مئـوية أعلى في التحـويل وتقريباً ٠,٣ نسبة مئوية أعلى في انتقائيـة الـسـتيرن styrene منه قبل إضـافة KOH وكان تحويل إتيل بنـزن

ethylebenzene بعد إضافة KOH ٤,٤٪ أعلى مما كان يقتضي أن يكون عند الزمن نفسه من التيار المتدفق نفسه للحفاز المخمد عند معدل السرعة نفسها ، قبل إدخال KOH وهكذا كانت انتقائية الستيرن styrene بإضافة KOH ٠,٤٪ نقطة أعلى منه بدون KOH إذا ما قورنت مع البيانات عند تحويل إتيل بنزن ethylebenzene مساوٍ (بحيث يكون بعد ٨٥٤ ساعة مثلاً).

جدول رقم ١

زمن تشغيل التيار (بالساعات)	KOH (ج/م) الكلي	التحويل (٪ المولية الكلية)	الانتقائية (٪ المولية)
٨٥٤	٠	٦١,٧	٩٦,٦
٨٧٤	٠	٦١,٧	٩٦,٧
١٢٨٣	٠	٥٩,٣	٩٦,٩
١٢٩٨	٠	٥٩,٢	٩٦,٧
١٤٧٦	٥	٦٠,٩	٩٦,٩
١٥٠٦	٥	٦١,٥	٩٧
١٥٣٥	٥	٦١,٤	٩٧
١٥٦٣	٥	٦١,٥	٩٧
١٦٢٠	٥	٦١,٥	٩٧,١
١٦٤٢	٥	٦١,٦	٩٧,١

مثال رقم ٢

لقد حُمّل مفاعل ثان مبني ومحمّل بنحو مماثل لما ذكر في المثال ١ ، حُمّل بـ ٣٢,٥ غم من الحفاز G-84C في المنطقة العلوية . لقد شُغل المفاعل عند درجات حرارة متوسطة بين ٥٩٤°م و ٦١٢°م ، ونسبة بخار إلى إتيل بنزن ethylebenzene ما بين ٩ و ١٢ ، عند ضغط مخرج ١٤,٧ psia شغّل ما بين صفر و ٣٣٤١ ساعة . لقد استبقى معدل تلقيم الإتيل بنزن ethylebenzene طيلة التشغيل على ما كان

عليه في المثال ١ . ولقد لوحظ خمود المنطقة العليا من الحفّاز catalyst ما بين ١٧٢٢ و ١٨٨٨ ساعة ، كما هو مبيّن في الجدول ٢ أسفل ، في حين بقيت المنطقة ضمن ١ من ٥٩٧°م . أما نسبة البخار إلى إتيل بنزن ethylebenzene فكانت ١٢ مولار و ٣٣٤١ ساعة أقفلت الوحدة مؤقتاً وأفرط بالتسخين بحيث أتيح تحميل KOH في داخله فيما بعد انقطاع التفاعل ، وركّب تيار معاكس لمدخل المفاعل . وبعد أن أعيد شروع الوحدة استمرت منطقة الحفّاز العلوية في الخمود في حين أحتفظ به ضمن ١ من ٦٢٢°م (جدول ٢) . وكانت نسبة البخار إلى إتيل بنزن ethylebenzene ٩ وضغط مخرج المفاعل ١٤,٧ psia . وبعد ٣٤٨١ ساعة ، حُمّل جهاز الإحماء بـ ٧ جرام من ACS صنف KOH ، في حين لم يوقّف التفاعل لقد ضبطت درجة حرارة جهاز الإحماء ليتاح تبخّر كميات صغيرة من KOH باستمرار ولتكون على تلامس مع حفاز في مزيج التفاعل . لقد كان ضغط بخار KOH عند درجة الحرارة تلك مكافئاً لنحو 9ppm (وزناً) من مجمل التلقيم . أما تحويل الإتيل بنزن ethylebenzene في المنطقة العلوية فقد تحسن سريعاً من ٥,١٪ إلى ١٢,٣٪ في ١٠٣ ساعة في حين استقيت المنطقة ضمن ١°م من ٦٢٢°م ، ومن ازدادت تدريجياً إلى ١٢,٩٪ في ١٧٦ ساعة ، وبقيت عالية عند المستوى هذا لمدة ٦٣٠ ساعة يوضح هذا المثال أن الحفّاز المعرض مباشرة لتيار التلقيم غالباً ما يكون عرضة للخمود deactivation وقد تلقى كذلك الفائدة الأكبر من طريقة الاختراع هذا.

