

تأثير المعالجة الفيزيوكيميائية على الحفاز C_{110} المستخدم في وحدة معالجة المقطرات النفطية الثقيلة

الدكتور إبراهيم راهب*

الدكتور محمد غفر**

حسام عز الدين الركاد***

(تاريخ الإيداع 22 / 7 / 2008. قُبِلَ للنشر في 24/9/2008)

□ الملخص □

درسنا تأثير المعالجة الحرارية، والمعالجة الكيميائية الحرارية على البنية النسيجية للحفاز المستنفذ S المستخدم في وحدة معالجة المقطرات النفطية الثقيلة في مصفاة بانياس. حددنا عوامل البنية المسامية من خلال تحليل بيانات امتزاز غاز الآزوت على عينات الحفاز المستنفذ المعالج عند درجات حرارة مختلفة. تبين أن المعالجة الحرارية تؤدي بشكل أساسي إلى تناقص في المساحة السطحية النوعية، والتناقص الأعلى يكون عند الدرجة 600°C . ويكون تأثير هذه المعالجة على نصف قطر المسام متبايناً، أما المعالجة الكيميائية الحرارية باستخدام النفط، وحمض الخل متبوعة بمعالجة حرارية فقد أدت إلى تغير واضح في عوامل البنية المسامية، وخاصة قيمة المساحة السطحية النوعية. لاحظنا ازدياداً واضحاً في قيمة المساحة السطحية النوعية لتصل إلى قيمة عظمى عندما يكون تركيز حمض الخل 0.3M ودرجة حرارة المعالجة الحرارية 400°C حيث تعود المساحة السطحية النوعية إلى ما كانت عليه قبل الاستخدام. يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تناقص في قيمة السطح النوعي وذلك عندما يكون تركيز حمض الخل 0.3M . ويكون تأثير المعالجة الكيميائية والحرارية المتبوعة بمعالجة حرارية متبايناً على نصف قطر المسام الوسطي ونسبة المسامية الدقيقة.

الكلمات المفتاحية: الحفاز المستنفذ، المعالجة الحرارية، المعالجة الكيميائية الحرارية، الامتزاز، البنية المسامية.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Influence of Physio-chemical Treatment on the Catalyst C_{110} Used in Heavy Oil Distillation Treatment Unit

Dr. Ibrahim Raheb *
Dr. Mohamed Gafar **
Hossam Al-rakad ***

(Received 22 / 7 / 2008. Accepted 24/9/2008)

□ ABSTRACT □

We studied the influence of physio-chemical and thermal treatment on the textural of spent catalyst, used in heavy oil distillation treatment unit in Baniyas Refinery. We determined the porosity structure parameters by analyzing adsorption data of nitrogen gas applied on samples of catalyst at different temperatures. We found that the thermal treatment mainly leads to a decrease in the specific surface area, the highest decrease was at 600⁰C. The influence on the mean porosis radius was different. The chemical treatment with naphtha and acetic acid followed by thermal treatment lead to clear changes of texture particularly in the specific surface area. A remarkable increase in the specific surface area was of 0.3M of acetic acid and 400⁰C. The increase of thermal treatment temperature leads to a decrease in the specific surface area. Thermo-chemical treatment showed variable effects on the porosis radius average.

Keywords: Spent catalysts, Thermal treatment, Themo-chemical treatment, adsorption, Porosity.

* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Assistant Professor, High Institute for Environment Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*** Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

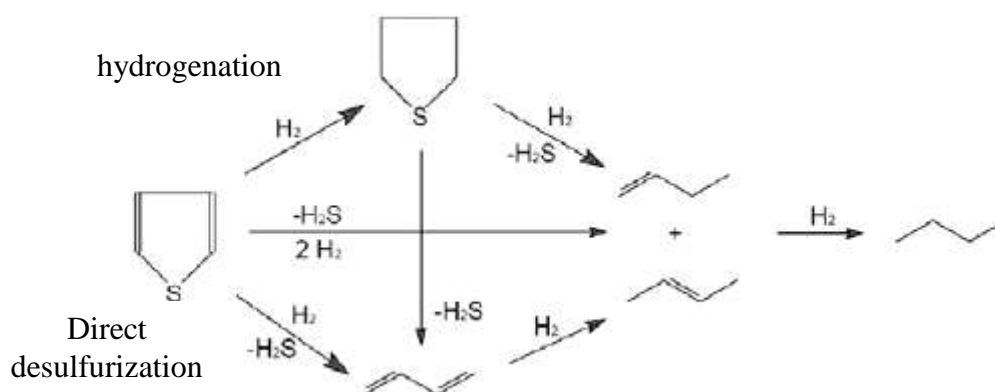
مازالت الحفازات الصلبة المستخدمة لمعالجة المقطرات النفطية في مصافي النفط والتي تعمل في درجات حرارة عالية (hydroprocessing) قيد الدراسة منذ زمن طويل وذلك لما تتمتع به من خواص هامة نتيجة تركيبها المميز. وتتألف عادة من العناصر الانتقالية المحملة على مركبات ثابتة وخاصة الألو مينا.

لقد عرفت هذه الحفازات منذ عام 1920 من قبل فارين I.G.Farben [1]، وكانت بالأساس عبارة عن الألومينا المحملة بالمولبدنيوم والنيكل، وتستخدم الحفازات الحاوية على المولبدنيوم انتقائياً في أكسدة الهيدروكربونات حيث إن وجود أكسيد المولبدنيوم يعمل على التحكم في الخواص (أكسدة - إرجاع) للمولبدنيوم والذي يعتبر الأساس لتطوير فعالية وانتقائية الحفاز [2,3].

