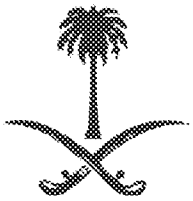

بسم الله الرحمن الرحيم

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

١) شركة الزيت العربية السعودية

Saudi Arabian Oil Company

٢) جابان كوربوريشن سينتر، بيتروليوم

JAPAN COOPERATION CENTER, PETROLEUM

٣) جيه جي سي كاتاليستس اند كيميكالز ليمتد.

JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.

براءة اختراع رقم ٦٠٠٢

بتاريخ ١٤٣٩/١١/٠٢هـ الموافق ٢٠١٨/٠٧/١٥ م

عن الاختراع المسمى/ طريقة لتحسين تحميل محفز لعملية تكسير هيدروجيني

Method for optimizing catalyst loading for hydrocracking process

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. صقر بن ناصر الفطيماني

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٦٠٠٢
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٩/١١/٠٢ هـ
الموافـــق: ٢٠١٨/٠٧/١٥ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: عمر ريفا كوسيوجلو، عدنان الحاجي، هندريك موليز، ماسارو اوشي، كوجي ناكانو

[73] مالك البراءة: ١) شركة الزيت العربية السعودية، ٢) جيه جي سي كاتاليستس اند كيميكالز ليمتد.، ٣) جابان كوربوريشن سينتر بيتروليوم

عنوانه: ١) ص ب ٣٤٣٧ الرياض ١١٤٧١، المملكة العربية السعودية، ٢) ٥٨٠ هوريكاوا -تشو، سايواي - كو ١٦ث فلور، سوليد سكوير ايست تاور كاواساكي سيتي كاناجاوا، ٢١٢ -٢٠١٣ ، اليابان، ٣) ٥٨ اف ال، صنشاين ٦٠ بيلدينج ٣ -١ -١، هاجاشي اكيبوكورو توشيما -كو، طوكيو ١٧٠٦٠٥٨ ، اليابان

جنسيته: ١) سعودية، ٢) يابانية، ٣) ياباني

[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٥١٥٣٦٠٧٢٣

[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٦/٠٩/١٩ هـ
الموافق: ٢٠١٥/٠٧/٠٦ م

تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠١/٠٧ م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2014/010481

[87] رقم النشر الدولي: WO/2014/110026
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٤/٠٧/١٧ م

[30] بيانات الأسبقية:

US	٦١/٧٥٠,١٥٢	٢٠١٣/٠١/٠٨م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) :
C10G 065/012

[56] المراجع:

US	٥٠٧١٨٠٥	١٩٩١/١٢/١٠ م
WO	٩٣٢١٢٨٤	١٩٩٣/١٠/٢٨ م

اسم الفاحص: عبدالله بن حسين الغامدي

[54] اسم الاختراع: طريقة لتحسين تحميل محفز لعملية تكسير هيدروجيني

Method for optimizing catalyst loading for hydrocracking process

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لتحسين عمليات حفزية catalytic ذات طبقات عن طريق تحديد المحفزات catalysts المختلفة الموجودة مع مركب يوجد في خام تغذية feedstock سيتم اختباره، وذلك لتحديد إمكانات المحفز المستغلة في الهدرجة hydrogenating أو المعالجة باستخدام حمض الكبريت المائي hydrosulfurizing أو نزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitragenating للجزيء، ومن ثم خام التغذية. في نموذج مفضل، يتم تحديد تكافؤ الرابطة المزدوجة لخام التغذية والجزيء، ويتم الانتقاء الأولي للمحفزات على أساس قدرتها المعروفة على العمل مع مواد ذات قيمة تكافؤ الرابطة المزدوجة (DBE) double bond equivalence المذكورة.

عدد عناصر الحماية (١٥)

طريقة لتحسين تحميل محفز لعملية تكسير هيدروجيني

Method for optimizing catalyst loading for hydrocracking process

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بطرق لتحسين، و/أو رفع كفاءة عمليات تكسير هيدروجينية حفزية catalytic hydrocracking ، من خلال تكوين طبقات لمجموعة من المحفزات catalysts المختلفة بترتيب محدد بواسطة المادة المراد تكسيرها بالهيدروجين (أي، خام التغذية) وخواص المحفزات المستخدمة.

يعد التكسير الهيدروجيني عبارة عن طريقة ثابتة، يمكن الاعتماد عليها وتتسم بالمرونة لتحويل مواد مثل أجزاء النفط الثقيلة ذات القيمة المنخفضة إلى منتجات ذات قيمة أعلى. يعمل التصميم، واختيار المحفزات وظروف التشغيل لعمليات التكسير الهيدروجيني والجهاز المستخدم، على منح مرونة في، على سبيل المثال، انتقاء خام التغذية، منتجات التكسير الهيدروجيني، فاعلية التشغيل، والربحية. تتوافر عدة تصميمات للعملية، تشمل ولا تقتصر على، تكسير هيدروجيني بسيط لمرة واحدة (أو أكثر من مرة بشكل متعاقب)، على مرحلتين، أو على مرحلة واحدة، وما إلى ذلك، باستخدام المحفزات. يعد كذلك اختيار المحفزات وتكوين طبقاتها هاماً في تهيئة العمليات العامة لإنتاج المنتجات المرغوبة.