جدول رقم ٢

زمن تشغيل التيار(بالساعات)	KOH (ج/م)	النطاق العلوي للتحول
١٧٢٢	٠	٩,٤
١٨٠٠	٠	٨,٩
١٨٨٨	٠	٨,٣
٢٣٤٧	٠	٦
٣٤١٨	٠	٥,٦
٣٤٧٣	٠	٥,١
٣٥٠٤	٩	٦,٩
٣٥٨٤	٩	١٢,٣
٣٧٦٠	٩	١٢,٩
٤١٣٢	٩	١٢,٥
٤٣٩٠	٩	١٢,٩

مثال رقم ٣

لقد شُغّل المفاعل المذكور في المثال ٢ حتى استنفذ KOH في جهاز الإحماء . وقد عُدّل من ثم ضغط المخرج ونسبة البخار إلى الإتيل بنزن ethylebenzene إلى psia و ٨ : ١ مولار ، بحسب الترتيب . لقد استبقيت درجة حرارة المنطقة العلوية ضمن ١° من ٦٢٢°م . بين ٤٧٣١ و ٥٠٢٢ ساعة لقد لوحظ كِبَر عمر منطقة الحفّاز العلوية أثناء كانت انتقائية الستيرن styrene في تلف . وبعد ٥٠٢٢ ساعة ، حُمّل جهاز الإحماء ١,٩ جرام إضافي من KOH وقد ضبطت درجة حرارة جهاز الإحماء ليعطي ضغط بخار KOH يكافئ نحو 2ppm (وزناً) من التلقيم المجمل . وقد زاد تحويل المنطقة العليا من ٩,٢٪ إلى ١١,٤٪ في ٢٤ ساعة ، ومن ثم ثُبّت على نحو ١١٪ لمدة من الزمن ممتدة وقد تحسنت انتقائية الستيرن styrene المنطقة العلوية من ٩٤,٨ إلى ٩٦,٨٪ ، كما هو مبيّن في الجدول ٣ أسفل.

جدول رقم ٣

زمن تشغيل التيار(بالساعات)	KOH (ج/م)	النطاق العلوي للتحول (مول٪)	الانتقائية (مول٪)
٤٧٣١	٠	١١	٩٥
٤٩٢٥	٠	٩,٦	٩٤,٨
٥٠٢٢	٠	٩,٢	٩٤,٨
٥٠٢٦	٢	١٠,١	٩٤,٥
٥٠٣٤	٢	١١,١	٩٥,١
٥٠٤٦	٢	١١,٤	٩٦,٤
٥٠٦٢	٢	١١	٩٦,٧
٥١١٤	٢	١١,١	٩٦,٩
٥١٥٩	٢	١١,١	٩٦,٨
٥٢٠٤	٢	١١	٩٦,٧

مثال رقم ٤

لقد استبقي ، في المثال رقم ٣ ، متوسط درجة حرارة مناطق الحفّاز catalyst الأربع ضمن ١°م من ٦١٣°م . وكان ضغط مخرج للمفاعل ٦ psia ، وكانت نسبة البخار إلى الإتيل بنزن ethylebenzene ٨ : ١ مولار . وتناقص التحويل الكلي من ٧٠,٤٪ إلى ٦٩,٣٪ بين ٤٧٢٨ و ٥٠١٩ ساعة قبل أن تُحَمّل العجنة الثانية من KOH . أما الانتقائية الكلية للستيرن styrene فكانت ثابتة عند ٩٦,٩٪ . وبعد أن حمل جهاز الإحماء بـ KOH بعد ٥٠٢٢ ساعة ، تزايد التحويل الكلي بثبات من ٦٩,٣ إلى ٧٠,٤٪ في يومين وبقي عقب ذلك المستوى عالياً وبقيت انتقائية الستيرن styrene ثابتة عند ٩٦,٩٪ في هذه الفترة ، أي ، الانتقائية نفسها التي لوحظت عند تحويل أعلى.