وقد تطورت عملية تحضير هذه الحفازات، وأدخل الفوسفور في تركيبها حيث يعمل على زيادة فعالية الحفاز [4]. يستخدم عادة $\gamma-Al_2O_3$ كمادة حاملة لتحقيق ثبات حراري وكيميائي، ويحمل بمختلف العناصر وخاصة الانتقالية منها. فقد حضر الحفاز $V-Mo/Al_2O_3$ الذي يستخدم في تفاعلات التكسير الحفزي [5,6,7]. كما تم تحضير الحفاز ألومينا-سيليكاً المحمل بالمولبدنيوم كي يستخدم في تفاعلات التكسير الحفزي للبيريدين [8].

يعتمد تأثير العناصر المضافة في الفعل الحفزي على نسبة هذه العناصر وكيفية توزيعها على الحامل. تستخدم مثل هذه الحفازات في عمليات نزع الكبريت (hydrodesulpherazation HDS) ونزع النتروجين (hydredenitrogenation HDN) [9]. كذلك تستخدم الحفازات المحملة في مجالات متعددة كنزع الهيدروجين (Oxidative dehydrogenation ODH) وتكسير البارافينات.... الخ. [10]

يستخدم الحفاز موضوع هذا البحث في مصفاة بانياس في وحدة نزع الكبريت من قطفات النفط الثقيل، وذلك بعد أن تتحول الأكاسيد المحملة أي النيكل والمولبيدينيوم إلى سلفيدات عن طريق نزع الكبريت من النفط، ومن ثم يمرر تيار من الهيدروجين لنزع الكبريت من الحفاز على شكل H_2S حيث يقوم الهيدروجين بإرجاع المركبات النفطية الكبريتية، ويولي ذلك عملية نزع الكبريت وتحويل القطفات الثقيلة إلى هيدروكربونات خفيفة ويمثل ذلك بالمخطط التالي [11-13]



أهمية البحث وأهدافه:

تؤدي عملية استخدام الحفاز لفترة طويلة إلى انخفاض فعاليته وذلك بسبب انسداد المسامات الداخلية نتيجة تراكم الكبريت والكربون داخل هذه المسامات، وأيضاً امتزاز بعض العناصر الثقيلة المرافقة للنفط على الحفاز وحجب المراكز الفعالة.

يستبدل الحفاز في مصفاة بانياس بعد فترة زمنية من استخدامه. ويرسل الحفاز المستنفذ إلى الخارج لإعادة تأهيله أو يترك ضمن حاويات معدنية خاصة في المصفاة. لذلك رأينا أنه من الأهمية البالغة البحث في محاولة إعادة تأهيل هذا الحفاز، واستعادة فعاليته، وإمكانية استخدامه من جديد لما لذلك من أهمية في دعم الاقتصاد الوطني والبحث العلمي في القطر.

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير المعالجة الفيزيو-كيميائية على البنية المسامية للحفاز المستنفذ.

طريقة البحث ومواده:**1. المعالجة الحرارية:**

أُخذت كميات محددة من الحفاز قبل الاستخدام (Fresh) F و المستنفذ (Spent) S، وعولجت هذه العينات حرارياً عند درجات حرارة مختلفة باستخدام فرن تكليس ($25 - 1200^{\circ}\text{C}$) من نوع Carbolite. ثم تم تحديد المساحة السطحية النوعية وحساب بعض عوامل البنية المسامية للعينات، وذلك من خلال تحليل ومعالجة بيانات الامتزاز التي يمكن الحصول عليها من امتزاز غاز الآزوت على العينات عند الدرجة 77K وذلك باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemni أمريكي الصنع، والذي يعطي كمية الغاز الممتز بتابعة الضغط النسبي لهذا الغاز. قبل إجراء الامتزاز تم تفريغ العينات جميعها عند الدرجة 200°C والضغط المنخفض 10^{-4} torr لمدة 6 ساعات باستخدام مفرغة ملحقة بجهاز الامتزاز.

أعطيت العينات رمزاً يحدد إذا ما كانت العينة حفاز جديد F أو مستنفذ S ويتلوه رقم يدل على درجة المعالجة الحرارية فمثلاً F-200 تعني الحفاز قبل الاستخدام المعالج حرارياً عند الدرجة 200°C .

2. المعالجة الكيميائية والحرارية:

أجريت المعالجة الكيميائية لعينات من الحفاز المستنفذ S باستخدام حمض الخل والنفثا وذلك كما يلي: أخذت عينات من الحفاز المستنفذ S ونقعت لمدة 24 ساعة بالنفثا، وبعد التخلص من النفثا جففت العينات مدة 24 ساعة عند الدرجة 120°C ، باستخدام فرن تجفيف ($25 - 300^{\circ}\text{C}$) من نوع Janat. ثم عولجت العينات كلاً على حدا بمحاليل مختلفة التركيز من حمض الخل M(0.1;0.3;0.5;1) بحيث كان حجم حمض الخل المستخدم 10 ml لكل غرام من الحفاز، مع التسخين الخفيف حتى الغليان للمزيج لمدة ساعتين وذلك في دورق حجمي مزود بمكثف مرتد. بعد هذه العملية قمنا بفصل الحفاز عن المحلول الحمضي وجفف بالدرجة 120°C لمدة ثلاث ساعات. وأخيراً تمت معالجة العينات الناتجة بالتكليس الحراري عند درجات حرارة مختلفة.

وأعطيت كل عينة رمزاً يعبر عن طريقة معالجتها مثلاً: العينة $SNAc(0.1)H400$ تعني الحفاز المستنفذ S المعالجة بالنفثا N وحمض الخل Ac ذي التركيز 0.1M ومهضم H ومكلس عند الدرجة 400°C .