يتم استخدام عمليات تكسير هيدروجيني على نطاق واسع في، على سبيل المثال، مصافي البترول. يتم استخدامها لمعالجة مختلفة أنواع خامات التغذية، والتي عادةً ما تغلي عند حوالي من ٣٧٠ درجة مئوية إلى ٥٢٠ درجة مئوية في وحدات التكسير الهيدروجيني التقليدية، وتغلي عند ٥٢٠ درجة مئوية وأعلى في وحدات التكسير الهيدروجيني الأخرى. بشكل عام، تقسم عمليات التكسير الهيدروجيني جزيئات تيار التغذية إلى جزيئات أصغر، على سبيل المثال، أخف، تتسم بمتوسط تطاير أعلى، وقيمة اقتصادية أعلى.

بشكل إضافي، تحسن عادةً عمليات التكسير الهيدروجيني من جودة خام التغذية الهيدروكربوني المستخدم بواسطة زيادة نسبة الهيدروجين إلى الكربون بمنتجات التكسير الهيدروجيني، وبواسطة إزالة المركبات العضوية الكبريتية و/أو العضوية النيتروجينية. الفائدة الاقتصادية الكبيرة الناجمة عن عمليات التكسير الهيدروجيني ساعدت في تحسينات كبيرة بالعملية، وإمكانية الحصول على محفزات أكثر نشاطاً.

يحدث التكسير الهيدروجيني المتوسط، أو التكسير الهيدروجيني لمرة واحدة على مرحلة واحدة، في ظروف تشغيل أكثر حدة مقارنة بعمليات المعالجة بالهيدروجين القياسية، والتي تكون أقل حدة من عمليات التكسير الهيدروجيني التقليدية، ذات التحويل الكامل أو مرتفعة الضغط. تعد عمليات التكسير الهيدروجيني الخفيف أكثر فعالية من حيث التكلفة، لكن ينجم عنها بشكل تقليدي منتجات أقل في الجودة وتحقق إيرادات أقل فينتج عنها نواتج تقطير أقل من متوسطة أقل وذات جودة منخفضة نسبياً، مقارنة بمنتجات عمليات التكسير الهيدروجيني التقليدية ذات التحويل الكامل أو مرتفعة الضغط.

يمكن أن يتم استخدام أنظمة حفزية فردية أو متعددة في هذه العمليات، حسب خام التغذية المراد معالجته ومواصفات المنتج. يعد التكسير الهيدروجيني أحادي الطور هو أبسط التصميمات المختلفة، ويتم عادةً تصميمه للوصول إلى حد أقصى من حصيلة ناتج التقطير المتوسط على نظام المحفز الفردي أو المتعدد. يمكن أن يتم نشر أنظمة المحفز المتعددة، أي، في صورة تصميم على طبقة مرصوصة أو في مفاعلات متعددة.

في تصميم تدفق تسلسلي، يتحرك تيار المنتج الذي تم تكسيره بالهيدروجين بالكامل من منطقة التفاعل الأولى، بما في ذلك الغازات الخفيفة (أي، غازات C1–C4، H2S، NH3) وجميع الهيدروكربونات المتبقية، إلى منطقة تفاعل ثانية. في تصميم من مرحلتين يتم تكرير خام التغذية بواسطة تمريره على طبقة محفز للمعالجة بالهيدروجين في منطقة التفاعل الأولى. ويتم تمرير المواد المتدفقة إلى منطقة التجزيءة لفصل الغازات الخفيفة، النافثا ومنتجات الديزل التي تغلي في مدى درجة حرارة ٣٦ م إلى ٣٧٠ م. تمر الهيدروكربونات التي تغلي في أعلى من ٣٧٠ م إلى منطقة التفاعل الثانية للتكسير الإضافي.

بشكل تقليدي، أغلب عمليات التكسير الهيدروجيني التي يتم تنفيذها لإنتاج نواتج التقطير المتوسطة، مثل، هذه الجزيئات التي تغلي في مدى من حوالي ١٨٠ درجة مئوية إلى حوالي ٣٧٠ درجة مئوية والجازولين، مثل، هذه الجزيئات التي تغلي في مدى من حوالي ٣٦ درجة مئوية إلى حوالي ١٨٠ درجة مئوية بعد عمليات إعادة التشكيل.

في جميع تصميمات عملية التكسير بالهيدروجين الموصوفة أعلاه، يتم تمرير المنتجات التي تم تكسيرها، مع الهيدروكربونات المتكسرة جزيئياً وغير المتحولة، إلى عمود التقطير للتجزئة إلى منتجات يمكن أن تتضمن النافثا، وقود نافثا/كيروسين، ووقود الديزل، والتي تغلي في قيم المدى الاسمية ٣٦ درجة مئوية-١٨٠ درجة مئوية، ١٨٠ درجة مئوية-٢٤٠ درجة مئوية و ٢٤٠ درجة مئوية-٣٧٠ مْ، على التوالي، والمنتجات غير المتحولة التي تغلي في درجة حرارة أعلى من ٣٧٠ مْ. تعد أجزاء الوقود النافثا/الكيروسين التقليدية (أي، نقطة تكوين الدخان أكبر من ٢٥ مم) وأجزاء الديزل (أي، عدد السيتان أكبر من ٥٢) ذات جودة مرتفعة وتتخطى مواصفات نقل الوقود العالمية. على الرغم من أن منتجات وحدة التكسير الهيدروجيني لها خصائص عطرية منخفضة نسبياً، فإن المركبات العطرية التي تظل لها خواص دالة رئيسية منخفضة (نقطة تكوين الدخان ورقم السيتان).