جدول رقم ٤

زمن تشغيل التيار(بالساعات)	KOH (ج/م)	التحول المحصل (مول٪)	الانتقائية (مول٪)
٤٧٢٨	٠	٧٠,٤	٩٦,٩
٤٨٦٠	٠	٧٠,١	٩٦,٩
٤٩٣٢	٠	٦٩,٧	٩٦,٩
٥٠١٩	٠	٦٩,٣	٩٦,٩
٥٠٣١	٢	٦٩,٨	٩٦,٨
٥٠٤٧	٢	٧٠,٢	٩٦,٩
٥٠٧١	٢	٧٠,٤	٩٦,٩
٥١٢١	٢	٧٠,٤	٩٦,٩
٥١٦٨	٢	٧٠,٥	٩٦,٩
٥٢١١	٢	٧٠,٥	٩٧

توضح الأمثلة السابقة أن طريقة الاختراع هذا أنها فعالة في التخزين ثانية فعالية الحفاز المخمود جزئياً وفعالة في تثبيت تحويل إثيل بنزن إلى ستيرن ethylebenzene-to-styrene عند مستوى عال ، في حين تحافظ أو تُحَسّن الانتقائية إلى ستيرن styrene بالوقت نفسه.

ولما كان هناك تغيرات محددة يمكن أن تعمل في الأجهزة والعمليات المذكورة آنفاً دون الانحراف عن هدف الاختراع المشتمل هنا ، فإنه يراد أن تُفَسّر كل المادة المحتواة في الوصف السابق بشعور توضيحي وليس بإحساس تحديد بشعور.

عناصر الحماية

١- جهاز لتحويل فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon إلى فحم هيدروجين ألكنيل أروماتي alkenylaromatic hydrocarbon متألفاً من :-

أ- حجرة مفاعل واحدة على الأقل تشمل وسيلة مَدْخل ووسيلة مَخرَج ومحمّلة بحفاز عملية انتزاع هيدروجين dehydrogenation catalyst مكوناً بصفة أساسية ، من حفاز أكسيد حديد iron oxide catalyst معزّز بمعدن قلوي alkali metal؛

ب- وسيلة قناة conduit means اتصال مع وسيلة المدخل المذكورة لتحرير حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation catalyst المذكور في حجرة التفاعل المذكورة لتيار مواد متفاعلة ممتزجة مكوناً بصفة أساسية من فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon وبخار ، وكمية فعالة من مركب معدن قلوي alkali metal كافية للمحافظة على مستويات ثابتة إلى حد كبير من تحويل وانتقائية الحفاز ، ووسيلة القناة المذكورة تتضمن وسائل إضافة قريبة لوسيلة المدخل المذكورة لإضافة مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم مدخل من فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon ، أو بخار ، أو مزيج منهما ، بدون انقطاع تفاعل التحويل ؛ و

ج- وسيلة دعم مركب معدن قلوي alkali metal لدعم مركب معدن قلوي إلى وسيلة إضافة مذكورة بمعدل مكافيء لإضافة مستمرة بنحو ٠,٠١ إلى نحو ١٠٠ جزء / مليون وزناً من مركب معدن قلوي بالنسبة إلى وزن فحم الهيدروجين الألكيل الأروماتي alkylaromatic hydrocarbon الكلي وبخار مباشرة إلى مفاعل.

٢- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، ويشتمل بالإضافة إلى ذلك وسيلة مراقبة monitoring means لمراقبة التركيب الكيميائي chemical لتيار الخروج من وسيلة المخرج المذكورة من حجرة التفاعل المذكورة.

٣- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٢ ، بالإضافة إلى أنه يشتمل على وسيلة تنشيط activation means مقترنة بوسيلة مراقبة مذكورة وبوسيلة تزود بمركب معدن قلوي مذكور لتنشيط وسيلة دعم مركب معدن قلوي alkali metal عند تلقي إشارة من

وسيلة مراقبة مذكورة مُبَيّنة بأن مستوى التحويل أو الانتقائية المذكورين قد تناقص بكمية حددت مسبقاً.

٤- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٢ ، ويشتمل على مجموعة حجرات تفاعل مذكورة في سلسلة ووسيلة مراقبة monitoring means مشتركة مع كل حجرة تفاعل مذكورة.