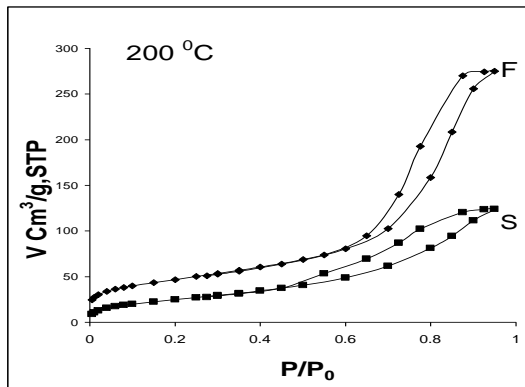
3. التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA:

أجري التحليل الحراري التفاضلي لكل من الحفاز قبل الاستخدام F وللحفاز المستنفذ S وذلك باستخدام جهاز من نوع Labsys من إنتاج شركة Satarm الفرنسية، والذي يعتمد على تسخين كمية محددة من المادة في بوتقة من البلاتين وبإمرار تيار من غاز الأرجون ضمن برنامج حراري للتسخين في المجال $25 - 1000^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

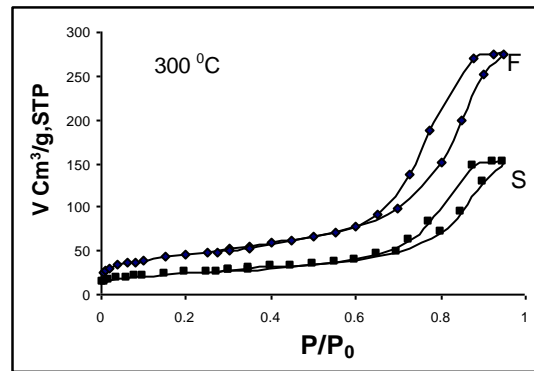
النتائج والمناقشة:

1. المعالجة الحرارية:

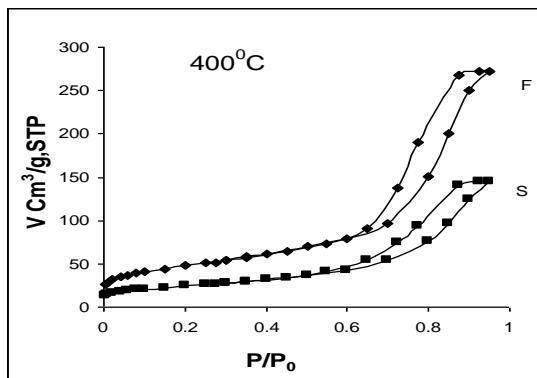
يبين الشكل التالي منحنيات الامتزاز المتساوية الدرجة للحفاز قبل الاستخدام (fresh, F) وللحفاز المستنفذ (spent, S) المعالين حرارياً عند درجات حرارة مختلفة.



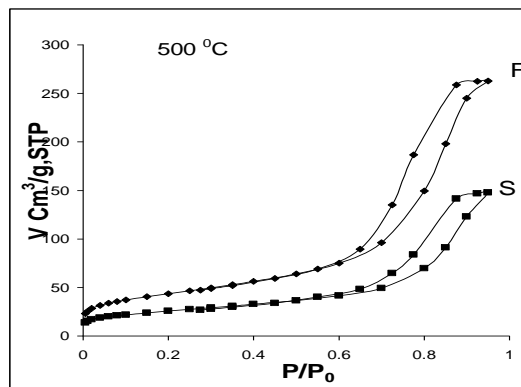
(a)



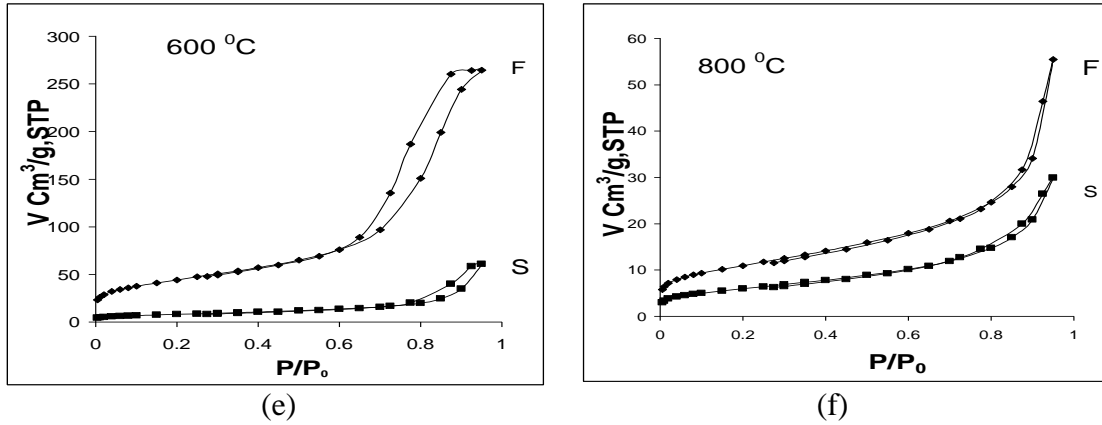
(b)



(c)



(d)



الشكل (1) منحنيات الإمتزاز للحفاز قبل وبعد الاستخدام المعالج حرارياً عند درجات مختلفة.