في النماذج الموصوفة أعلاه، تشمل خامات التغذية بشكل عام أي تيار تغذية هيدروكربون سائل مناسب بشكل معتاد لعمليات التكسير الهيدروجيني، كما هو معلوم للأشخاص ذوي الخبرة في المجال. على سبيل المثال، يكون خام تغذية التكسير الهيدروجيني التقليدي عبارة عن زيت غاز تفريغ (VGO) vacuum gas oil ، والذي يغلي في درجات حرارة من ٣٧٠ م إلى ٥٢٠ م. تشمل تيارات التكرير الوسيطة الأخرى زيت منزوع المعادن (DMO) demetalized oil أو زيت منزوع الأسفلت (DAO) de-asphalted oil ، زيوت غاز معالجة بالكوكمن وحدات المعالجة بالكوك المتأخرة. يمكن أن يتم استخدام الزيوت المعاد تدويرها من وحدات التكسير الحفزي والتي يمكن مزجها مع VGO أو استخدامها كما هي. يمكن أن يتم اشتقاق خامات تغذية الهيدروكربون من أنواع الوقود الحفري الناشئ طبيعياً مثل الزيت الخام، النفط الصخري، الفحم السائل، أو من منتجات التكرير الوسيطة أو أجزاء التقطير منها مثل النافثا، زيت الغاز، أو توليفات من أي من المصادر المذكورة أعلاه.

تحتوي بشكل معتاد المحفزات المستخدمة في مناطق تفاعل المعالجة الهيدروجينية بالمرحلة الأولى والثانية على واحد أو أكثر من مكونات فلزية نشطة مختارة من المجموعة IVB، VB، VIB، VIIB أو VIII من الجدول الدوري للعناصر. في نماذج معينة، يعد المكون الفلزي النشط عبارة عن واحد أو أكثر من الكوبالت، النيكل، التنجستين، الموليبدينيوم، أو الفلزات النادرة، مثل البلاتين أو البالاديوم، المترسب بشكل تقليدي أو المضمن بشكل إضافي على مادة حاملة، مثل، الألومينا، ألومينا السيليكا، السيليكا، التيتانيوم أو الزيوليت أو تنويعات منها والتي تم تعديلها بواسطة، على سبيل المثال، المعالجة بالبخار أو بالحمض و/أو إدخال فلزات في بنية الزيوليت.

تعالج عملية المرحلة الأولى، المُشار إليها أعلاه، خام التغذية، الذي يتسبب بشكل أساسي في إزالة النيتروجين، الكبريت، وفي بعض الأحيان الفلزات المضمنة في جزيئات خام التغذية بالهدروجين. تحدث كذلك تفاعلات التكسير الهيدروجيني في المرحلة الأولى وينتج عنها تحويل بنسبة ١٠-٦٥ بالوزن% من خام التغذية. وكمقارنة بالمرحلة الأولى، تحدث المعالجة بالمرحلة الثانية في درجات حرارة أقل، وستعتمد خصائصها على خام التغذية. تشمل الظروف التمثيلية لكلتا المرحلتين في العمليات ذات المرحلتين المذكورة درجات حرارة تفاعل تتراوح من ٣٠٠ درجة مئوية إلى ٤٥٠ درجة مئوية، ضغط تفاعل يتراوح من ٨٠ إلى ٢٠٠ بار، ومعدل تيار تغذية هيدروجين يقل عن ٢٥٠٠ لتر مشبع/لتر.

يمكن أن تتشابه المحفزات المستخدمة في المرحلة الأولى والثانية، أو تختلف. عادةً، يشمل محفز مستخدم في المرحلة الأولى قاعدة متبلرة (ألومينا أو ألومينا سيليكا)، تحتوي على أي من الموليبدينوم Molybdenum "/ نكيل Nickel " Ni" ، او البلاديوم Palladium " Pd " / بلاتين Platinum " Pt " عندما تكون هناك حاجة إلى الهدرجة العميقة. توجد، مع ذلك، تصميمات لعملية موجهة لتحويل ما يصل حتى ٧٥ بالوزن% من خام التغذية. في هذه العمليات، يتم بشكل مفضل استخدام محفز زيوليت. يمكن أن يكون محفز المرحلة الثانية من أي من هذه الأنواع كذلك.

لزيادة كفاءة العملية وربحيتها، يتم دفع وحدات التكسير الهيدروجيني لمعالجة تيارات التغذية الأثقل، سواء ما كانت منتج خالص من VGO أو بعض تيارات التغذية الأخرى الآتية من عمليات التكرير الوسيطة، مثل وحدة معالجة بالكوك، أو وحدات معالجة هيدروجينية للبقايا. تتم معالجة خامات

التغذية المذكورة بتكلفة طول دوري منخفض، استهلاك هيدروجين أعلى، و/أو محصلات وجودة منتجات منخفضة. تعد المحفزات الجديدة و/أو الطبقات المحسنة من المحفزات مطلوبة لزيادة جودة أداء العملية، بالإضافة إلى تحسين متغيرات العملية الأخرى، مثل توزيع سائل-غاز بشكل أفضل، وفعالية حجم المفاعل، وهكذا.