٥- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٤ ، بالإضافة إلى أنه يشمل وسيلة تزويد مركب معدن قلوي مشتركة مع حجرة التفاعل المذكور ، ووسيلة تنشيط activation means مقترنة بحسب الترتيب بكل وسيلة مراقبة وبكل وسيلة تزويد مركب معدن قلوي alkali metal مذكور لتنشيط وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي عند تلقي إشارة من وسيلة المراقبة المشتركة مبينة أن مستوى التحويل المذكور أو الانتقائية قد تناقصا بكمية حددت مسبقاً.

٦- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، بحيث أن وسيلة تزويد مركب معدن قلوي alkali metal مذكورة تُنَشّط يدوياً.

٧- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، بحيث أن وسيلة تزويد مركب معدن قلوي alkali metal المذكورة تُنَشّط ذاتياً مهما كان مستوى فعالية الحفاز catalyst المذكور يهبط إلى مستوى حدد مسبقاً.

٨- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، بحيث يتكون الحفّاز catalyst المذكور ، بصفة أساسية ، من نحو ٤٠-٨٠٪ Fe_2O_3 وما نحو ٥-٣٠٪ K_2O.

٩- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، بحيث أن وسيلة الإضافة المذكورة تشمل أنبوب حقن يمتد عبر جدار وسيلة قناة مذكورة ، طرف أنبوب الحقن المذكور متصل بمصدر مركب معدن قلوي alkali metal ، والطرف الآخر متصل بتيار تلقيم مدخل واحد على الأقل.

١٠- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٩ ، بحيث تشمل وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي كذلك مصدر مركب معدن قلوي ووسيلة مضخة pump means لتحرير مركب المعدن القلوي alkali metal من المصدر المذكور ، عبر أنبوب الحقن ، في داخل تيار التلقيم المذكور.

١١- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٠ ، بحيث يتحرر مركب المعدن القلوي alkali metal المذكور عبر أنبوب الحقن المذكور محلولاً مائياً.

١٢- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١ ، بحيث تشمل وسيلة الإضافة المذكورة فتحة في جدار وسيلة القناة المذكورة ، توفر الفتحة المذكورة اتصالاً مفتوحاً للبخار بين تيار تلقيم مدخل واحد ، على الأقل ، وبين مصدر مركب معدن قلوي alkali metal.

١٣- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٢ ، كذلك بحيث تشمل وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي المذكورة على وعاء يحتوي مركب معدن قلوي alkali metal ، الجزء الداخلي من الوعاء المذكور هو على اتصال بخاري مفتوح مع تيار تلقيم المدخل عبر الفتحة المذكورة ، ووسيلة لتلقيم مركب معدن قلوي إضافي للجزء الداخلي من الوعاء المذكور.

١٤- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٣ ، بحيث يلقم مركب المعدن القلوي alkali metal المذكور يغذى في الجزء الداخلي من الوعاء المذكور في حالة صلبة أو سائلة .

١٥- جهاز لتحويل فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon إلى فحم هيدروجين ألكنيل أروماتي alkenylaromatic hydrocarbon يشمل بالإشتراك مع:

أ- حجرة تفاعل واحدة على الأقل ، تشمل وسيلتي مدخل ومخرج ومحمّلة بحفاز catalyst عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation يتكون بصفة أساسية ، من حفّاز أكسيد حديد iron oxide catalyst معززاً بمعدن قلوي alkali metal؛

ب- وسيلة قناة على اتصال بوسيلة المدخل المذكورة لتحرير حفاز عملية انتزاع الهيدروجين dehydrogenation المذكورة في حجرة التفاعل المذكور لتيار مواد متفاعلة ممتزج مكون ، بصفة أساسية ، من فحم هيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon وبخار ، وكمية فعالة من مركب معدن قلوي alkali metal كافية للمحافظة على مستويين ثابتين ، إلى حد كبير ، من حفاز catalyst التحويل والانتقائية ، ووسيلة القناة المذكورة بما فيها وسيلة إضافة قريبة من وسيلة المدخل المذكورة لإضافة مركب معدن قلوي إلى تيار تلقيم المدخل من فحم الهيدروجين ألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon المذكور، وبخار steam ، أو مزيج منهما ، دون انقطاع تفاعل التحويل ؛ و