تظهر جميع منحنيات الإمتزاز إنشوية تخلفية في منطقة الضغوط النسبية المتوسطة والمرتفعة، وتنتمي المنحنيات إلى النوع (IV) بشكل أساسي حسب تصنيف (Sing) ورفاقه [14] ، ويحتوي الحفاز S و F - بشكل أساسي - على المسامات الانتقالية ($2 < r \leq 50 \text{ nm}$) حيث r نصف قطر المسام. نلاحظ أن كمية المادة الممتازة على سطح الحفاز المستنفذ S تتناقص بشكل كبير بالمقارنة مع الحفاز F كما يظهر في الشكل (1). حسبنا بعض عوامل البنية المسامية مثل المساحة السطحية النوعية، ونصف قطر المسام الوسطي ونسبة المسامية الدقيقة، حيث تم حساب المساحة السطحية النوعية، وذلك بعد معالجة البيانات الامتزازية وفق طريقة (Brunauer, Emmett, Teller) والتي تكتب اختصاراً BET [15]، وتم تحديد نصف قطر المسام الوسطي r_p وفق العلاقة:

$$r_p \text{ (nm)} = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \right) 10^3 \quad (1)$$

حيث تمثل V_p حجم الغاز الممتز عند الضغط النسبي 0.95

أما نسبة المسامية الدقيقة فحسبناها باستخدام علاقة دوينين ورادوشكفيتش DR [14] التالية:

$$\text{Log}(V) = \text{Log}(V_0) - D \left(\text{Log} \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (2)$$

ويبين الجدولين الآتين عوامل البنية المسامية المحسوبة:

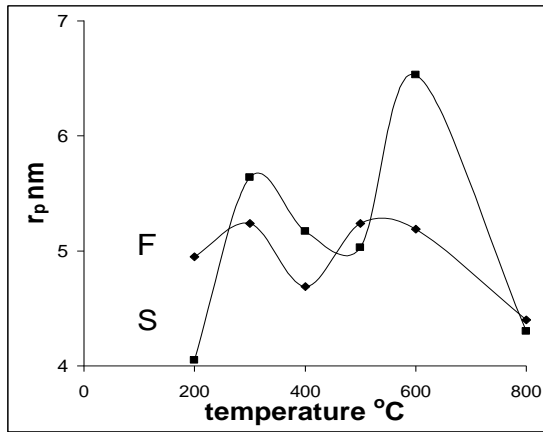
الجدول (1) عوامل البنية المسامية لعينات الحفاز قبل الاستخدام.

العينة	$S_{BET}, m^2 / g$	$r_{,nm}$	$\frac{V_0}{V_p} \%$
F-200	171	4.95	15.6
F-300	168	5.24	14.7
F400	170	4.96	15.4
F-500	155	5.24	14.6
F-600	157	5.19	14.8
F800	39	4.40	17.6

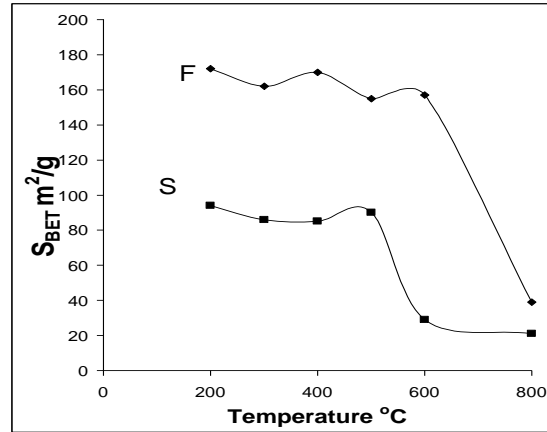
الجدول (2) عوامل البنية المسامية لعينات الحفاز المستنفذ.

العينة	$S_{BET}, m^2 / g$	r, nm	$\frac{V_0}{V_p} \%$
S-200	95	4.05	17.6
S-300	86	5.46	14.1
S-400	85	5.17	14.7
S-500	88	5.03	15.3
S-600	29	6.53	11.8
S-800	21	4.30	17.6

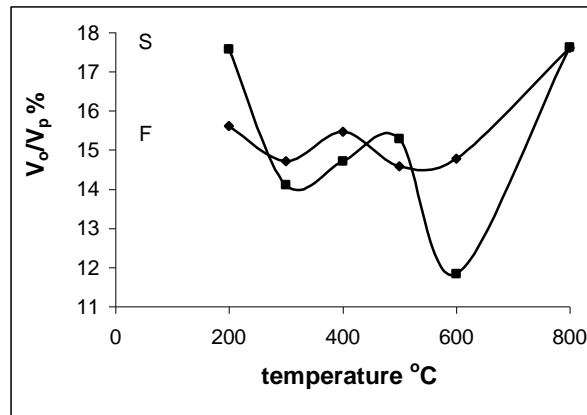
ويظهر الشكل التالي منحنيات تغير عوامل البنية المسامية المحسوبة.



(b)



(a)



(c)

الشكل (2): a. السطح النوعي بتابعة درجة الحرارة.

b. نصف قطر المسام بتابعة درجة الحرارة.

c. $\frac{V_0}{V_p} \%$ بتابعة درجة الحرارة.