يعد تكوين طبقات من المحفز أو تحميله أمراً معروفاً في المجال. لهدف محدد، يتم تحميل محفزات التكسير الهيدروجيني، على أساس قدرتها الوظيفية، أي، الحمضية، ومحتوى الفلزات النشطة، مثل Co-Mo (المستخدمة عادةً لعملية نزع الكبريت بالهيدروجين)، Ni-Mo (المستخدمة عادةً لعملية نزع النيتروجين بالهيدروجين)، و Pt/Pd(المستخدمة عادةً لعملية هدرجة الهيدروكربونات الخالية من الكبريت/النيتروجين). تتطلب هذه الممارسات برامج اختبار محفز طويلة لتحسين طبقات المحفز في مفاعل بطبقة ثابتة.

يمكن أن تتضح أمثلة لتقنيات تكوين الطبقات الحفزية في، على سبيل المثال، طلب بي سي تي المنشور رقم ٠٠٧٩٥٤٠/٢٠١١ لـ Krishna، وآخرون، والذي يصف منهجيات يتم فيها تلامس خامات التغذية الهيدروكربونية، الشمعية مع المحفزات ذات الطبقات؛ مع ذلك، لا يتم وصف التكافؤ مزدوج الرابطة، أو نموذج "DBE" المستخدم بواسطة هذا الاختراع، ولا استخدام المركبات المحتوية على الكبريت أو النيتروجين، مثل، مركبات داي بنزو ثيوفين أو كابازول، ومشتقات منها، لتحديد النشاط الحفزي للمحفزات ذات الطبقات. تخفق كذلك البراءة الأمريكية رقم ٥١٨٦٨١٨ لـ Daage، وآخرين، في دراسة نموذج DBE لاختبار المحفزات. تصف البراءة الأمريكية رقم ٧٣٨٧٧١٢ لصاحبها Furta، وآخرين، كما البراءة الأمريكية رقم ٤٦٥٧٦٦٣ لصاحبها Gardner، وآخرين، وطلب براءة "بي سي تي" المنشور رقم ٠١١١٧٦٨/٢٠١٢ لصاحبه Elsen، حيث تصف جميعها أنظمة المحفزات ذات الطبقات، دون وصف طريقة DBE، وهي ما تعد المفتاح الأساسي للاختراع.

كذلك، انظر طلب "بي سي تي"المنشور رقم ٠٢١٢٨٤/١٩٩٣، براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٨١٦٣١٦٩; ٧٦٨٦٩٤٩; ٦٥٧٦١١٩; ٦٠٨٦٧٤٩; ٥٩١٦٥٢٩; ٥٤٣٩٨٦٠; ٤٨٢٢٤٧٦; ٣٧٩٣١٩٠;و ٣٦١٧٤٩٠، والبراءات اليابانية أرقام ٢٠١٠١٦٣٦٢٢; ٢٠٠٣١٧١٦٧١; ١١٠٨٠٧٥٣; والكندية ١٠١٠٥٣٨٤٦، والتي تم تضمينها جميعاً في هذا الطلب كمراجع.

يهدف الاختراع إلى تحسين تكوين طبقات المحفز في عمليات التكسير الهيدروكربوني، بواسطة تقييم خام التغذية المراد معالجته، وخواص المحفزات المستخدمة. حالياً، تستخدم الطرق القياسية الخاصة بتطوير بروتوكولات تكسير هيدروجيني محددة التجربة والخطأ لاختيار الأنظمة الحفزية المثلى. لتوضيح طرق الفن السابق بشكل مختصر، يتم تكوين طبقات من المحفزات، ويتم قياس أداء العملية لكل نظام متشكل من طبقات. بينما يعد نظام التجربة والخطأ، الممثل لاختبارات مكثفة مطلوباً.

تختلف طريقة الاختراع عن الطرق القياسية، كما يتضح في الكشف التالي.

الوصف العام للاختراع

يتعلق الاختراع بطريقة محسنة للتكسير الهيدروجيني الحفزي، باستخدام نظام تكسير هيدروجيني بطبقة ثابتة ذات محفزات مكونة من طبقات. تستخدم الطريقة الترتيب والتصنيف للمحفزات، باستخدام مركبات نموذج معروفة بأنها جزء من المادة، المراد علاجها مثل خام تغذية. سيحدد الفرد التركيبة الجزيئية والقدرة التفاعلية لخام التغذية، على سبيل المثال، ثم يقيم المحفزات على هذا الأساس. مما يعد مفيداً على نحو خاص في هذا التحليل تكافؤ الرابطة المزدوجة أو "DBE" للمادة. ومن خلال استخدام البيانات الواردة من تحديد نشاط المحفز والتركيبة الجزيئية من، على سبيل المثال، خام التغذية، يمكن إعداد طريقة تكسير هيدروجيني مثلى ونظام لها. سيتم توضيح تفاصيل الاختراع ونماذجه المحددة في الكشف التالي.