ج- وسيلة تزويد (توفير) مركب معدن قلوي alkali metal لتوفير مركب معدن قلوي إلى وسيلة الإضافة المذكورة بمعدل مكافيء للاضافة المستمرة من نحو ٠,٠١ إلى من نحو ١٠٠ جزء / مليون بالوزن من مركب المعدن القلوي بالنسبة إلى وزن فحم الهيدروجين الألكيل أروماتي alkylaromatic hydrocarbon الكلي والبخار الموجه إلى داخل المفاعل؛

د- وسيلة مراقبة لمراقبة التركيب الكيميائي chemical لتيار الخروج عند وسيلة المخرج المذكورة من حجرة التفاعل المذكورة ؛ و

هـ- وسيلة تنشيط activation means مقترنة بوسيلة المراقبة المذكورة وبوسيلة تزويد مركب المعدن القلوي alkali metal المذكورة ، وسيلة التنشيط المذكورة هي مهيأة لتنشيط وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي لتزويد مركب المعدن القلوي لوسيلة الإضافة المذكورة متى تبين من وسيلة المراقبة المذكورة أن المستوى المذكور من التحويل أو الانتقائية قد هبط لأقل من مستوى وليستمر مثل هذا التزويد حتى يكون مستوى التحويل أو الإنتقائية قد اختزن ثانية بمستوٍ وافٍ (مرضيٍ).

١٦- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٥ ، بحيث يتكون الحفاز catalyst المذكور ، بصفة أساسية ، من نحو ٤٠-٨٠٪ Fe_2O_3 ومن نحو ٥-٣٠٪ K_2O.

١٧- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٦ ، يشمل مجموعة من حجرات التفاعل المذكورة بطريقة متسلسلة ووسيلة مراقبة مشتركة مع وسيلة المخرج outlet means من كل حجرة تفاعل مذكورة.

١٨- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٧ ، ويشمل بالإضافة إلى ذلك وسيلة تزويد مركب معدن قلوي alkali metal مشتركة بكل حجرة تفاعل مذكورة ، ووسيلة تنشيط مقترنة بكل وسيلة مراقبة مستخدمة و بكل وسيلة تزويد مركب معدن قلوي على التعاقب لتنشيط وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي المشتركة عند تلقي إشارة من وسيلة مراقبة تبين أن مستوى التحويل أو الانتقائية المذكورين قد تناقص ، في المفاعل المشترك ، بكمية محددة مسبقاً.

١٩- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٨ ، بحيث تشتمل وسيلة إضافة مذكورة على أنبوبة حقن تمتد عبر جدار وسيلة القناة المذكورة ، طرف أنبوبة الحقن المذكورة هو على

اتصال بمصدر مركب معدن قلوي alkali metal ، والطرف الآخر على اتصال بتيار تلقيم مدخل واحد على الأقل .

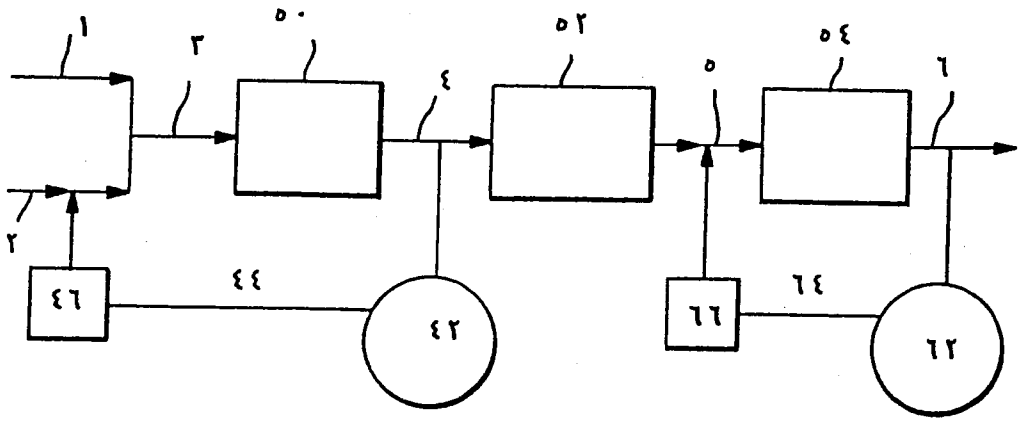
٢٠- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٩ ، بحيث تشتمل وسيلة تزويد مركب معدن قلوي تشتمل على مصدر مركب معدن قلوي alkali metal أيضاً وعلى وسيلة مضخة لتحرير مركب المعدن القلوي من المصدر المذكور ، عبر أنبوبة حقن المستخدمة ، داخل تيار تلقيم مستخدم.