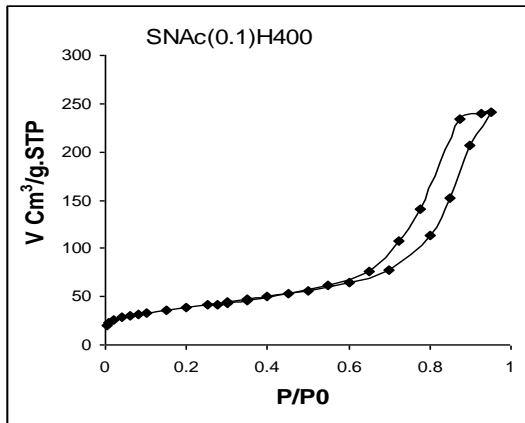
نلاحظ من الشكل (2-a) أن المساحة السطحية النوعية للحفاز المستنفذ S تبقى ثابتة تقريباً حتى الدرجة 500⁰C ثم تتناقص بشكل كبير عند الدرجة 600⁰C لتصل إلى 29 m²/g، وقد يعود ذلك إلى حصول تلبد حراري وتشكل طور جديد، وهذا ما يبدو من منحنيات TG-DTA حيث تظهر قمة ناشرة للحرارة بعد الدرجة 600⁰C، وهذا يلاحظ أيضاً بالنسبة للحفاز غير المستخدم F. أما نصف قطر المسام الوسطي فيتغير بشكل غير ثابت، ويصل إلى قيمة عظمى 6.53 nm بالنسبة للحفاز المستنفذ S. كما يبين الشكل (2-b) حيث عند هذه الدرجة تنخفض المساحة السطحية النوعية بشكل كبير نتيجة التلبد الحراري وتخرب جدران المسامات، وبالتالي يزداد نصف قطر المسام الوسطي.

نلاحظ أن تغير نسبة المسامية الدقيقة الشكل (2-c) يكون أيضاً غير ثابت ولكنه معاكس لتغير نصف قطر المسام الوسطي. نلاحظ أيضاً من المعالجة الحرارية للحفاز المستنفذ S أنه بعد الدرجة 300⁰C يبدأ تغير لون الحفاز من اللون الأسود الناتج عن تراكم الكربون بشكل أساسي والكبريت إلى البني الفاتح حيث يفقد نسبة كبيرة من الكربون والكبريت المتراكم الناتج عن تفحم المركبات الهيدروكربونية التي تستخدم في وحدة معالجة المقطرات النفطية الثقيلة.

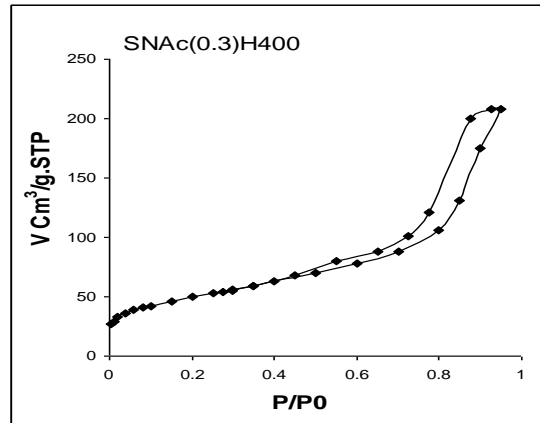
2. المعالجة الكيميائية الحرارية:

يبين الشكل التالي منحنيات الامتزاز لعينات الحفاز S المعالج بالنفثا وحمض الخل بتركيزات مختلفة ومكلسة عند

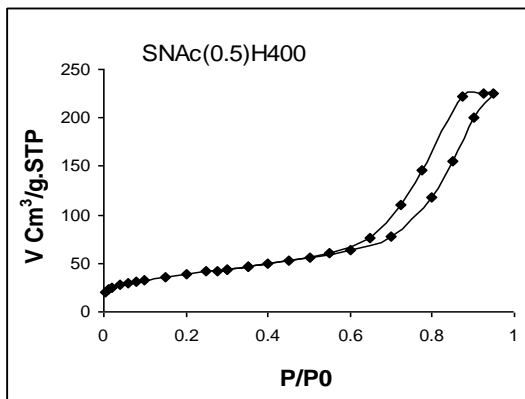
درجات حرارة مختلفة.



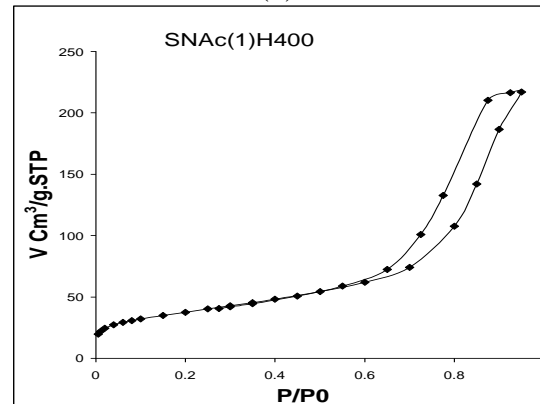
(a)



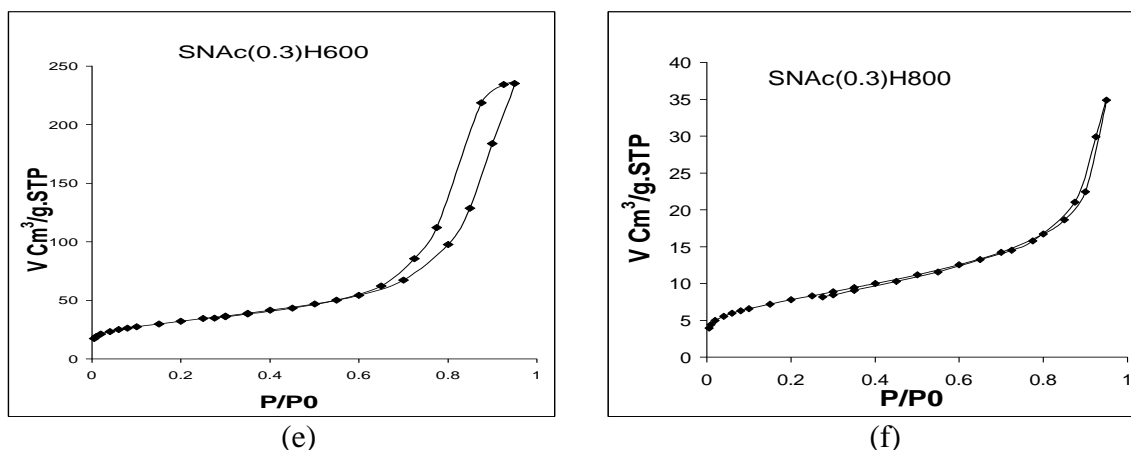
(b)



(c)



(d)



الشكل (3): منحنيات الإمتزاز لعينات الحفاز S المعالجة بالنفتا وحمض الخل بتركيز مختلفة ومكلسة عند درجات حرارة مختلفة.