الوصف التفصيلي:

يتعلق الاختراع بطريقة محسنة للتكسير الهيدروجيني لخام تغذية يحتوي على الهيدروكربون. ويتم تضمين الهيدروكربونات، من خلال تلامس خام التغذية مع نظام محفز ذي طبقات، حيث يقوم كل محفز في النظام المذكور بإجراء وظيفة مختلفة. سيتم توضيح تفاصيل هذه المنهجية وفق ذلك، أدناه.

المثال ١ : يصف هذا المثال كيفية تقييم أربع محفزات مختلفة لتحديد فعاليتها في عمليات الهدرجة، والتكسير الهيدروجيني. تم تلامس كل محفز مع H2S، لمدة ساعتين، في درجة حرارة

٤٠٠ م قبل الاختبارات من أجل تحويل الأكاسيد الفلزية في المحفزات إلى صورها الكبريتيدية، النشطة. لاختبار الهدرجة، تم إجراء التفاعلات في درجة حرارة ٣٣٠ م، وللتكسير الهيدروجيني في ٣٨٠ م. كانت المتغيرات ذات الصلة الأخرى هي زمن الاحتجاز مع المحفز (ساعة واحدة)، ضغط H2 الأولي (٧٠ ميجا باسكال)، كمية المحفز (٠,٣ جرام)، وحجم المادة المتفاعلة (١٠ مل).

ترد فيما يلي النتائج، مع القيم ذات العلاقة بأفضل المحفزات لكل مهمة، والتي تم تعيينها بقيمة مقدارها ١٠٠:

الجدول ٢- أشكال الفعالية النسبية للمحفزات

المحفزات/التفاعلات	نوع المحفز	وظيفة المحفز	هدرجة ميثيل نافثالين	تكسير هيدروجيني لميثيل نافثالين
المحفز ١	غير متبلر	HDS	١٠٠	٦
المحفز ٢	غير متبلر	HDS/HDN	٦٨	٤٢
المحفز ٣	زيوليت	تكسير	٦٢	٧٤
المحفز ٤	زيوليت	تكسير	٨٢	١٠٠

لتوضيح إضافي، كان المحفز ١ عبارة عن محفز غير متبلر يحتوي على الومينيوم Aluminum CoMo/Al، المعروف باسم محفز (نزع الكبريت بالهيدروجين hydrodesulfurization) . يعد المحفز ٢، كذلك المحفز مشوه الشكل، معروفاً على أنه محفز (نزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitrogenation) HDS/HDN ويحتوي على الومينوم Aluminum – سيليكون Silicon / الموليبدينوم Molybdenum – نيكل Nickel (Ni–Mo/Si–Al). يكون المحفزان ٣ و ٤ عبارة عن زيوليت zeolite ، مستخدم للتكسير الهيدروجيني. يحتوي المحفز ٣ المصمم لخام تغذية VGO التقليدي على Ni–Mo/Si–Al، بينما يتم تصميم المحفز ٤ للزيوت الثقيلة، مثل الزيت المنزوع الأسفلت، المحتوي على زيوليت Ni–Mo/USY، مع إدخال Ti–Zr في بنية الزيوليت.

استخدمت التجارب ميثيل نافثالين، بسبب أن بنيته تجعله مثالياً لكل من الهدرجة والتكسير الهيدروجيني. وكما هو معروف أنه في جهاز التكسير الهيدروجيني، تتم هدرجة الجزيء، أولاً ثم تكسيره بالهيدروجين، مع معرفة أن تركيبة خام التغذية تسمح للفرد باختيار المحفز وترتيبه في طبقات.

تشمل المركبات الأخرى التي يمكن استخدامها كمركب نموذجي داي بنزو ثيوفين، ومشتقات منه معالجة بالألكيل أو النافثا، مركبات نيتروجين قاعدية، وجزيئات كاربازول والتي تغلي في درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٨٠ م وحتى حوالي ٥٢٠ م.

تظهر القيم أعلاه، أنه للتكسير الهيدروجيني، كان المحفز ٤ هو الاختيار الأمثل، بينما كان المحفز ١ مفضلاً للهدرجة.

يمكن أن يتم استخدام هذه البيانات، كما سيتم توضيحها، أدناه، على المحفزات ذات الطبقات، بالاعتماد على محتوى خام التغذية أو المادة الأخرى المراد معالجتها. المثال ٢

تم تحضير مزيج من خام تغذية، يحتوي على ١٥ بالحجم% من الزيت المنزوع المعادن ("DMO")، و ٨٥ بالحجم% من زيت غاز التفريغ ("VGO"). تم تحليل VGO على أنها تحتوي على ٦٤% من VGOثقيل ("HVGO") heavy vacuum gas oil و ٢١% من VGO خفيف light vacuum gas oil ("LVGO").

كان لخام التغذية جاذبية نوعية بمقدار ٠,٩١٨، جاذبية API بمقدار ٢٢,٦ درجة، احتوى على ٢,٢ بالوزن% من الكبريت، ٧٥١ جزء في المليون بالوزن من النيتروجين، وكان له عدد برومين حوالي ٣,٠جم/١٠٠ جم من خام تغذية. اشتملت الخواص الأخرى على ١٢,٠٢ بالوزن% من الهيدروجين، نقطة الغليان الأولية "IBP" initial boiling point بمقدار ٢١٠ درجة مئوية، ٣٠/١٠ من ٤١١/٣٤٤ درجة مئوية، ٧٠/٥٠ من ٤٩٨/٤٥١ درجة مئوية، ٩٥/٩٠ من ٦٥٥/٥٩٥ درجة مئوية، و ٩٨ من ٧١٩ درجة مئوية. كانت قيم تكافؤ الرابطة المزدوجة ("DBE") double bond equivalency ، المحسوبة لكل جزيء بواسطة عد البنيات الحلقية وعدد الرابطة المزدوجة الموجودة، ٣١ لكل S، ٣١ لكل N، و ٣٢ للهيدروكربونات.