٢١- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٢٠ ، بحيث أن مركب المعدن القلوي alkali metal المذكور يُحَرّر عبر أنبوبة الحقن المذكورة محلولاً مائياً.

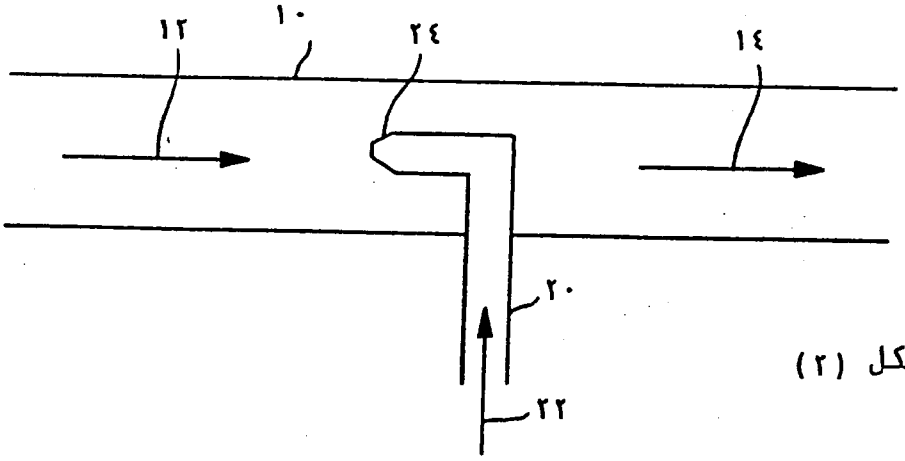
٢٢- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ١٨ ، بحيث تشتمل وسيلة الإضافة المذكورة على فتحة في جدار وسيلة القناة المذكورة ، والفتحة المذكورة توفّر اتصالاً مفتوحاً للبخار بين تيار تلقيم مدخل واحد ، على الأقل ، وبين مصدر مركب معدن قلوي alkali metal.

٢٣- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٢٢ ، بحيث تشتمل وسيلة تزويد مركب المعدن القلوي alkali metal المذكورة أيضاً على وعاء يحتوي على مركب معدن قلوي ، الجزء الداخلي من الوعاء المذكور هو على اتصال بخاري مفتوح بتيار تلقيم مدخل عبر الفتحة المذكورة ، ووسيلة لتلقيم مركب معدن قلوي إضافي للجزء الداخلي من الوعاء المذكور.

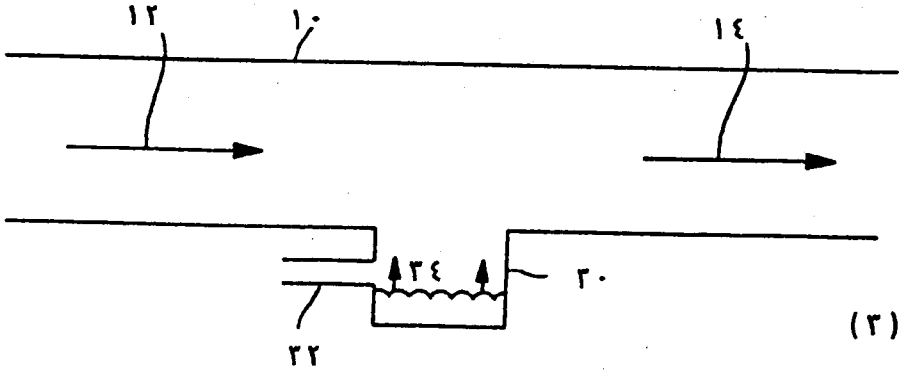
٢٤- جهاز وفقاً لعنصر الحماية ٢٣ ، بحيث أن مركب المعدن القلوي alkali metal المذكور يُلَقّم في الجزء الداخلي من الوعاء المذكور في حالة صلبة أو سائلة.



شكل رقم (١)



شكل (٢)



شكل (٣)