نلاحظ من الشكل (3) أن منحنيات الامتزاز لجميع عينات الحفاز المستنفذ المعالج بالنفتا وحمض الخل بتركيز مختلفة والمهضم لمدة ساعتين ثم المكلسة عند الدرجة 400°C تكون متشابهة وهي من النوع IV، المنحنيات (a,b,c,d). ولا يوجد تغيير في شكل الإنشوية التخلفية، حيث العامل المتغير في هذه المنحنيات هو تركيز حمض الخل.

أما المنحني e الذي تختلف فيه طريقة المعالجة عن حالة المنحني b بأنه تم تكليس العينة عند الدرجة 600°C فيكون أيضاً مشابهاً لباقي العينات أما بالنسبة للعينة f المكلسة عند الدرجة 800°C فنلاحظ تضيقاً في شكل الأنشوية التخلفية وتناقصاً كبيراً في كمية المادة الممتزة وتناقصاً حاداً في المساحة السطحية النوعية .

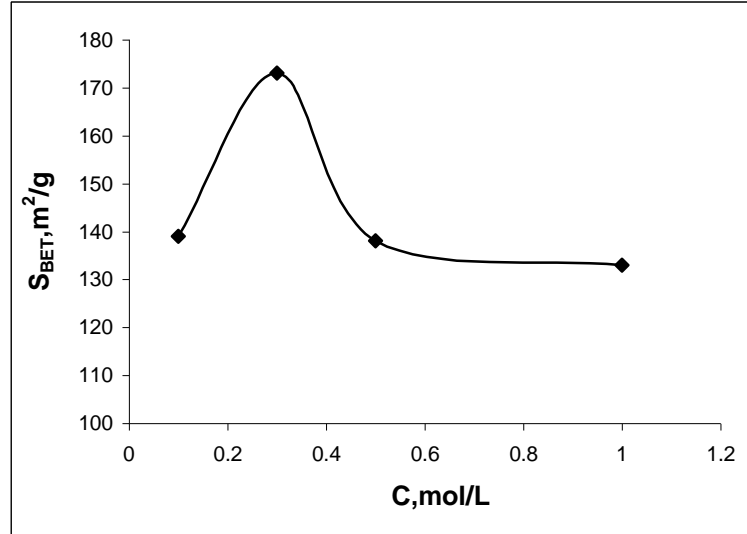
لا يوجد تغير كبير في أنصاف أقطار المسام الوسطي ما عدا حالة المنحني f الذي يمثل العينة $SNAc(0.3)H800$ حيث يزداد نصف قطر المسام الوسطي بشكل كبير ليبلغ حوالي 26 nm نتيجة تخرب المسام الناتج عن التلبد الحراري، كما يظهر في الجدول (3)

الجدول (3) بعض عوامل البنية المسامية لعينات الحفاز المستنفذ بالمعالجة بالنفتا وحمض الخل.

العينة	المساحة السطحية $S_{BET}, m^2 / g$	r_p, nm	$V_0 / V_p \%$
SNAc(0.1)H400	138.7	5.37	14.4
SNAc(0.3)H400	174.9	3.68	21
SNAc(0.5)H400	137.4	5.08	15.2
SNAc(1)H400	133.2	5.04	15.3
SNAc(0.3)H600	114.3	6.34	12.1
SNAc(0.3)800	27.7	26.3	2.9

نلاحظ من الجدول (3) أن التغير الأساسي الذي يحصل نتيجة المعالجات المختلفة هو في قيمة المساحة السطحية النوعية.

يُظهر الشكل التالي تغير المساحة السطحية النوعية للحفاز S بدلالة تغير تركيز حمض الخل المستخدم.



الشكل (4): تغير المساحة السطحية النوعية بتابعة تركيز حمض الخل.