تم إجراء التجارب باستخدام نظام من مرحلتين مع مفاعل في عملية تكسير هيدروجيني متسلسلة. في المرحلة الأولى، تم نزع النيتروجين بالهيدروجين من خام التغذية ونزع الكبريت بالهيدروجين منه كذلك، وفي المرحلة الثانية، تم تكسيره بالهيدروجين.

في المرحلة الأولى، تم تلامس خام التغذية مع نظام المحفز ذي الطبقات في مفاعل أول. كانت الطبقة السفلية من النظام ذي الطبقات عبارة عن زيوليت تيتانيوم Titanium " Ti"، الز الزركونيوم Zirconium " Zr"–USY مصمم لمحفز تكسير بالهيدروجين DMO. وتمثل ٣٧,٥ بالوزن% من كمية المحفزات المستخدمة فيها. تم وضع كمية مساوية من محفز معالجة بنزع النيتروجين غير متبلر مصمم للتكسير الهيدروجيني لخام تغذية VGO في الجزء العلوي.

بعد التفاعل مع المحفزات ذات الطبقات، تحركت التيارات المتدفقة من المفاعل إلى مفاعل ثانٍ، يحتوي على ٢٥ بالوزن% من محفز تكسير هيدروجيني من الزيوليت مصمم للتكسير الهيدروجيني لخام تغذية VGO ٤.

يعطي الجدول، الذي يلي، تفاصيل عن نتائج التجربة:

زمن التشغيل	الساعات	١٣٤	١٨٢	٢٧٨
درجة حرارة المفاعل ١	مْ	٣٦٥,٣	٣٧٥,٥	٣٧٩,٣
درجة حرارة المفاعل ٢	مْ	٣٥٠,٥	٣٦٠,١	٣٦٤,٧
WABT	مْ	٣٦١,٦	٣٧١,٦	٣٧٥,٦
LHSV	١/الساعة	٠,٣٦	٠,٣٦٢	٠,٣٣٤
الكثافة Density	كجم/لتر	٠,٨٤٧٥	٠,٨١٦٥	٠,٧٨٢٦
الكبريت Sulfur	جزء في المليون بالوزن	٦٠,٠	١١,٦	٦,٦

النيتروجين Nitrogen	جزء في المليون بالوزن	٢,٤	١,٤	١,٤
النواتج				
C1-C4	وزن%	١,٣٠	٣,٤٠	٥,٢٠
-٨٥ درجة مئوية C5	وزن%/ FF	١,٤	٢,٥	٤,١
٨٥-١٤٩ مْ	وزن%/ FF	١٠,٥	٢١,٠	٣٦,٨
١٤٩-١٨٥ مْ	وزن%/ FF	٤,٧	٨,٧	١٣,٤
١٨٥-٢٤٠ مْ	وزن%/ FF	٩,٦	١٤,٠	١٦,٦
٢٤٠-٣١٥ مْ	وزن%/ FF	١٣,٠	١٤,١	١١,٨
٣١٥-٣٧٥ مْ	وزن%/ FF	١٠,٥	٨,٩	٤,٦
٣٧٥-٥٦٠ مْ	وزن%/ FF	٤١,٦	٢٢,٣	٥,١
+٥٦٠ مْ	وزن%/ FF	٤,٩	٢,٦	٠,٠

٣٧٥ مْ +التحويل	بالوزن%	٤٨,٥	٧٢,٤	٩٤,٤

سيتضح أنه قد تمت تقريباً إزالة جميع الكبريت والنيتروجين في نهاية التفاعل، بتحويل خام التغذية بشكل تام تقريباً إلى جزيئات ذات وزن أخف (أي، تلك التي تغلي في درجات حرارة ٣٧٥ م أو أقل.

المثال ٣ : يظهر هذا المثال نتائج تجارب مقارنة باستخدام أنظمة محفز مختلفة.

وكما بالمثال السابق، تم استخدام نظام من اثنين من المفاعلات.

في المجموعة الأولى من التجارب، احتوى المفاعل الأول على مقادير متساوية (٣٧,٥ بالوزن% من كل منها، على أساس الوزن الكلي للمحفز)، من محفز زيوليت Ti، Zr–USY مصمم للتكسير الهيدروجيني لخام تغذية DMO، تم على الجزء العلوي منه وضع محفز معالجة بالهيدروجين مصمم للمعالجة بنزع الكبريت هيدروجينياً لبقايا VGO/ التفريغ (Co–Mo/Al، غير متبلرة، دون زيوليت). احتوت غرفة التفاعل الثانية على ٢٥ بالوزن%، بالنسبة إلى وزن المحفز الكلي من زيوليت Ni–Mo/USY، محفز تكسير هيدروجيني مصمم للتكسير الهيدروجيني لخام تغذية VGO ٤).