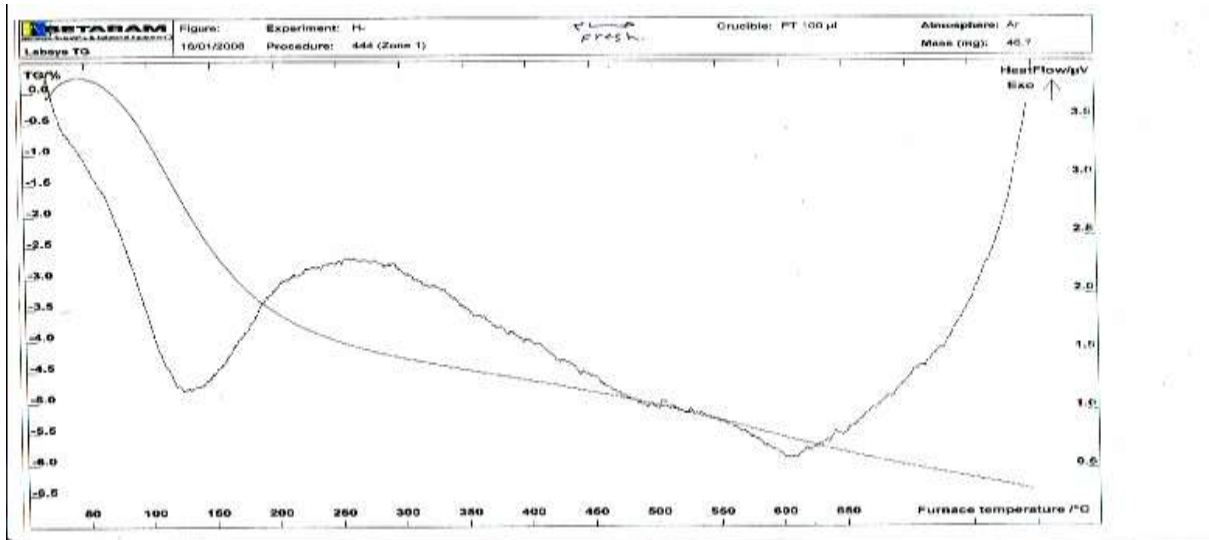
نلاحظ أن القيمة العظمى للمساحة السطحية النوعية تبلغ $174 \text{ m}^2/\text{g}$ عندما يكون تركيز حمض الخل 0.3M وهذه القيمة قريبة جداً من المساحة السطحية النوعية للحفاز قبل الاستخدام والبالغة $171 \text{ m}^2/\text{g}$. تؤدي هذه المعالجة أيضاً إلى تناقص في قيمة نصف قطر المسام الوسطي لتصل إلى 3.68 nm وإلى ازدياد في نسبة المسامية الدقيقة من 15.4% إلى 21% . أما عندما يكون تركيز حمض الخل أكبر من 0.3M فتؤدي المعالجة بهذا المحلول إلى تناقص المساحة السطحية النوعية.

نرى من خلال المعالجة السابقة أن أفضل الشروط لإعادة الحفاز المستنفذ إلى ما كان عليه قبل الاستخدام هي

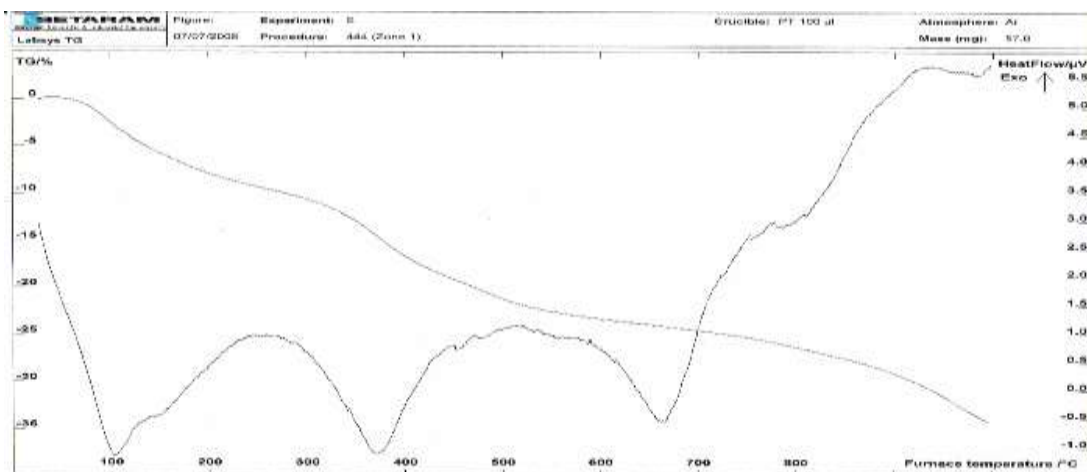
العينة $\text{SNac}(0.3)\text{H}400$.

3. التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA:

يبين الشكل التالي منحنيات التحليل لكل من الحفاز قبل الاستخدام وبعد الاستخدام.



(a)



(b)

الشكل (5): a. منحنى التحليل الحراري التفاضلي للحفاز قبل الاستخدام F.

b. منحنى التحليل الحراري التفاضلي للحفاز بعد الاستخدام S.

نلاحظ من الشكل (5-a) أن هناك أثرين حراريين يظهران بشكل رئيسي، الأول في المجال ($50-200^{\circ}\text{C}$) وهو ماص للحرارة وله نهاية عظمى عند الدرجة 125°C والتي تعبر عن فقدان الماء المتمز فيزيائياً ويكون الفاقد الحراري في هذا المجال حوالي 3.5% من وزن العينة. بينما يكون الأثر الحراري الثاني في المجال ($550-700^{\circ}\text{C}$) وهو ماص للحرارة وله نهاية عظمى عند الدرجة 620°C وتشكل نسبة الفاقد في هذا المجال حوالي 2.5% وتعتبر عن تخرب بنية الحفاز بشكل كبير. وهذا ما لاحظناه من خلال انخفاض قيمة المساحة السطحية النوعية لهذا الحفاز عند الدرجة 600°C كما يبين الجدول (1).

نلاحظ من الشكل (5-b) ثلاثة أثار حرارية رئيسية الأول في المجال ($50-150^{\circ}\text{C}$) وله نهاية عظمى عند الدرجة 100°C والتي تعبر عن فقدان الماء المتمز فيزيائياً وتبلغ نسبة الفاقد الحراري الوزني حوالي 8%. ويكون الأثر الحراري الثاني في المجال ($350-450^{\circ}\text{C}$)، وله نهاية عظمى عند الدرجة 380°C ، وهو ماص للحرارة، ويمثل فقدان الكربون والكبريت من على سطح الحفاز المستنفذ حيث يتغير اللون عند هذه الدرجة من الأسود إلى البني الفاتح كما رأينا في المعالجة الحرارية، وتبلغ نسبة الفاقد الحراري في هذا المجال حوالي 12%، حيث دل التحليل الكيميائي للكربون والذي أجريناه في مخبر مصفاة بانياس أن الحفاز المستنفذ يحتوي على 9.16% كربون و 1.63% كبريت. أما الأثر الحراري الثالث والذي يظهر في المجال ($600-750^{\circ}\text{C}$) وهو ماص للحرارة فيدل على تخرب البنية المسامية للحفاز المستنفذ وهذا ما لاحظناه من خلال انخفاض المساحة السطحية النوعية أثناء المعالجة الحرارية لهذا الحفاز كما في الجدول (1).

الاستنتاجات والتوصيات:

- تبقى منحنيات الامتزاز من النوع IV نتيجة المعالجة الحرارية ولا تؤثر هذه المعالجة على شكل الإنشوية التخلفية للمنحنيات.
- يكون التغير في قيمة المساحة السطحية النوعية للحفاز المستنفذ طفيفاً نتيجة المعالجة الحرارية حتى الدرجة 500°C وبعد ذلك يتناقص السطح النوعي بشكل كبير نتيجة التلبد الحراري للحفاز.
- يكون التغير في نصف قطر المسام الوسطي طفيفاً نتيجة المعالجة الحرارية ضمن المجال $(200-500^{\circ}\text{C})$.
- تؤدي المعالجة بالنفثا وحمض الخل إلى تغير في قيمة السطح النوعي للحفاز، ويمر عند نهاية عظمى عند التركيز 0.3M لحمض الخل.
- زيادة درجة التكليل للعينات المعالجة بالنفثا وحمض الخل يؤدي إلى تناقص واضح في السطح النوعي.
- استعادة قيمة السطح النوعي للحفاز المستنفذ إلى قيمته الأصلية قبل الاستخدام وذلك عند شروط معالجة محددة بالنفثا وحمض الخل والتكليل أي العينة $SNAc(0.3)400$.
- يفقد الحفاز المستنفذ S الكربون والكبريت في أثناء المعالجة الحرارية ابتداءً من الدرجة 350°C .
- يتطلب هذا البحث استكمال دراسة الخواص حمض - أساس للحفاز المنشط عند الشروط المثلى التي توصلنا إليها.

المراجع:

- [1] BRITISH PATENT 315,439 assigned to I.G.FARBEN Industrie,1928.
- [2] ARPENTINIER.P; CAVANLF ; TRIFIRO.F; *The technology of catalytic oxidation*. Editions tech. Paris, 2001.
- [3] MOKSINOS CASTELLANOS. A; ZEPENDA.T.A; PAWELEC.B et at. *Preparation, characterization and performance of Alumina-supported nanostructurel Mo-phospid systems*. Chem. Mater, 2007. 19(23). 5627-5636.
- [4] IWAMOTO. R and GRIMBLOT. J. *Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts*. ADV. Cat, 1999, 44-417.
- [5] KHATIB.S.J; GUIL-KOPEZ.R; PENA.M.A; FIERRO.J.L.G; BANARES.M.A. *Alumina-supported V-Mo-O mixed oxide catalysts,the formation of phase involving aluminum $AlVMo_4$* . Catalysis today. Vol.118, issues 3-4, 2006, 353-359
- [6] BOTELLA.P; LOPLE.J.M.; SOLSANA.B; MISSUD.A. and MARQUES.F.J. catal, 2002, 209- 445.
- [7] KUURMAN.M.A.; STUFKENS.D.J; OSKAM.A DEO.G and WACHS.I.E.J. chem. SOC. Faraday trans. 1996, 92, 3259-3265.
- [8] HIRFUMI ARTANI , OSAMU FUKUDA, TAKASHI YAMAMOTO, and SEIICHIRO IMAMURA. *Silica-Alumina-supported molybdena catalyst for prppen meta thesis*. Chemistry Letters, Vol. 29, N.1, 2000, 66.
- [9] ATANASOVA.P; TABAAVA.T; VLADOV.C.H; WHALACHOR.T; and Lopes agudo.A. *effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide from of phosphorus-nickle tungsten /alumina catalysts*. Appl. Catal. A, 1997,161,105.
- [10] ELIBASHIR.N.O; AZAHRANIT.S.M. et. al. *alumina –supported chromwm-based mixed-oxide catalysts Oxidative. Dehydrogenation of isobutane to isobutene*. Chem.. engineering and processing, Vol.42, 2003, 817-823.
- [11] MOHAMDBEIGY.K.H and BINSH.R. *studying of the effective parameters on hydrotreating catalysts regeneration*. Petroleum & coal, ISSN. 1335-3055. 47.(3). 2005, 21-25.
- [12] LIU. PING et. al. *sulfur adsorption and sulfidation metal carbides as hydrotreating catalysts*. J. of molecular catalysts A: chemical, V. 239, N.1-2., 2005. 116-124.
- [13] YU. XI-ZHI and, et. al. *Kinetics of the hydrodesulfurization of di-benzothiophen over a commercial NiW / Al_2O_3 catalyst*. J. of Fuel chemistry and Technology. Vol.33, N.4, 2005. 483-486.
- [14] GEEG. S. J; SING. K. S. W. *Adsorption, Surface area and porosity Academic press*, London, New York, 1982.
- [15] BRUNAUER. S; EMMET. P H; and TELLER. E. J. Am. Chem.. SOC, 1938. 60, 309-319.

تأثير المعالجة الفيزيو_كيميائية على الحفاز C_{110}

المستخدم في وحدة معالجة المقطرات النفطية الثقيلة

راهب، غفر، الركاد