تم تصميم النظام الحفزي الموضوع في المفاعل الأول لخامات التغذية والذي له DBE أكبر من ٢٥، أي خام تغذية يحتوي على جزيئات أثقل، (خليط من VGO و DMO)، الأخير منه يكون جزء قابل للذوبان في مذيب من مادة متبقية من التفريغ، والتي تغلي في درجة حرارة أعلى من ٥٢٠ م.

الاختبار الثاني المستخدم، في المفاعل الأول، عبارة عن نظام حفزي مصمم للجزيئات الأخف، أي، خامات التغذية ذات DBE أصغر من ٢٤، والتي تكون تقليدياً من خامات تغذية VGO، لها نقطة غليان تتراوح من ٣٧٠ م إلى ٥٢٠ م.

احتوى المفاعل الأول، في الطبقة السفلية منه، ٦٠ بالوزن% من محفز نزع النيتروجين بالهيدروجين والذي كان محفز Ni–Mo/Si–Al، غير متبلر، على النقيض من الزيوليت بالمثال الأول.

كانت الطبقة العلوية من نظام المحفز عبارة عن محفز نزع الكبريت بالهيدروجين، غير متبلر من Co-Mo/Al. بإجمالي ١٥ بالوزن% من هذا المحفز يمثل الطبقة العلوية.

تم ملء المفاعل الثاني بـ٢٥ بالوزن% من نفس محفز التكسير الهيدروجيني المستخدم في المجموعة الأولى من التجارب.

ثم تم تقييم الأنظمة لتحديد درجة الحرارة المطلوبة لتحقيق درجة مرغوبة من التكسير الهيدروجيني.

وجد أن النظام الحفزي الأول (المثال ٢) يتطلب درجة حرارة ٣٧٠ م، لتحقيق نفس الدرجة من التكسير الهيدروجيني كما النظام الثاني (المثال ٣)، أو ٣٩٥ م.

تصف الأمثلة السابقة سمات الاختراع، والتي تتعلق بطرق لترقية أو تحسين عمليات التكسير الهيدروجيني ذات الطبقات. تدفع العملية الواردة بالاختراع الفرد إلى تحديد خاصية واحدة على الأقل من خام التغذية المراد استخدامه، مثل تكافؤ الرابطة المزدوجة، أو "DBE". يقع هذا التحديد لهذه الخواص ضمن إدراك الشخص الماهر بالمجال. يسمح هذا التحديد للشخص الماهر بالمجال أن يختار أولاً من المحفزات بسبب، كما هو موضح، أعلاه، أن المحفزات المختلفة تعد مفيدة لخامات التغذية ذات الخواص المختلفة، مثل قيم مدى قيم DBE.

بعد هذه الخطوة، تنطوي العملية على اختيار جزيء موجود في خام التغذية، بحيث يتم اختباره، في صورته النقية، مع محفزات مختلفة. مرة أخرى، يكن للشخص الماهر بالمجال أن يحدد بشكل سهل المحتوى الجزيئي لخام تغذية.

ينبغي أن يكون الجزيء قادراً على أن يتعرض لواحدة أو أكثر من المعالجات بالهيدروجين، المعالجة بنزع الكبريت بالهيدروجين، أو نزع النيتروجين بالهيدروجين. في الحقيقة، يمكن أن يستطيع الخضوع لاثنين من التفاعلات المذكورة، أو التفاعلات الثلاثة المذكورة جميعها.

ثم يتم تلامس جزيء الاختبار مع مجموعة من المحفزات المفيدة لخام تغذية التكسير الهيدروجيني بـ DBE المحددة سلفاً، مع المحفز المراد تقييمه كنتيجة لوجود منتجات عملية التكسير الهيدروجيني.

كما يقلل التكسير الهيدروجيني من قيم DBE، يتم القيام بالخطوة التالية في العملية لتقييم مجموعة ثانية من المحفزات، لها ذات الخواص كما ورد أعلاه، عدا أن هذه المجموعة الثانية من المحفزات يتم اختيارها من المحفزات المعروف أنها تتناسب مع خامات التغذية ذات قيم DBE الأقل من المجموعة الأولى.

٥ بمجرد أن يتم تحديد محفز أمثل، يتم تكوين طبقات من المحفزين الأول والثاني في غرفة تفاعل، متبوع بتلامس خام تغذية معه، في ظل ظروف، مثل تلك المذكورة أدناه، والتي تعزز من تكوين الهيدروكربونات ذات الوزن المنخفض من خام التغذية.

ستتضح أوجه أخرى للاختراع للشخص الماهر بالمجال ولسنا بحاجة إلى تكرارها هنا.

يتم استخدام المصطلحات والتعبيرات التي تم استخدامها في صورة مصطلحات للوصف وليس ١٠ للتقييد، ولا توجد نية في استخدام هذه المصطلحات والتعبيرات لاستثناء أي مكافئات للسمات الموضحة والموصوفة أو أجزاء منها، ومما يتم إدراكه أن العديد من التعديلات المختلفة يعد متاحاً ضمن مجال الاختراع.

عناصر الحماية

١- طريقة لتحسين عملية حفزية للتكسير الهيدروجيني hydrocracked hydrocracking catalytic عبر الطبقات, تشتمل على (١) تلامس مركب نموذج قادر على (أ) أن يتعرض للتكسير الهيدروجيني hydrocracked كما واحد على الأقل من (٢) الهدرجة hydrogenation ، المعالجة بإدخال الكبريت بالهيدروجين hydrosulfurization ونزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitrogenation لمجموعة من المحفزات لتحديد محفز أمثل لكل من (١) و(٢)، (ب) يلي ذلك تكوين طبقات من المحفزات الأمثل لكل من (١) و(٢) في غرفة تفاعل اعتماداً على نشاطهم بالتفاعل مع المركب النموذجي المذكور، و(ج) تلامس خام تغذية مع محفزات ذات طبقات في ظل ظروف تساعد على تكوين هيدروكربون منخفض الوزن lower weight hydrocarbon من خام التغذية feedstock المحتوي على الهيدروكربون المذكور، حيث يغلي المركب النموذجي في مدى درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٨٠°م وحتى حوالي ٥٢٠°م ويُنتقى من المجموعة المتكونة من ميثيل نافثالين methylnaphthalene ، داي بنزو ثيوفين dibenzothiophene ، مشتقات معالجة بالألكيل alkylated أو النافثا naphtalated منه، مركب نيتروجين قاعدي basic nitrogen أو جزئ كاربازول carbazole molecule .

٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١, تشتمل كذلك على تحديد تكافؤ الرابطة المزدوجة (DBE) double bond equivalence لخام التغذية feedstock المذكور، وتلامس المركب النموذجي المذكور مع مجموعة من المحفزات المناسبة للتكسير الهيدروجيني hydrocracked لمادة بـ DBE لخام التغذية feedstock المذكور، لتحديد محفز التكسير الهيدروجيني hydrocracking catalyst الأمثل لخام التغذية feedstock المذكور.

٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢, تشتمل كذلك على تلامس المركب النموذجي المذكور مع مجموعة ثانية من المحفزات المناسبة للهدرجة hydrogenerating ، نزع الكبريت بالهيدروجين hydrodesulfurizing ، أو نزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitrogenation لمادة ذات قيمة DBE أقل من خام التغذية feedstock المذكور لتحديد محفز ثانٍ، أمثل.

٤- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢, حيث احتوت الهيدروكربونات hydrocarbons المذكورة في خام التغذية feedstock المذكور على تكافؤ الرابطة المزدوجة بمقدار ٢٤ أو أقل.

٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢, حيث خام التغذية feedstock المذكور له تكافؤ الرابطة المزدوجة بمقدار ٢٤ أو أقل، وواحد على الأقل من المحفزات المذكورة لمحفز التكسير الهيدروجيني لزيت غاز تفريغي vacuum gas oil (VGO).

٦- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٢, حيث خام التغذية feedstock المذكور له تكافؤ الرابطة المزدوجة بمقدار ٢٥ أو أقل، وواحد على الأقل من المحفزات المذكورة يكون عبارة عن محفز مصمم لخام التغذية الثقيل heavy feedstock.

٧- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، تشتمل كذلك على تلامس الهيدروكربون المذكور المحتوي على خام التغذية feedstock مع حجرة التفاعل المذكورة في درجة حرارة تتراوح من ٣٥٠ْ م إلى ٤٥٠ْ م.

٨- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، تشتمل كذلك على تلامس الهيدروكربون المذكور المحتوي على خام التغذية feedstock مع حجرة التفاعل المذكورة بمعدل تغذية هيدروجين hydrogen feed أقل من ٢٥٠٠ لتر لكل لتر من خام التغذية feedstock .

٩- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، تشتمل على تلامس الهيدروكربون المذكور المحتوي على خام التغذية feedstock مع وعاء التفاعل المذكور في ضغط يتراوح من ١٠٠ بار إلى ٢٠٠ بار.

١٠- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يحتوي واحد على الأقل من المحفزات المذكورة على فلز من المجموعة VI, VII أو VIIIB من الجدول الدوري للعناصر، أو فلز نادر noble metal.

١١- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١٠، حيث الفلز المذكور عبارة عن بلاتين Platinum و الموليبدينوم Molybdenum و التجنستين Tungsten و النيكل Nickel و كوبالت Cobalt أو البلاديوم Palladium .

١٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يحتوي واحد على الأقل من المحفزات المذكورة على ألومينا غير متبلرة amorphous alumina ، سيليكا – ألومينا silica-alumina ، تيتانيوم titanium ، زيوليت Y zeolite، أو على فلز انتقالي transition metal واحد على الأقل تم فيه إيلاج زيوليت Y zeolite.

١٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١٢، حيث يكون الفلز الانتقالي المذكور عبارة عن الزركونيوم Zirconium و تيتانيوم Titanium و الهافنيوم Hafnium و وتوليفة منها.

١٤- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يكون الجزئ المذكور قادر على أن يتم تعريضه لاثنين على الأقل من الهدرجة hydrogenation ، نزع الكبريت بالهيدروجين hydrodesulfurized ، ونزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitrogenated .

١٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يكون الجزئ المذكور قادر على أن يتم تعريضه للهدرجة hydrogenated ، نزع الكبريت بالهيدروجين hydrodesulfurized ، ونزع النيتروجين بالهيدروجين hydrodenitrogenated.

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa