بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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:

شركه الزيت العربية السعودية

Saudi Arabian Oil Company

براءة اختراع رقم ٥٨٠٧

بتاريخ ١٤٣٩/٠٧/٠١هـ الموافق ٢٠١٨/٠٣/١٨ م

عن الاختراع المسمى/ عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت ونظام يستخدم تغذية معززة بمادة مؤكسدة غازية

Oxidative desulfurization process and system using gaseous oxidant-enhanced feed

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

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

[11] **رقم البراءة:** ٥٨٠٧
[45] **تاريخ المنح:** ١٤٣٩/٠٧/٠١ هـ
الموافـــق: ٢٠١٨/٠٣/١٨ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** عمر ريفا كوسيوجلو، عبد النور بوراني
[73] **مالك البراءة :** شركه الزيت العربية السعودية
عنوانه: ص. ب ٣١٣١١ الظهران ٣١٣١١، المملكة العربية السعودية
جنسيته : سعودية
[74] **الوكيل:** مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٥١٥٣٦٠٣٨٩
[22] **تاريخ دخول المرحلة الوطنية:** ١٤٣٦/٠٧/١٦ هـ
الموافق : ٢٠١٥/٠٥/٠٥ م
تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٣/١١/٠٩ م

[86] **رقم الطلب الدولي:** PCT/US2013/069353
[87] **رقم النشر الدولي:** WO/2014/074958
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٤/٠٥/١٥ م
[30] **بيانات الأسبقية:**

US	٦١/٧٢٤,٦٧٢	٢٠١٢/١١/٠٩م

[51] **التصنيف الدولي** (IPC^8) :
C10G 027/017, C10G 027/004

[56] **المراجع:**

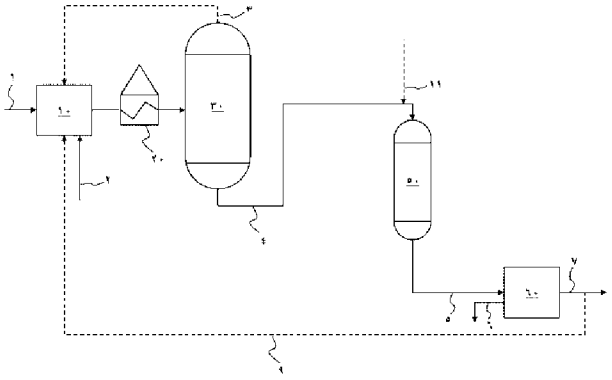
US	٣٨٤٧٨٠٠	١٩٧٤/١١/١٢م
US	٣٩١٩٤٠٢	١٩٧٥/١١/١١م
US	٢٠٠٦١٠٨٢٦٣	٢٠٠٦/٠٥/٢٥م
US	٢٠١١٢٣٣١١٠	٢٠١١/٠٩/٢٩م

اسم الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

[54] **اسم الاختراع:** عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت ونظام يستخدم تغذية معززة بمادة مؤكسدة غازية

Oxidative desulfurization process and system using gaseous oxidant-enhanced feed

[57] **الملخص:** يتعلق الاختراع بتوفير عملية إزالة الكبريت المؤكسدة oxidative desulfurization حيث بها يتم إذابة مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant المطلوبة لتفاعلات إزالة الكبريت المؤكسدة في خام التغذية feedstock قبل مفاعل إزالة الكبريت المؤكسد oxidative desulfurization reactor . يتم خلط مادة الأكسدة الغازية مع خام تغذية بطور سائل liquid phase بصفة عامة (و في نموذج معين يتم خلط المواد المنتجة للبيروكسيد peroxide أيضاً) في منطقة خلط في ظل ظروف فعّالة لإذابة مادة الأكسدة الغازية في خام التغذية السائل. توفر مادة الأكسدة الغازية المذابة في خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock خام تغذية غني بمادة أكسدة غازية يتم شحنه إلى منطقة تفاعل نزع الكبريت المؤكسدة بالتالي السماح بعملية طور سائل إلى حدٍ كبير.



الشكل (١)

عدد عناصر الحماية (١٦)، عدد الأشكال (٤)

عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت ونظام يستخدم تغذية معززة بمادة مؤكسدة غازية

Oxidative desulfurization process and system using gaseous oxidant-enhanced feed

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق ذلك الاختراع بإزالة مؤكسدة للكبريت oxidative desulfurization من خلائط الهيدروكربونات hydrocarbons mixtures . يصاحب تفريغ مركبات الكبريت sulfur في الجو أثناء معالجة والاستخدام الأخير للمنتجات البترولية المشتقة من نفط خام crude oil حامض يحتوي على الكبريت مشاكل على الصحة والبيئة. وتؤثر مواصفات الكبريت المنخفضة الصارمة التي يمكن تطبيقها على المواصلات ومنتجات الوقود الأخرى على صناعة التكرير، ويكون من الضروري لشركات التكرير أن تحقق استثمارات رأسمالية لخفض محتوى الكبريت بشكل كبير في مواد النفط الغازية إلى ١٠ جزء بالمليون بالوزن "جزء بالمليون بالوزن" أو أقل. وفي الدول الصناعية مثل الولايات المتحدة، واليابان ودول الاتحاد الأوروبي، تتطلب شركات تكرير وقود المواصلات بالفعل إنتاج مواد وقود للمواصلات نظيف على البيئة. على سبيل المثال، في عام ٢٠٠٧ تطلبت وكالات حماية البيئة بالولايات المتحدة خفض محتوى الكبريت بوقود الديزل للطرق السريعة ٩٧٪ ، من ٥٠٠ جزء بالمليون بالوزن "ديزل بمحتوى كبريت منخفض low sulfur diesel" إلى ١٥ جزء بالمليون بالوزن "ديزل بمحتوى كبريت شديد الانخفاض ultra-low sulfur diesel". وقد سن الاتحاد الأوروبي معايير أكثر صرامة، تتطلب ومواد وقود ديزل diesel وجازولين صلبة gasoline sold في ٢٠٠٩ تحتوي على ما يقل عن ١٠ جزء بالمليون بالوزن من الكبريت . وتتبع الدول الأخرى خطوات الولايات المتحدة والاتحاد الأوروبي واتجهت نحو التنظيمات التي سوف تطلب من شركات التكرير إنتاج مواد وقود مواصلات بمستوى كبريت شديد الانخفاض.

ولمواكبة الاتجاهات الحالية نحو إنتاج مواد وقود بمحتوى كبريت شديد الانخفاض، يجب أن تختار شركات التكرير من بين المعالجات أو مواد النفط الخام التي توفر مرونة لضمان تحقيق المواصفات المستقبلية بأدنى استثمار رأسمالي إضافي، في حالات كثير باستخدام المعدات الحالية.

تتيح التقنيات مثل التكسير بالهيدروجين hydrocracking والمعالجة بالهيدروجين hydrotreating على مرحلتين حلول لشركات التكرير لإنتاج مواد وقود مواصلات نظيف. وتكون تلك التقنيات متوفرة ويمكن تطبيقها كمرافق إنتاج على مستوى القاعدة يتم تشيدها.

يوجد وحدات معالجة بالهيدروجين hydrotreating units كثير مركبة في جميع أنحاء العالم لإنتاج مواد وقود للمواصلات تتضمن ٥٠٠-٣٠٠٠ جزء بالمليون بالوزن من الكبريت. تم تصميم تلك الوحدات لـ، وتشغيلها عند، ظروف أكثر اعتدالاً نسبياً " أي، ضغوط هيدروجين جزئية منخفضة low hydrogen partial pressures تبلغ ٣٠ كيلوجرام لكل سنتيمتر مربع لمواد نفط غازي للتشغيل المستقيم تغلي في النطاق ١٨٠ درجة مئوية- ٣٧٠ درجة مئوية". يكون التعديل التحديثي النمطي لترقية تلك المرافق الحالية لموافاة مواصفات الكبريت البيئية الأكثر صرامة في مواد وقود المواصلات المذكورة أعلاه. ومع ذلك، بسبب الاحتياجات التشغيلية صرامة تنوعاً نسبياً (أي، درجة حرارة وضغط أعلى) للحصول على إنتاج وقود نظيف، يمكن أن تكون التعديلات التحديثية جوهرية.

يمكن أن يشتمل العديل التحديثي على واحد أو أكثر من تأسيس مفاعلات جديدة، تضمين أنظمة تنقية للغاز لزيادة الضغط الجزئي للهيدروجين، إعادة تصميم التجهيزات والمكونات الداخلية للمفاعلات، استخدام تركيبات محفز أكثر فعالية، تركيب مكونات مفاعل محسّنة لتعزيز تلامس السائل- الصلب، زيادة حجم المفاعل، وزيادة جودة خام التغذية feedstock.

تشتمل المركبات التي تحتوي على كبريت التي توجد نمطياً في مواد وقود الهيدروكربون hydrocarbon fuels على جزيئات أليفاتية aliphatic molecules مثل كبريتيدات sulfides ، داي كبريتيدات disulfides وميركابتانات mercaptans بالإضافة جزيئات عطرية aromatic molecules مثل ثيوفين thiophene ، بنزوثيوفين benzothiophene ومشتقاتها المؤلكلة طويلة السلسلة long chain alkylated، وداي بنزو ثيوفين dibenzothiophene

ومشتقاتها المؤلكلة alkylated، مثل ٤، ٦- داي ميثيل - داي بنزو ثيوفين -4,6-dimethyl- dibenzothiophene.

يكون للجزيئات العطرية التي تحتوي على كبريت نقطة غليان أعلى higher boiling point من الجزيئات الأليفاتية aliphatic molecules التي تحتوي على كبريت، وبناءً على ذلك تكون أكثر وفرة في كسور الغليان boiling fractions . ٥

بالإضافة لذلك، تمتلك أجزاء معينة من مواد النفط الغازي gas oils خواص مختلفة. ويوضح الجدول التالي خواص مواد النفط الغازية الخفيفة والثقيلة light and heavy gas oils المشتقة من نفقط خام Arabian Light:

الجدول ١

اسم خام التغذية		خفيف	ثقيل
نسبة المزج		-	-
الثقل النوعي API	°	٣٧,٥	٣٠,٥
الكربون Carbon	٪ بالوزن	٨٥,٩٩	٨٥,٨٩
الهيدروجين Hydrogen	٪ بالوزن	١٣,٠٧	١٢,٦٢
الكبريت Sulfur	٪ بالوزن	٠,٩٥	١,٦٥
النيتروجين Nitrogen	جزء بالمليون بالوزن	٤٢	٢٢٥
التقطير Distillation ASTM D86			
IBP/ ٥ ٪ بالحجم	درجة مئوية	٢٢٨/١٨٩	٢٤٤/١٤٧

١٠/ ٣٠ ٪ بالحجم	درجة مئوية	٢٥٨/٢٣٢	٣٢١/٢٧٦
٧٠/٥٠ ٪ بالحجم	درجة مئوية	٢٩٦/٢٧٦	٣٧٣/٣٤٩
٩٠/٨٥٪ بالحجم	درجة مئوية	٣٣٠/٣١٩	٣٩٨/٣٩٢
٩٥ ٪ بالحجم	درجة مئوية	٣٤٧	
مواصفة الكبريت			
غليان مركبات كبريت عضوي Organosulfur أقل من ٣١٠ درجة مئوية	جزء بالمليون بالوزن	٤٥٩١	٣٩٢٣
داي بنزو ثيوفين Dibenzothiophenes	جزء بالمليون بالوزن	١٠٤١	٢٢٥٦
C1- داي بنزو ثيوفين	جزء بالمليون بالوزن	١٤٤١	٢٢٣٩
C2- داي بنزو ثيوفين	جزء بالمليون بالوزن	١٣٢٥	٢٧١٢
C3- داي بنزو ثيوفين	جزء بالمليون بالوزن	١١٠٤	٥٣٧٠

كما تم ذكره أعلاه في الجدول ١، يكون لأجزاء نفط الغاز الخفيف والثقيل ASTM (American Society for Testing and Materials) D86 ٩٠٪ نقطة بالحجم من ٣١٩ درجة مئوية و٣٩٢ درجة مئوية، على التوالي.

مرة أخرى، تحتوي أجزاء زيت الغاز الخفيفة على كبريت ونيتروجين أقل من جزء النفط الغازي الثقيل (٠,٩٥ ٪ بالوزن من الكبريت مقارنةً بـ ١,٦٥ ٪ بالوزن من الكبريت و٤٢ جزء بالمليون بالوزن نيتروجين مقارنةً بـ ٢٢٥ جزء بالمليون بالوزن نيتروجين).

يكون من المعروف أن حطام ناتج التقطير المتوسط التي تغلي في النطاق من ١٧٠ درجة مئوية – ٤٠٠ درجة مئوية تحتوي على أنواع كبريت تتضمن ثيولات thiols ، كبريتيدات sulfides ، داي كبريتيدات disulfides ، ثيوفينات thiophenes ، بنزو ثيوفينات benzothiophenes ، داي بنزو ثيوفينات dibenzothiophenes ، وبنزونافثو ثيوفينات benzonaphthothiophenes ، مع وبدون مجموعات استبدال ألكيل alkyl

(Hua, et al., "Determination of Sulfur-containing Compounds in Diesel Oils by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with a Sulfur Chemiluminescence Detector," Journal of Chromatography A, 1019 (2003) pp. 101-109).

تم تحليل مواصفات الكبريت ومحتوى مواد نفط الغاز الخفيفة والثقيلة بشكل تقليدي بواسطة طريقتين. في الطريقة الأولى، تم تصنيف أنواع كبريت بناءً على المجموعات الهيكلية structural. تشتمل المجموعات الهيكلية على مجموعة واحدة بها مركبات بمحتوى كبريت تغلي عند أقل من ٣١٠ درجة مئوية، بما في ذلك داي بنزو ثيوفينات dibenzothiophenes وأيزومراتها المألكلة alkylated isomers ، ومجموعة أخرى تتضمن ١، ٢ و٣ داي بنزو ثيوفينات بها استبدال بميثيل methyl ، مشار لها بـ C1، C2 وC3، على التوالي. بناءً على هذه الطريقة، يحتوي جزء النفط الغازي الثقيل heavy gas oil fraction على جزء داي بنزوثيوفين مألكل alkylated di-benzothiophene molecules أكثر من مواد نفط الغاز الخفيفة light gas oils.

في الطريقة الثانية لتحليل محتوى الكبريت بمواد نفط الخفيفة والثقيلة light and heavy gas oils ، يتم رسم تركيزات الكبريت التراكمية مقابل نقاط الغليان للمركبات التي تحتوي على الكبريت لملاحظة متغيرات واتجاهات التركيز. يحتوي جزء النفط الغازي الثقيل على محتوى أعلى من المركبات التي تتضمن الكبريت الأثقل ومحتوى أدنى من المركبات التي تتضمن كبريت أعلى مقارنةً بجزء نفط الغاز الخفيف. على سبيل المثال، تم اكتشاف أن ٥٣٧٠ جزء بالمليون بالوزن من C3- داي بنزو ثيوفين، وجزيئات كتلية مثل بنزونافثو ثيوفينات، توجد في جزء النفط الغازي الثقيل، مقارنةً بـ ١١٠٤ جزء بالمليون بالوزن في جزء نفط الغاز الخفيف. على النقيض، تحتوي

أجزاء زيت الغاز الخفيفة على محتوى أعلى من مركبات تتضمن محتوى كبريت أخف مقارنةً بنفط الغاز الثقيل. تكون المركبات التي تحتوي على كبريت أخف أقل كتلية هيكلياً من داي بنزو ثيوفينات وتغلي عند أقل من ٣١٠ درجة مئوية.

أيضاً، توجد مرتين على الأكثر C1 وC2 داي بنزو ثيوفينات بها استبدال بألكيل في جزء النفط الغازي الثقيل مقارنةً بجزء نفط الغاز الخفيف heavy gas oil fraction.

تكون المركبات التي تحتوي على كبريت أليفاتية منزوعة الكبريت desulfurized بسهولة أكثر (قابلة للتغيير) باستخدام طرق إزالة الكبريت بالهيدروجين hydrodesulfurization تقليدية. مع ذلك، يمكن أن تمنع الجزيئات الأليفاتية المتفرعة branched aliphatic molecules بشكل عالي إزالة ذرة الكبريت sulfur atom removal وتكون أكثر صعوبة بشكل معقول لنزع الكبريت (مقاومة للصهر refractory) باستخدام طرق إزالة كبريت بالهيدروجين تقليدية.

من بين المركبات العطرية aromatic التي تحتوي على الكبريت، يمكن نزع الكبريت بالهيدروجين من الثيوفينات thiophenes والبنزو ثيوفينات benzothiophenes بسهولة نسبياً. تؤدي إضافة مجموعات الألكيل alkyl إلى مركبات الحلقة ring إلى زيادة صعوبة نزع الكبريت بالهيدروجين.

تكون داي بنزو ثيوفينات الناتجة من إضافة حلقة أخرى إلى عائلة البنزوثيوفين benzothiophene family أكثر صعوبة في نزع الكبريت منها، وتتغير الصعوبة بشكل كبير وفقاً لاستبدالها بالألكيل، حيث يكون استبدال داي- بيتا أكثر صعوبة لنزع الكبريت، بالتالي تبرر تسمية "مقاومة للصهر refractory ". تمنع مجموعات الاستبدال بيتا هذه كشف الذرة المتجانسة إلى الموقع النشط على المحفز.

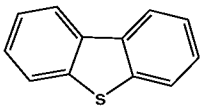
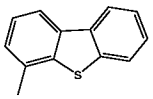
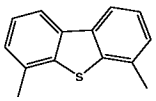
بالتالي تكون الإزالة الاقتصادية للمركبات التي تحتوي على كبريت المقاومة للصهر بشكل مفرط لتنشيط، ووفقاً لذلك تكون إزالة المركبات المحتوية على الكبريت في مواد وقود الهيدروكربون إلى مستوى كبريت شديد الانخفاض مكلفة جداً بواسطة تقنيات المعالجة بالهيدروجين الحالية. عندما تسمح التنظيمات السابقة بمستويات كبريت تصل إلى ٥٠٠ جزء بالمليون بالوزن، توجد حاجة طفيفة أو باعثة لإزالة الكبريت خلف القدرة على إزالة الكبريت بالهيدروجين التقليدية، وبالتالي لم يتم استهداف المركبات التي تحتوي على كبريت المقاومة للصهر.

مع ذلك، وحتى يتم تلبية مواصفات الكبريت الأكثر صرامة، يجب إزالة تلك المركبات التي تحتوي على كبريت المقاومة للصهر بشكل كبير من تيارات وقود الهيدروكربون hydrocarbon fuels streams.

تعتمد التفاعليات النسبية للمركبات المحتوية على الكبريت على معدلات التفاعل من درجتها الأولى عند ٢٥٠ درجة مئوية و ٣٠٠ درجة مئوية و٤٠,٧ كجم/ سم٢ ضغط هيدروجين جزئي فوق محفز Ni-Mo/ ألومينا، ويتم إعطاء طاقات التنشيط في الجدول ٢

(Steiner P. and Blekkan E.A., "Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a Nimo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components," Fuel Processing Technology, 79 (2002) pp. 1-12).

الجدول ٢

الاسم	داي بنزو ثيوفين	٤- ميثيل - داي بنزو - ثيوفين	٤، ٦- داي ميثيل - داي بنزو - ثيوفين
التركيب البنائي			
التفاعلية @250k، ثانية-١	٥٧,٧	١٠,٤	١,٠
التفاعلية @300k، ثانية -١	٧,٣	٢,٥	١,٠

طاقة التنشيط Ea، كيلو سعر/ مول	٢٨,٧	٣٦,١	٥٣,٠

كما يتضح من الجدول ٢، تكون داي بنزو ثيوفين بتفاعلية ٥٧ ضعف أكثر من ٤، ٦- داي ميثيل داي بنزو ثيوفين المقاوم للصهر عند ٢٥٠ درجة مئوية. تنخفض التفاعلية النسبية مع زيادة شدة التشغيل. مع زيادة درجة الحرارة ٥٠ درجة مئوية، تنخفض التفاعلية النسبية لداي- بنزو ثيوفين مقارنةً بـ ٤، ٦- داي بنزو ثيوفين إلى ٧,٣ من ٥٧,٧.

٥ تمت دراسة تطوير لعمليات غير الحفزية لإزالة الكبريت من خام تغذية ناتج التقطير البترولي على نطاق كبير، وتم وصف الطرق التقليدية المعينة بناءً على أكسدة المركبات المحتوية على الكبريت، على سبيل المثال، في براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٥,٩١٠,٤٤٠؛ ٥,٨٢٤,٢٠٧؛ ٥,٧٥٣,١٠٢؛ ٣,٣٤١,٤٤٨ و٢,٧٤٩,٢٨٤.

بصفة عامة، في عمليات إزالة الكبريت بالأكسدة oxidation desulfurization ، تم تحويل ١٠ الهيدروكربونات المحتوية على الكبريت المعينة في ظل ظروف خفيفة جداً إلى المركبات المحتوية على الكبريت والأكسجين، مثل السلفوكسيدات sulfoxides أو السلفونات sulfones على سبيل المثال، التي لها خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة حيث تتيح إزالة مركبات الحاملة للكبريت من توازن تيار الهيدروكربون الأصلية. يمكن أن تشتمل التقنيات لإزالة مركبات الكبريت المؤكسدة على الاستخلاص extraction ، والتقطير distillation والامتزاز adsorption.

١٥ تكون أكسدة ذرة غير متجانسة Oxidation of heteroatom تتضمن أجزاء وقود إحفوري fossil fuel fractions معروفة جيداً في المجال. تم تنفيذ تفاعلات الأكسدة سواء باستخدام البيروكسيدات السائلة liquid peroxides مثل بيروكسيدات الهيدروجين hydrogen peroxides ، بيروكسيدات t- بيوتيل t-butyl-peroxides أو بيروكسيدات عضوية organic peroxides أخرى أو مواد أكسدة غازية gaseous oxidants مثل الهواء أو ٢٠ الأكسجين أو أكاسيد نيتروجين oxides of nitrogen. يمكن أن تكون تفاعلات أكسدة الطور

السائل gas phase oxidation reactions عبارة عن أنظمة بطور سائل ثنائي أحادية الطور single-phase "محفزات متجانسة homogeneous catalysts" أو ثنائية الطور two-phase "محفزات غير متجانسة heterogeneous catalysts". يتم تسجيل تفاعلات الأكسدة بالطور الغازي ليتم تنفيذها في المفاعلات ثلاثية الطور حيث توجد أطوار غازية "مادة مؤكسدة oxidant"، سائلة "مواد متفاعلة reactants" وصلبة "محفز catalyst". تتطلب أنظمة الطور الغازي مفاعلات أكبر نسبياً واستخدام إعادة تدوير ضواغط غازية recycle gas compressors.

بالرغم من التحسينات المستمرة في العمليات المؤكسدة لإزالة الكبريت، تبقى هناك حاجة لعمليات مؤكسدة لإزالة الكبريت محسنة تتغلب على المشاكل المرتبطة بعمليات الطور الغازي التقليدية.

الوصف العام للاختراع

تم تقديم الأهداف المذكورة أعلاه والمميزات الأخرى بواسطة نظام إزالة الكبريت المؤكسدة والعملية الموصوفة في هذه الوثيقة، التي بها يتم إذابة مادة أكسدة غازية في خام تغذية هيدروكربون قبل الشحن إلى المفاعل.

تشتمل العملية المؤكسدة لإزالة الكبريت المقدمة في هذه الوثيقة على

أ. خلط خام تغذية هيدروكربون يتضمن مركبات كبريت عضوي organosulfur وكمية زائدة من مادة أكسدة غازية gaseous oxidant في منطقة خلط في ظل ظروف درجة الحرارة والضغط فعّالة محددة مسبقاً لإذابة جزء من مادة الأكسدة الغازية في خام تغذية الهيدروكربون لإنتاج خام تغذية هيدروكربون غني بمادة أكسدة غازية؛

ب. كسح مركبات الهيدروكربون الخفيفة ومادة الأكسدة الغازية غير المذابة من خام تغذية الهيدروكربون الغني بالمادة المؤكسدة الغازي؛ و

ج. حفظ خام تغذية الهيدروكربون الغني بالمادة المؤكسدة الغازي في ظل ظروف فعّالة لأكسدة مركبات الكبريت العضوي.

تشتمل عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت أخرى مقدمة في هذه الوثيقة على:

أ. خلط خام تغذية هيدروكربون يتضمن مركبات كبريت عضوي، مادة منتجة للبيروكسيد، وكمية زائدة من مادة أكسدة غازية في منطقة خلط في ظل ظروف محددة مسبقاً من درجة الحرارة والضغط لإذابة جزء من مادة الأكسدة الغازية في خام تغذية الهيدروكربون لإنتاج خام تغذية هيدروكربون غني بمادة أكسدة غازية؛

ب. كسح مركبات الهيدروكربون الخفيفة ومادة الأكسدة الغازية غير المذابة من خام تغذية الهيدروكربون الغني بالمادة المؤكسدة الغازي الذي يتضمن مادة إنتاج بيروكسيد؛

ج. حفظ خليط من خام تغذية الهيدروكربون الغني بالمادة المؤكسدة الغازي ومادة إنتاج البيروكسيد في ظل ظروف فعّالة لتشكيل بيروكسيد مؤكسِد peroxide oxidant ؛ و

د. حفظ البيروكسيد المؤكسِد المشكل في الخطوة (ج) مع خام تغذية الهيدروكربون في ظل ظروف لأكسدة مركبات الكبريت العضوي.

تمت مناقشة سمات، ونماذج، ومميزات عملية الاختراع الحالي بالتفصيل أدناه. علاوة على ذلك، يكون من المفهوم أن كلاً من المعلومات السابقة والوصف المفصّل التالي تكون مجرد توضيحاً لأمثلة السمات والنماذج المختلفة التي من المقرر أن توفر نظرة عامة أو إطار عام لفهم طبيعة وخصائص الاختراع المحمي. تقدم الرسومات الملحقة توضيحات تخطيطية لخطوات العملية النموذجية لتسهيل فهم سمات ونماذج الاختراع المختلفة. تعمل الرسومات، بالترافق مع باقي الوصف، على وصف مفاهيم وعمليات سمات ونماذج الاختراع الحالي الموصوفة والمحمية.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

سوف يتم وصف الاختراع بتفصيل أكثر أدناه وبالإشارة إلى الرسومات الملحقة التي بها:

الشكل ١ عبارة عن مخطط تدفق عملية وفقاً لنموذج عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت في هذه الوثيقة؛

الشكل ٢ عبارة عن مخطط تدفق عملية وفقاً لنموذج آخر من عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت في هذه الوثيقة؛

الشكل ٣أ عبارة عن رسم بياني تخطيطي لنظام إذابة مادة أكسدة غازية متوافق مع طريقة ومعدة من الشكلين ١ و٢؛

الشكل ٣ب عبارة عن رسومات لموزعات غاز مناسبة للاستخدام في نظام إذابة مادة الأكسدة الغازية في هذه الوثيقة؛ و

الشكل ٤ عبارة عن مخطط تدفق عملية وفقاً لنظام مستخدم في مثال هذه الوثيقة.

الوصف التفصيلي:

وفقاً لنماذج معينة للعملية في هذه الوثيقة، يتم إذابة جزء كبير على الأقل من المادة المؤكسدة الغازية المطلوبة لتفاعلات إزالة الكبريت المؤكسدة في خام التغذية قبل إزالة مفاعل الكبريت المؤكسدة في منطقة خلط الأكسجين وفي نماذج أخرى يتم إذابة كل مادة الأكسدة الغازية في تيار التغذية.

وفقاً لنماذج إضافية من العملية في هذه الوثيقة، يتم إذابة جزء كبير على الأقل من مادة الأكسدة الغازية المستخدمة لتوليد بيروكسيد مؤكسِد generate a peroxide oxidant في تيار التغذية feedstream قبل واحدة أو أكثر من مفاعلات لتوليد بيروكسيد في الموقع وتفاعلات إزالة الكبريت المؤكسدة desulfurization reactions ، وفي نماذج أخرى يتم إذابة كل مادة الأكسدة الغازية المطلوبة لتوليد البيروكسيد في الموقع في تيار التغذية.

أثناء تفاعلات إزالة الكبريت المؤكسدة، يتم تحويل مركبات الكبريت العضوي المحتواة في تغذية بشكل انتقائي لتقابل السلفوكسيدات sulfoxides و/ أو السلفونات sulfones. تكون مركبات الكبريت العضوي عبارة عن جزيئات غير قطبية جداً مقارنةً بسلفونات منتجات أكسدتها. وفقاً لذلك، عن طريق الأكسدة الانتقائية للكبريتيدات غير المتجانسة العطرية مثل بنزوثيوفينات و وداي بنزوثيوفينات المحتواة نمطياً في تيارات تكرير، يتم إضفاء خصائص قطبية polarity characteristic أعلى على تلك المركبات غير المتجانسة العطرية hetero-aromatic. تساعد الزيادة في القطبية في مركبات الكبريت على إزالة تلك المركبات، على سبيل المثال بواسطة طرق مطورة معروفة أو مستقبلية مثل الاستخلاص و/ أو الامتزاز. وبالمثل، يتم أكسدة مركبات النيتروجين العضوية وفصلها بواسطة نفس الآلية أو آلية مشابهة.

يتم خلط مادة الأكسدة الغازية مع خام تغذية بطور سائل بصفة عامة (و في نموذج معين مواد منتجة للبيروكسيد) في منطقة خلط في ظل ظروف فعّالة لإذابة مادة الأكسدة الغازية في خام التغذية السائل. تسمح مادة الأكسدة الغازية المذابة في خام تغذية الهيدروكربون قبل الشحن إلى المفاعل بعملية طور سائل إلى حدٍ كبير. يمكن أن تكون تفاعلات أكسدة الطور السائل هذه أحادية الطور إلى حدٍ كبير في نماذج حيث بها يتم استخدام المحفزات المتجانسة، أو ثنائية الطور إلى حدٍ كبير (صلب- سائل) في نماذج حيث بها يتم استخدام المحفزات غير المتجانسة.

بصفة عامة، يتم تسخين خام التغذية إلى درجة حرارة منطقة تفاعل مستهدفة. يمكن ملامسة خام التغذية مع تيار يحتوي على أكسجين قبل، أثناء، و/ أو بعد التسخين.

في نماذج معينة تبدأ عملية الأكسدة تستخدم تغذية معززة بمادة الأكسدة الغازية بخطوة تسخين مسبق قبل منطقة الخلط لرفع درجة حرارة مادة الأكسدة الغازية و/ أو تيار تغذية الهيدروكربون.

في أحد النماذج، يتم عرض نظام إزالة كبريت مؤكسد يتم عرض في الشكل ١ حيث يشتمل بصفة عامة على منطقة خلط mixing zone ١٠، منطقة تسخين heating zone ٢٠، منطقة كسح flashing zone ٣٠، تفاعل أكسدة oxidation reaction ٥٠ ومنطقة فصل منتج أكسدة ثانوي oxidation by-product separation zone ٦٠. يتم خلط خام تغذية ١ يحتوي على كبريتيدات عطرية غير متجانسة غير مرغوب فيها مثل بنزو ثيوفين وداي بنزو ثيوفين وتيار مادة أكسدة غازية ٢ بشكل وثيق في منطقة خلط ١٠ حتى يتم إذابة جزء على الأقل من مادة الأكسدة الغازية في خام التغذية، الذي يكون جزء كبير منه في الطور السائل. يتم تسخين الخليط في منطقة التسخين ٢٠، على سبيل المثال، فرن واحد أو أكثر، إلى درجة حرارة التفاعل، ويتم إمرار الخليط المسخّن إلى منطقة الكسح ٣٠، على سبيل المثال، واحد أو أكثر من أوعية ذات اسطوانة كسح. يمكن تسخين خام التغذية ومادة الأكسدة الغازية أيضاً بشكل منفصل (غير موضحة)، بالترافق مع منطقة التسخين ٢٠ أو كبديل لها، على سبيل المثال، في واحد أو أكثر من مبادلات حرارة التغذية / النفايات السائلة feed/effluent heat exchangers ، على سبيل المثال، لاستخراج الحرارة من النفايات السائلة من منطقة تفاعل الأكسدة. يتم نقل تيار التغذية الغني بمادة الأكسدة ٤ الذي يحتوي على مادة الأكسدة الغازية المشبعة من منطقة الكسح ٣٠ على هيئة تيار القاع ويتم إمراره إلى منطقة تفاعل الأكسدة ٥٠. يتم كسح الغاز الزائد Excess gas ٣، الذي يمكن أن يتضمن

غاز مؤكسد زائد ومكونات خفيفة من خام التغذية، في منطقة الكسح ٣٠. يمكن تدوير كل أو جزء من التيار ٣ اختيارياً (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ١) إلى منطقة خلط ١٠ للخلط مع خام التغذية. يتم إمرار نفايات المفاعل السائلة Reactor effluents ٥، المنتجات المؤكسدة، من منطقة تفاعل الأكسدة ٥٠ إلى منطقة الفصل ٦٠ لفصل تيار منتج أكسدة ثانوي ٦ يتضمن سلفوكسيدات و/ أو سلفونات ولاستخراج تيار هيدروكربون منزوع الكبريت desulfurized hydrocarbon stream ٧. في نماذج اختيارية معينة (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ١)، على سبيل المثال، لزيادة تركيز مادة الأكسدة الغازية المذابة، يتم تدوير جزء ٩ من نفايات الهيدروكربون السائلة منزوعة الكبريت ٧ مرة أخرى إلى المفاعل على هيئة تيار مادة مخففة. في نماذج اختيارية إضافية (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ١)، يمكن إدخال خام تغذية إضافي ١١ في منطقة التفاعل المؤكسدة ٥٠.

في نموذج آخر، يتم عرض نظام إزالة كبريت مؤكسد في الشكل ٢ حيث يشتمل بصفة عامة على منطقة خلط ١١٠، منطقة تسخين ١٢٠، منطقة كسح ١٣٠، منطقة توليد بيروكسيد في الموقع ١٤٠، منطقة تفاعل أكسدة ١٥٠ ومنطقة فصل منتج أكسدة ثانوي oxidation by-product separation zone١٦٠. يتم خلط خام تغذية feedstock ١٠١ يتضمن كبريتيدات عطرية غير متجانسة غير مرغوب فيها مثل بنزو ثيوفينات وداي بنزو ثيوفينات، تيار ١١٢ يتضمن مركبات منتجة للبيروكسيد وتيار مادة أكسدة غازية ١٠٢ بشكل وثيق في منطقة خلط ١١٠ حتى يتم إذابة جزء على الأقل من مادة الأكسدة الغازية في خام التغذية ومادة منتجة للبيروكسيد، الذي يكون جزء كبير منه في الطور السائل. يتم تسخين الخليط في منطقة التسخين ١٢٠، على سبيل المثال، فرن واحد أو أكثر، إلى درجة حرارة التفاعل، ويتم إمرار الخليط المسخّن إلى منطقة الكسح ١٣٠. تيار خام التغذية ١٠٢، يمكن تسخين التيار ١١٢ الذي يتضمن مركبات منتجة للبيروكسيد ومادة الأكسدة الغازية ١٠٢ أيضاً بشكل منفصل (غير موضحة)، بالترافق مع منطقة التسخين ١٢٠ أو كبديل لها، على سبيل المثال، في واحد أو أكثر من مبادلات حرارة التغذية/ النفايات السائلة، على سبيل المثال، لاستخراج الحرارة من النفايات السائلة من منطقة تفاعل الأكسدة. يتم نقل تيار التغذية الغني بمادة الأكسدة ١٠٤ الذي يحتوي على مادة الأكسدة الغازية المشبعة ومواد منتجة للبيروكسيد من منطقة الكسح ١٣٠ على هيئة تيار القاع ويتم إمراره إلى منطقة توليد

البيروكسيد في الموقع ١٤٠. يتم كسح الغاز الزائد ١٠٣، الذي يمكن أن يتضمن غاز مؤكسد زائد ومكونات خفيفة من خام التغذية، في منطقة الكسح ١٣٠. يمكن تدوير كل أو جزء من التيار ١٠٣ اختيارياً (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ٢) إلى منطقة خلط ١١٠ للخلط مع خام التغذية ومادة منتجة للبيروكسيد. يتم إمرار تيار نفايات سائلة ١١٤ تتضمن بيروكسيدات مولدة في الموقع داخل المنطقة ١٤٠ إلى منطقة تفاعل الأكسدة ١٥٠. يتم إمرار نفايات المفاعل السائلة ١٠٥، المنتجات المؤكسدة، من منطقة تفاعل الأكسدة ١٥٠ إلى منطقة الفصل ١٦٠ لفصل تيار منتج أكسدة ثانوي ١٠٦ يتضمن سلفوكسيدات و/ أو سلفونات ولاستخراج تيار هيدروكربون مزوع الكبريت ١٠٧. في نماذج اختيارية معينة (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ٢)، على سبيل المثال، لزيادة تركيز مادة الأكسدة الغازية المذابة، يتم تدوير جزء ١٠٩ من نفايات الهيدروكربون السائلة منزوعة الكبريت ١٠٧ مرة أخرى إلى المفاعل على هيئة تيار مادة مخففة. في نماذج اختيارية إضافية (كما هو مشار إليه بالخطوط المتقطعة في الشكل ٢)، يمكن إدخال خام تغذية إضافي ١١١ في منطقة التفاعل المؤكسدة ١٥٠.

تكون البيروكسيدات العضوية المولدة في الموقع بالصيغة العامة R'–OO–R، حيث بها R تمثل مجموعة عضوية تتضمن مادة عطرية واحدة، أو مواد عطرية متعددة الحلقات أو مواد عطرية نافثينو بها استبدال بواحدة أو أكثر من مجموعات الألكيل التي تظهر هيدروجين ثلاثي قابل للتعرض بسهولة للأكسدة، وتكون R' بشكل مفضل عبارة عن هيدروجين.

تستقبل منطقة الخلط قبل المفاعل في نماذج الأشكال ١ و٢ مادة الأكسدة الغازية، خام تغذية حديث و، اختيارياً، منتج معاد تدويره يتم إمراره خلال مفاعل. يتم تشبيع التغذية بمادة الأكسدة الغازية في ظل ظروف سابقة التحديد للضغط ودرجة الحرارة والنسبة المولارية لإذابة جزء كبير على الأقل من مادة الأكسدة الغازية المطلوبة في خام التغذية لإنتاج تيار تغذية/ مادة أكسدة غازية مذابة مجمّع على هيئة نفايات المفاعل السائل. علاوة على ذلك، يمكن أن يعزز زمن احتجاز مكونات الغاز والسائل بعد منطقة الخلط، بما في ذلك المواسير، والسخان ووعاء الكسح، أيضاً من التداخل بين الغاز والسائل لإذابة الغاز في خام التغذية السائل liquid feedstock.

يتم تقليص وإزالة مادة الأكسدة بالطور الغازي Gas phase oxidant عن طريق إذابة جزء كبير على الأقل من مادة الأكسدة الغازية المطلوبة في خام تغذية الهيدروكربون، وكسح خام

التغذية في ظل ظروف محددة مسبقاً قبل المفاعل لإنتاج طور أحادي إلى حدٍ كبير من خام تغذية الهيدروكربون السائل التي تتضمن مادة أكسدة غازية مذابة على هيئة نفايات سائلة إلى المفاعل. في نموذج معين تكون مادة الأكسدة الغازية عند أو فوق مستوى التشبع عند درجة الحرارة والضغط المنتقاة.

يمكن حفظ ظروف الضغط المرتفعة النوعية في جميع أنحاء سلسلة عمليات الوحدة من منطقة الخلط حتى منطقة التفاعل لإذابة وحفظ الغاز المشبّع في الطور السائل. يمكن حفظ الغازات التي تم كسحها من منطقة الكسح تحت الضغط المطلوب أو منضغطة قبل التدوير إلى منطقة الخلط. يمكن إدخال الهيدروكربونات المدورة Recycled hydrocarbons (التيارات ٩، ١٠٩) وتغذيات الهيدروكربون الإضافية (التيارات ١١، ١١١) أيضاً في منطقة الخلط عند ضغط تشغيل منطقة الخلط.

ولغرض تلك التوضيحات والوصف التخطيطية المبسطة، لم يتم توضيح عدد من الصمامات، المضخات، مستشعرات درجة الحرارة، وسائل التحكم الإلكترونية وما شابه ذلك التي يتم استخدامها بشكل مألوف في عمليات تكرير والتي تكون معروفة جيداً لأولئك ذوي المهارة العادية في المجال.

يمكن أن تشتمل مادة الأكسدة الغازية على جزيء أكسجين O2 molecular oxygen، خلائط تتضمن O2 مثل الهواء، أو مصادر غازية gaseous sources أخرى للأكسجين مناسبة كمادة تفاعل في تفاعلات إزالة الكبريت المؤكسدة. في نماذج معينة، يمكن استخدام الهواء مستنفد الأكسجين على هيئة مادة الأكسدة الغازية، أي، يمكن أن يكون تركيز الأكسجين أقل من حوالي ٢١ ٪ بالحجم. يكون بتيار يحتوي على الأكسجين بصفة عامة محتوى أكسجين على الأقل ٠,٠١ ٪ بالحجم. يمكن إمداد الغازات من الهواء واختيارياً في توليفة مع المواد المخففة الخاملة مثل النيتروجين. يمكن استخدام مواد الأكسدة الغازية الأخرى أيضاً مثل أكاسيد نيتروجين oxides of nitrogen.

يمكن أن تكون منطقة الخلط في العمليات المقدمة في هذه الوثيقة مناسبة حيث تحقق الخلط الوثيق الضروري لخام التغذية السائل إلى حدٍ كبير والغاز بحيث يتم إذابة مادة الأكسدة الغازية الكافية في خام تغذية الهيدروكربون. في نماذج أخرى، يمكن أن تشتمل منطقة الخلط على مدخل مجمّع لمادة

الأكسدة الغازية وخام التغذية. تشتمل عمليات الوحدة الفعّالة على واحد أو أكثر من أوعية توزيع غاز-سائل، حيث يمكن أن تشتمل المعدات على وسائل رش، فوهات حقن، أو وسائل أخرى تضفي سرعة كافية لحقن مادة الأكسدة الغازية في الهيدروكربون السائل مع خلط مضطرب وبالتالي تعزيز تشبع الغاز في التغذية. يتم وصف معدة مناسبة بالنسبة للأشكال ٣أ و٣ب في هذه الوثيقة.

في نماذج معينة، مثل، على سبيل المثال، الموضحة في الشكل ٣أ، يتم استخدام عمود على هيئة وعاء توزيع غاز ٢٧٠، حيث بها يتم حقن مادة الأكسدة الغازية ٢٠٢ عند مواقع متعددة ٢٠٢أ، ٢٠٢ب، ٢٠٢ج، ٢٠٢د و٢٠٢هـ. يتم حقن مادة الأكسدة الغازية خلال الموزعات في العمود لخلط كافٍ لإزالة مادة الأكسدة الغازية بشكل فعّال في خام التغذية. على سبيل المثال، يمكن توفير فوهات حقن مناسبة بالقرب من ألواح متعددة (مواقع ٢٠٢أ-٢٠٢د) وأيضاً عند قاع العمود bottom of the column (الموقع ٢٠٢هـ). يمكن تغذية خام التغذية ٢٠١ (أو توليفة من خام تغذية ومادة منتجة للبيروكسيد، كما في نموذج الشكل ٢) من القاع إلى قمة العمود. تكون النفايات السائل ٢٧٢ هي خام التغذية الغني بالمادة المؤكسدة (أو توليفة من خام تغذية ومادة منتجة للبيروكسيد كما في نموذج الشكل ٢).

يمكن استخدام أنواع مختلفة من معدة التوزيع. على سبيل المثال، بالإشارة إلى الشكل ٣ب، يمكن أن يشتمل موزع الغاز على وسائل حقن أنبوبية مجهزة بفوهات nozzles و/ أو منافس jets تم تصميمها لتوزيع منتظم لمادة الأكسدة الغازية في خام تغذية الهيدروكربون المتدفق في عمود أو وعاء لتحقيق حالة تشبع في منطقة الخلط.

يمكن اشتقاق تيار الهيدروكربون الذي تم تقديمه لعملية نزع الكبريت المركسدة من وقود أحفوري طبيعي التكوين مثل النفط الخام، البيتومينات، الوقود الحيوي، الزيوت الطفلية، سوائل الفحم، منتجات تكرير وسيطة أو أجزاء تقطيرها مثل نافثا، زيت غازي، زيت غازي من التفريغ أو بقايا التفريغ أو توليفة منها. يمكن أن يكون خام التغذية المناسبة عبارة عن أي خليط هيدروكربون له نقاط غليان تتراوح من حوالي ٣٦ درجة مئوية إلى حوالي ٢٠٠٠ درجة مئوية، بالرغم من أن أحد ذوي المهارة العادية في المجال سوف يدرك أن تيارات الهيدروكربون الأخرى المعينة يمكن أن تستفيد من ممارسة نظام وطريقة الاختراع الحالي.

باستخدام منطقة الخلط ومنطقة الكسح الموصوفة في هذه الوثيقة، يمكن إذابة كمية فعّالة وظيفياً من مادة الأكسدة الغازية في خام تغذية الهيدروكربون (أو توليفة من خام تغذية ومادة منتجة للبيروكسيد، كما في نموذج الشكل ٢). تعتمد كمية مادة الأكسدة الغازية المذابة في خام التغذية على عوامل مختلفة، تتضمن ظروف تشغيل منطقة الخلط ومنطقة الكسح، ونقطة غليان التغذية.

بصفة عامة، تشتمل ظروف التشغيل لمنطقة الخلط في العمليات الموصفة في هذه الوثيقة على ضغط في النطاق من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ١٠٠٠٠ كيلوباسكال ، في نماذج معينة من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٥٠٠٠ كيلوباسكال ، وفي نماذج أخرى من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٣٠٠٠ كيلوباسكال ؛ درجة حرارة في النطاق من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٤٠٠ درجة مئوية، في نماذج معينة من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٣٠٠ درجة مئوية، وفي نماذج أخرى من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٢٠٠ درجة مئوية؛ زمن احتجاز من حوالي ٠,١ – ٣٠ دقيقة، في نماذج معينة من حوالي ٠,١ – ١٥ دقيقة، وفي نماذج أخرى من حوالي ٠,١ – ٥ دقيقة؛ ونسبة مادة مؤكسدة (O2) إلى الكبريت مولارية من حوالي ١: ١ – ١٠٠: ١، في نماذج معينة من حوالي ١: ١ – ٣٠: ١، وفي نماذج أخرى من حوالي ١: ١ – ٥: ١.

في نماذج معينة حيث بها يتم استخدام محفز غير متجانس، يمكن أن تكون منطقة تفاعل نزع الكبريت المؤكسدة عبارة عن منطقة تفاعل سائل– صلب مناسبة معروفة لأولئك المهرة في المجال. على سبيل المثال، يمكن أن تشتمل منطقة التفاعل على واحد أو أكثر من المفاعلات، مثل مفاعلات بطبقة ثابتة، مفاعلات بطبقة غليانية، مفاعلات بطبقة ملاط، مفاعلات بطبقة متحركة، مفاعل بصهريج تقليب متواصل، و/ أو مفاعلات أنبوبية tubular reactors. يمكن أن يشتمل المفاعل بطبقة ثابتة أيضاً على مجموعة من طبقات محفز catalyst beds.

يمكن اختيار محفز الأكسدة oxidation catalyst من واحد أو أكثر من المحفزات غير المتجانسة التي بها معادن من المجموعة VB إلى المجموعة VIIIB من الجدول الدوري، تتضمن تلك المنتقاة من المنجنيز Manganese (Mn)، الكوبلت Cobalt (Co)، الحديد Iron (Fe)، الكروم Chromium (Cr) و الموليبدنوم Molybdenum (Mo) تشتمل مواد المحفز المناسبة على أكسيد oxide واحد على الأقل بالصيغة العامة MxOy كما تم تعريفه أعلاه، ويكون العنصر M منتقى بشكل مفضل من المجموعة التي تتكون من تيتانيوم titanium ، زيركونيوم zirconium

، ڤاناديوم vanadium ، كروميوم chromium ، موليبدينيوم molybdenum وتنجستن tungsten. يمكن أن يكون أكسيد الموليبدينيوم Molybdenum oxide MoO3، أكسيد الڤاناديوم vanadium oxide V2O5 وأكسيد الزيركونيوم zirconium oxide ZrO2، سوياً بشكل منفصل أو في خليط، مفيدة. يمكن إمداد مادة المحفز في صورة مسحوق، أو كرات، أو مقذوفات.

تتيح نماذج معينة موصوفة في هذه الوثيقة على سبيل المثال باستخدام نظام محفز غير متجانس، نطاق تطبيقات للعملية الحالية. على سبيل المثال، يمكن تنفيذ العملية الموصوفة في هذه الوثيقة على وحدات زلقة مثبتة، على سبيل المثال، عند أطراف، خطوط مواسير، مرائب، مقدمات الساحة، أو مركبات تتضمن خلية وقود على المتن حيث يتم استخدام وسائل إعادة تشكيل الهيدروكربون الحساسة للكبريت وخلايا الوقود.

في نماذج معينة، يمكن أن يكون المحفز عبارة عن محفز إزالة كبريت مؤكسد متجانس مناسب، حيث يتم خلطه مع خام التغذية، مثل أكاسيد و/ أو معقدات معدن عضوي من نحاس copper ، زنك zinc ، سيريوم cerium ، كوبالت cobalt ، تنجستين tungsten ، نيكل nickel ، ڤاناديوم vanadium ، موليبدينيوم molybdenum ، بلاتينيوم platinum ، بالاديوم palladium ، حديد iron وخلائط منها.

بصفة عامة، تشتمل ظروف التشغيل لأوعية الأكسدة في العمليات الموصوفة في هذه الوثيقة على ضغط في النطاق من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ١٠٠٠٠ كيلوباسكال ، في نماذج معينة من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٥٠٠٠ كيلوباسكال ، وفي نماذج أخرى من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٣٠٠٠ كيلوباسكال ؛ درجة حرارة في النطاق من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٤٠٠ درجة مئوية، في نماذج معينة من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٣٠٠ درجة مئوية، وفي نماذج أخرى من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٢٠٠ درجة مئوية؛ زمن احتجاز من حوالي ٥ – ١٨٠ دقيقة، في نماذج معينة من حوالي ١٥ – ٩٠ دقيقة، وفي نماذج أخرى من حوالي ١٥ – ٣٠ دقيقة؛ ونسبة مادة مؤكسدة oxidant (O2) إلى كبريت مولارية من حوالي ١: ١ – ١٠٠: ١، في نماذج معينة من حوالي ١: ١ – ٣٠: ١، وفي نماذج أخرى من حوالي ١: ١ – ٥: ١.

تشتمل ظروف التشغيل لوعاء الكسح في العمليات الموصوفة في هذه الوثيقة على ضغط في النطاق من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ١٠٠٠٠ كيلوباسكال ، في نماذج معينة من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٥٠٠٠ كيلوباسكال ، وفي نماذج أخرى من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٣٠٠٠ كيلوباسكال ؛ درجة حرارة في النطاق من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٤٠٠ درجة مئوية، في نماذج معينة من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ١٥٠ درجة مئوية، وفي نماذج أخرى من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٢٠٠ درجة مئوية؛ زمن احتجاز من حوالي ٥ – ١٨٠ دقيقة، في نماذج معينة من حوالي ١٥ – ٩٠ دقيقة، وفي نماذج أخرى من حوالي ٣٠ – ٣٠ دقيقة؛ ونسبة مادة مؤكسدة إلى كبريت مولارية من حوالي ١: ١ – ١٠٠: ١، في نماذج معينة من حوالي ١: ١ – ٣٠: ١، وفي نماذج أخرى من حوالي ١: ١ – ٥: ١.

تشتمل ظروف تشغيل لوعاء توليد بيروكسيد في الموقع في العمليات الموصوفة في هذه الوثيقة بالنسبة للشكل ٢ على ضغط في النطاق من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٣٠٠٠ كيلوباسكال ، في نماذج معينة من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ١٠٠٠ كيلوباسكال ، وفي نماذج أخرى من حوالي ١٠٠ كيلوباسكال – ٣٠٠ كيلوباسكال ؛ درجة حرارة في النطاق من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ٣٠٠ درجة مئوية، في نماذج معينة من حوالي ٢٠ درجة مئوية – ١٥٠ درجة مئوية، وفي نماذج أخرى من حوالي ٣٥ درجة مئوية – ٦٠ درجة مئوية؛ زمن احتجاز من حوالي ٥ – ١٨٠ دقيقة، في نماذج معينة من حوالي ١٥ – ٩٠ دقيقة، وفي نماذج أخرى من حوالي ٣٠ – ٦٠ دقيقة؛ ونسبة مادة مؤكسدة إلى كبريت مولارية من حوالي ١: ١ – ١٠٠: ١، في نماذج معينة من حوالي ١: ١ – ٣٠: ١، وفي نماذج أخرى من حوالي ١: ١ – ٤: ١.

يمكن أن تكون منطقة فصل المنتج لإزالة السلفوكسيدات والسلفونات عبارة عن عملية وحدة مناسبة أو سلسلة من عمليات وحدة معروفة لذلك الغرض، على سبيل المثال، واحد أو أكثر من عمليات وحدة استخلاص و/ أو امتزاز.

وفقاً للعمليات والأنظمة في هذه الوثيقة، يتم ملامسة الأكسجين والهيدروكربونات السائلة في وعاء عند ضغط عالي نسبياً وبعد ذلك يتم كسح الغازات في اسطوانة كسح، بالتالي يتم إرسال السائل المحتوي على الأكسجين إلى مفاعل مناسبة لإزالة الكبريت المؤكسدة، بسمة هامة وهي إزالة أو تقليص الطور الغازي. بالتالي، في منطقة تفاعل تستخدم محفز غير متجانس، يتم تقديم نظام

ثنائي المراحل إلى حدٍ كبير، حيث يتضمن مرحلة محفز صلبة ومرحلة سائلة في صورة الهيدروكربون والأكسجين المذاب في السائل.

يمكن أن تؤدي تلك الأنظمة والعمليات إلى إزالة استخدام المفاعلات ثلاثية المراحل في عملية إزالة الكبريت المؤكسدة بواسطة خلط مادة الأكسدة الغازية مع سائل الهيدروكربون في وعاء خلط عند ضغط ودرجة حرارة محددة وبعد ذلك كسح الطور الغازي. يتم إمرار الأكسجين المذاب فقط في الطور السائل، الذي يكون كافياً للتفاعلات، إلى مفاعل الأكسدة (أو في وعاء توليد البيروكسيد في الموقع في نموذج الشكل ٢).

تكون قابلية ذوبان الغاز هي دالة من نوع الهيدروكربون، والضغط ودرجة الحرارة. يكون للهيدروكربونات سعة معينة لامتصاص أو إذابة مادة الأكسدة الغازية. ولزيادة تركيز مادة الأكسدة الغازية المذابة، يمكن إعادة تدوير النفايات السائلة من مفاعل الأكسدة أو الهيدروكربونات منزوعة الكبريت بعد خطوات الفصل مرة أخرى إلى المفاعل كمادة مخففة.

لذلك، باستخدام الأنظمة والعمليات المذكورة في هذه الوثيقة، يتم إلغاء استخدام مفاعلات ثلاثية المراحل ويكون الأكسجين الغازي (الأكسجين، الهواء، أكاسيد نيتروجين) مطلوبة لإزالة الكبريت المؤكسدة متوفراً في المحلول. يمكن بعد ذلك تغذية محلول النفط/ الأكسجين (و في نماذج معينة، مواد مخففة، على سبيل لمثال، في صورة هيدروكربونات منزوعة الكبريت من منطقة فصل المنتج) إلى مفاعل مناسب خلاله يتفاعل النفط والأكسجين. لا يتطلب الأمر مادة مؤكسدة إضافية في طور غازي ووفقاً لذلك يتم تجنب إعادة تدوير الأكسجين. بالتالي، يمكن استبدال المفاعلات الكبيرة تقليدياً بواسطة مفاعلات صغيرة وبسيطة أكثر. بالإضافة إلى استخدام مفاعلات أكثر صغراً أو أبسط، يمكن تجنب استخدام ضواغط تدوير الأكسجين في الطور الغازي. بما أن كل الأكسجين المطلوب للتفاعل يمكن أن يكون متوفراً في محلول قبل دخول المفاعل فلا يوجد أي حاجة لتدوير غاز الأكسجين داخل المفاعل ولا توجد حاجة لضاغط التدوير. وإلغاء ضاغط التدوير واستخدام، على سبيل المثال حاجز تدفق أو المفاعلات الأنبوبية، يؤدي إلى خفض التكاليف الرأسمالية لعملية الأكسدة بشكل كبير.

المثال

الأكسجين في محلول الهيدروكربون Hydrocarbon Solution قابلية ذوبان نفط الديزل في الأكسجين بكثافة density ٠,٨٣٤٦ كجم/ لتر وتم احتساب محتوى كبريت من ٥٠٠ جزء بالمليون بالوزن باستخدام برنامج محاكاة PROII calculated مرخّص من قبل Invensys System Inc.. تم عرض مخطط تدفق في الشكل ٤. تم تقديم بيانات التقطير نفط الديزل في الجدول ٣.

الجدول ٣ – التقطير ASTM D86

% بالوزن	درجة الحرارة، درجة مئوية
IBP	١٨٢
٥٪	١٩٨
١٠٪	٢٠٩
٣٠٪	٢٣٦
٥٠٪	٢٦٥
٧٠٪	٢٩٥
٩٠٪	٣٣٣
٩٥٪	٣٤١
EBP	٣٥٢

يوضح الجدول ٤ قابلية ذوبان الأكسجين solubility of oxygen (٪ مول) في زيت ديزل كدالة من درجة الحرارة والضغط:

الجدول ٤- قابلية ذوبان الأكسجين في زيت الديزل

	مول ٪ من الأكسجين في نفط الديزل درجة الحرارة			
الضغط، كيلو باسكال	١٠٠ درجة مئوية	٢٠٠ درجة مئوية	٣٠٠ درجة مئوية	٣٥٠ درجة مئوية
١٠٠ كيلو باسكال	٠,٠٠٢	٠,٠٠٢	NA	NA
١٠٠٠	٠,٠١٧	٠,٠١٨	NA	NA
٢٠٠٠	٠,٠٣٤	٠,٠٣٧	٠,٠٤٣	NA
٣٠٠٠	٠,٠٥٠	٠,٠٥٥	٠,٠٦٥	NA
٤٠٠٠	٠,٠٦٦	٠,٠٧٢	٠,٠٨٧	٠,٠٩٧
٥٠٠٠	٠,٠٨١	٠,٠٩٠	٠,١٠٨	٠,١٢٢
٨٠٠٠	٠,١٢٤	٠,١٣٨	٠,١٦٩	٠,١٩٢
١٠٠٠٠	٠,١٥٠	٠,١٦٨	٠,٢٠٧	٠,٢٣٦
١٥٠٠٠٠	٠,٢١٠	٠,٢٣٨	٠,٢٩٢	٠,٣٣٤
٢٠٠٠٠٠	٠,٢٦٣	٠,٢٩٨	٠,٣٦٦	٠,٤١٨

NA-كلها في الطور البخاري vapor phase.

تم تقديم نفس مادة الديزل لإزالة الكبريت المؤكسدة. تتطلب ٥٠٠ جزء بالمليون بالوزن من الكبريت ٠,٠٠٣ مول من الأكسجين في محلول للأكسدة الكاملة لمركبات الكبريت. ويتطلب ذلك ٢٣٥

كيلوباسكال من ضغط الأكسجين الجزئي. تم تنفيذ محاكاة التفاعلات عند ١٠٠٠ كيلوباسكال لإمداد مادة أكسدة زائدة، كانت ٠,٠١٧ مول ٪ عند ١٠٠ درجة مئوية؛ إلى التفاعلات.

الجدول ٥ يوضح أجزاء بالمولار ومعدل التيارات المختلفة في العملية النموذجية.

الجدول ٥

اسم التيار وصف التيار	VR	أكسجين	تدوير O2	VR+ أكسجين
الطور	سائل	بخار	بخار	سائل
درجة الحرارة (مئوية)	٤٠٠,٠٠٠	٩٠,٠٠٠	٢٠٠,٠٠٠	٢٠٠,٠٠٠
الضغط (كجم/ سم٢)	١٠,٠٠٠	١٠,٠٠٠	٥٠,٠٠٠	٥٠,٠٠٠
إجمالي المعدل المولاري (كجم- مول/ ساعة)	١,٩٣٦	٣٥,٦٨٦	٣٥,٤٢١	٣,٢٩٣
إجمالي المعدل الكتلي(كجم/ ساعة)	١٠٠٠,٠٠١	١١٤١,٩١٢	١١٣٤,٣٧٤	١٥٠٧,٥٣٨
الأجزاء المولارية				
O2 اكسدة	٠,٠٠٠	١,٠٠٠	١,٠٠٠	٠,١٢٢
هكسديكان HEXEDICAN	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠
NBP 329.	٠,٠٠١	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠١
NBP 337.	٠,٠٣٣	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٢٩
	٠,٠٣١	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٢٧

.NBP 351	٠,٠٤٥	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٣٩
.NBP 365	٠,٠٧٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٦١
.NBP 378	٠,٠٦٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٥٤
.NBP 392	٠,٠٦٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٥٣
.NBP 406	٠,٠٦١	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٥٤
.NBP 419	٠,١١٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٩٨
.NBP 440	٠,١٢٦	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١١١
.NBP 468	٠,١٢٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٠٥
.NBP 496	٠,١٠٩	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٩٦
.NBP 523	٠,١٠١	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٨٨
.NBP 551	٠,٠٤٧	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٤١
.NBP 575	٠,٠٢٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٢٠
.NBP 603				
جزيئات الوزن				
O2	٠,٠٠٠٠	١,٠٠٠	٠,٩٩٢	٠,٠٠٨٥
هكسديكان	٠,٠٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠
.NBP 329	٠,٠٠٠٦	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٦
.NBP 337	٠,٠٢٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٢	٠,٠١٩٦
.NBP 351	٠,٠٢٠٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠١	٠,٠١٩٩

.NBP 365	٠,٠٣٠٧	٠,٠٠٠	٠,٠٠١	٠,٠٣٠٣
.NBP 378	٠,٠٤٩٩	٠,٠٠٠	٠,٠٠٢	٠,٠٤٩٤
.NBP 392	٠,٠٤٥٥	٠,٠٠٠	٠,٠٠١	٠,٠٤٦١
.NBP 406	٠,٠٤٨٣	٠,٠٠٠	٠,٠٠١	٠,٠٤٧٩
.NBP 419	٠,٠٥١٦	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٥١٢
.NBP 440	٠,١٠٣٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٠٢٣
.NBP 468	٠,١٢٨٥	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٢٧٥
.NBP 496	٠,١٣٣٨	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٣٢٨
.NBP 523	٠,١٣٣٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٣٢٠
.NBP 551	٠,١٣٣٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,١٣٢٠
.NBP 575	٠,٠٦٦٥	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٦٦٠
.NBP 603	٠,٠٣٤٢	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٣٤٠
أجزاء وزن السائل	١,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠	٠,٠٠٠
إجمالي وزن الجزيء	٥١٦,٦٠٤	٣١,٩٩٩	٣٢,٠٢٥	٤٥٧,٨٣١

تم وصف طريقة ونظام الاختراع الحالي أعلاه وفي الرسومات الملحقة؛ ومع ذلك، سوف تتضح التعديلات لأولئك ذوي المهارة العادية في المجال ويتم تحديد مجال حماية الاختراع بواسطة عناصر الحماية التالية.

عناصر الحماية

١. عملية مؤكسدة لإزالة الكبريت oxidative desulfurization تتضمن:

أ- خلط خام تغذية هيدروكربون hydrocarbon feedstock يتضمن مركبات كبريت عضوي organosulfur وكمية زائدة من مادة أكسدة غازية gaseous oxidant في منطقة خلط في ظل ظروف محددة مسبقاً من درجة الحرارة والضغط لإذابة جزء من مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant في خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock لإنتاج خليط من مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant الغير مذابة وكمية من خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية في المرحلة السائلة liquid phase؛

ب- تمرير الخليط من الخطوة (أ) إلى منطقة الكسح flashing zone؛

ج- في منطقة الكسح flashing zone ، يتم كسح flashing مركبات الهيدروكربون الخفيفة ومادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant غير المذابة من خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية في المرحلة السائلة liquid phase ؛ و

د- من منطقة الكسح flashing zone ، يتم تمرير خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية في المرحلة السائلة liquid phase إلى منطقة تفاعل الأكسدة وحفظ خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازي في ظل ظروف فعّالة لأكسدة مركبات الكبريت العضوي organosulfur .

٢. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم إنتاج خليط من الهيدروكربونات hydrocarbons ومركبات الكبريت العضوي المؤكسدة oxidized organosulfur ، تتضمن أيضاً:

هـ. فصل مركبات كبريت عضوي organosulfur مؤكسدة oxidized عن خليط الهيدروكربونات hydrocarbons ومركبات الكبريت العضوي المؤكسدة oxidized organosulfur ؛ و

و. استخراج منتج هيدروكربون hydrocarbon بتركيز منخفض من مركبات كبريت عضوي organosulfur.

٣. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢، تتضمن أيضاً :

ز. تدوير جزء من منتج الهيدروكربون hydrocarbon من الخطوة (و) إلى الخطوة (أ) كمادة مخففة diluent.

٤. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث بها يتم تدوير مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant غير المذابة إلى منطقة الخلط.

٥. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (د) عند ضغط بين ٠,١ ميجا باسكال و ١٠ ميجا باسكال.

٦. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (د) عند ضغط بين ٠,١ ميجا باسكال و٥ ميجا باسكال.

٧. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (د) عند ضغط بين ٠,١ ميجا باسكال و ٣ ميجا باسكال.

٨. عملية وفقاً لعنصر الحماية ١ تتضمن:

أ-خلط خام تغذية هيدروكربون hydrocarbon feedstock يتضمن مركبات كبريت عضوي organosulfur ، مادة منتجة للبيروكسيد peroxide، وكمية زائدة من مادة أكسدة غازية gaseous oxidant في منطقة خلط في ظل ظروف محددة مسبقاً من درجة الحرارة والضغط لإذابة جزء من مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant في خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock لإنتاج خليط من مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant الغير مذابة وكمية من خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية في المرحلة السائلة liquid phase ؛

ب- تمرير الخليط من الخطوة (أ) إلى منطقة الكسح flashing zone ؛

ج- في منطقة الكسح flashing zone ، يتم كسح مركبات الهيدروكربون الخفيفة ومادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant غير المذابة من خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية gaseous oxidant في المرحلة السائلة liquid phase المحتوي على مادة إنتاج البيروكسيد peroxide ؛

د- من منطقة الكسح flashing zone ، يتم تمرير خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية gaseous oxidant في المرحلة السائلة liquid phase المحتوي على مادة إنتاج البيروكسيد peroxide إلى منطقة تفاعل الأكسدة oxidation reaction zone وحفظ خام تغذية الهيدروكربون hydrocarbon feedstock الغني بالمادة المؤكسدة الغازية gaseous oxidant في منطقة تفاعل الأكسدة oxidation reaction zone في ظل ظروف فعّالة لتشكيل بيروكسيد مؤكسِد peroxide oxidant ؛ و

هـ- حفظ البيروكسيد المؤكسِد peroxide oxidant الذي تكون في الخطوة (د) مع بقايا التغذية الأصلية واختيارياً تغذية إضافية في ظل ظروف لأكسدة oxidize مركبات الكبريت العضوي organosulfur .

٩. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث يتم إنتاج خليط من الهيدروكربونات hydrocarbons ومركبات الكبريت العضوي المؤكسدة oxidized organosulfur ، تتضمن أيضاً

و- فصل مركبات كبريت عضوي organosulfur مؤكسدة عن خليط الهيدروكربونات hydrocarbons ومركبات الكبريت العضوي المؤكسدة oxidized organosulfur ؛ و

ز- استخراج منتج هيدروكربون hydrocarbon بتركيز منخفض من مركبات كبريت عضوي organosulfur.

١٠. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٩، تتضمن أيضاً :

ح. تدوير جزء من منتج الهيدروكربون من الخطوة (ز) إلى الخطوة (أ) كمادة مخففة diluent.

١١. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث بها يتم تدوير مادة الأكسدة الغازية gaseous oxidant غير المذابة إلى منطقة الخلط.

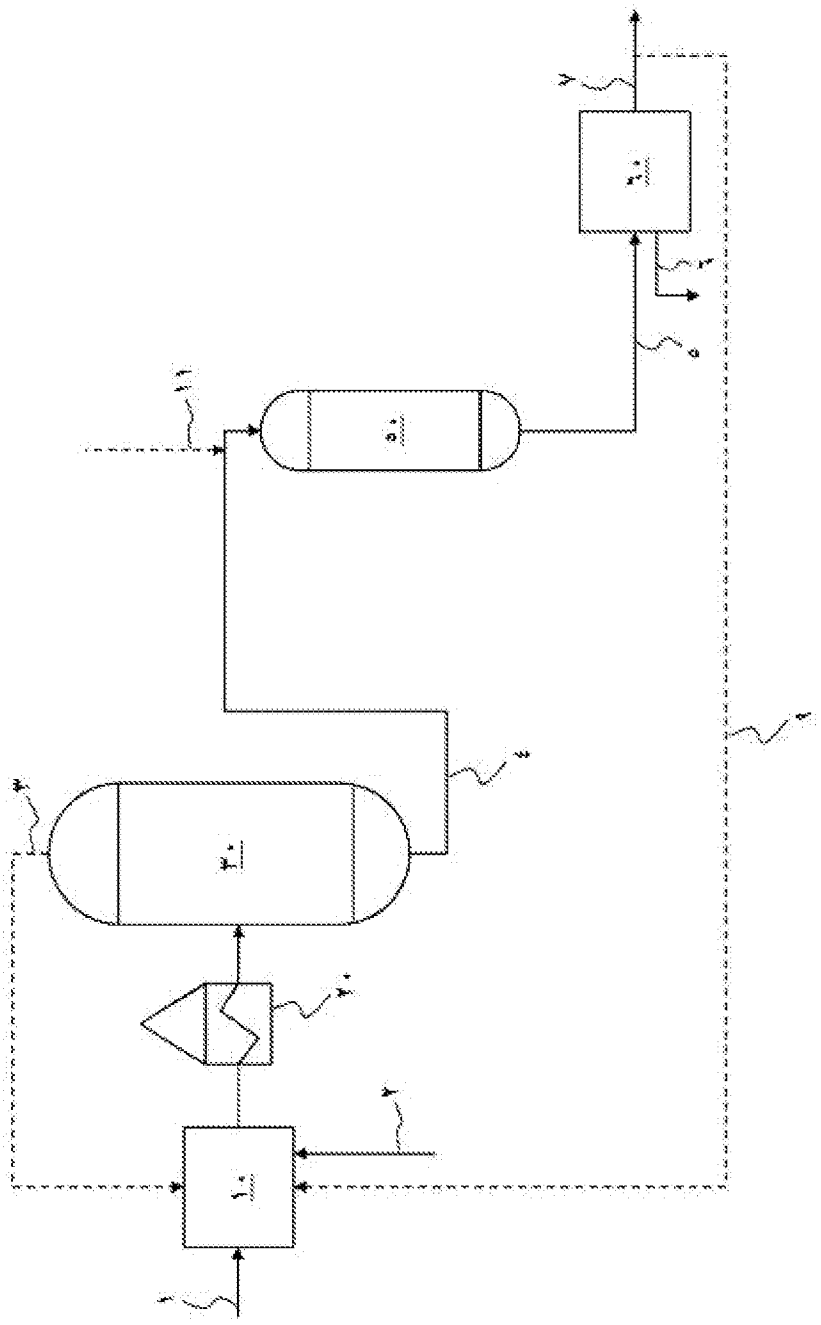
١٢. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (هـ) عند ضغط بين ٠,١ ميجا باسكال و ١٠ ميجا باسكال.

١٣. العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (هـ) عند ضغط بين ٠,١ ميجا باسكال و ٥ ميجا باسكال.

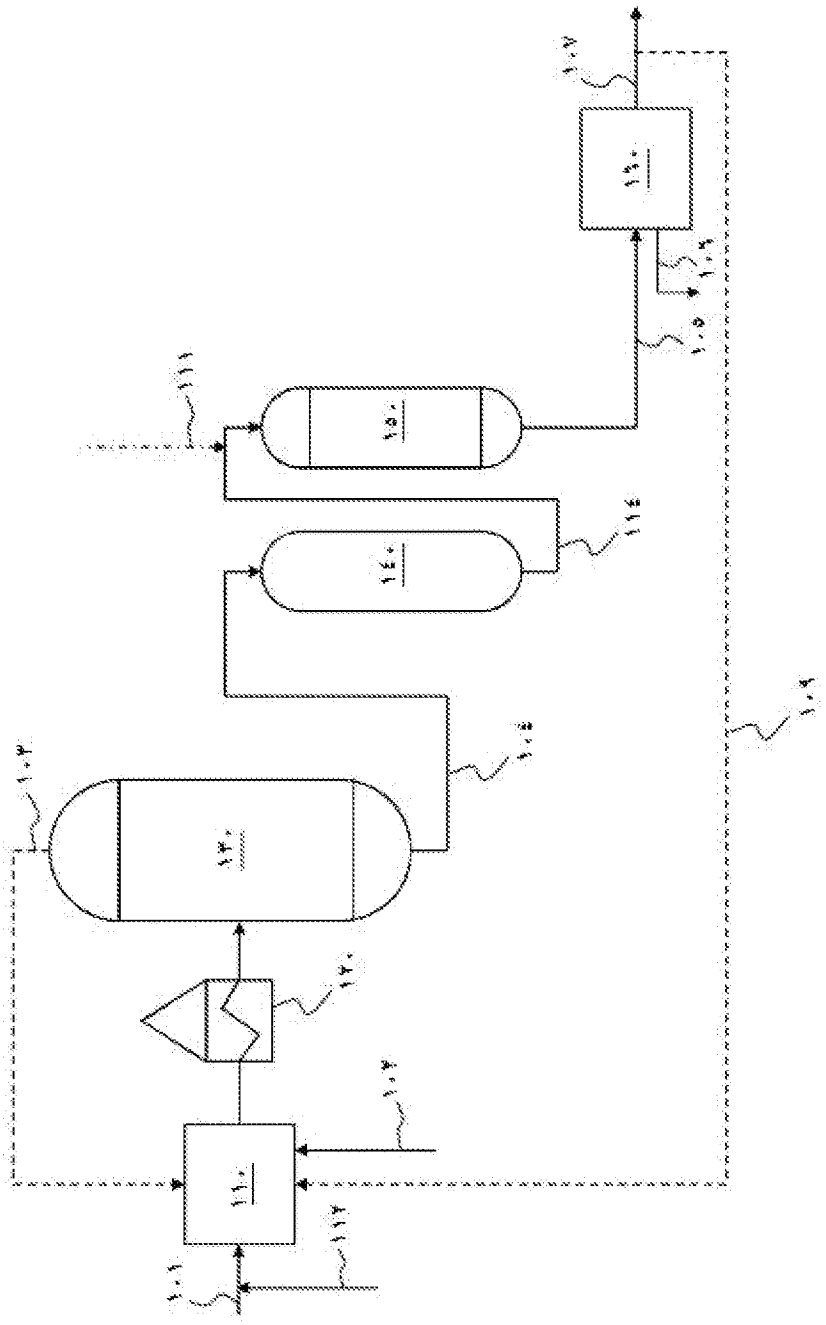
١٤.العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨، حيث يتم تنفيذ الخطوات من الخطوة (أ) إلى الخطوة (هـ) عند ضغط بين بين ٠,١ ميجا باسكال و ٣ ميجا باسكال.

١٥. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ أو ٨، حيث تتم الخطوة (د) في وجود محفز غير متجانس heterogeneous catalyst وتعمل منطقة تفاعل الأكسدة oxidation reaction zone في المرحلة الصلبة-السائلة solid-liquid phase إلى حد كبير.

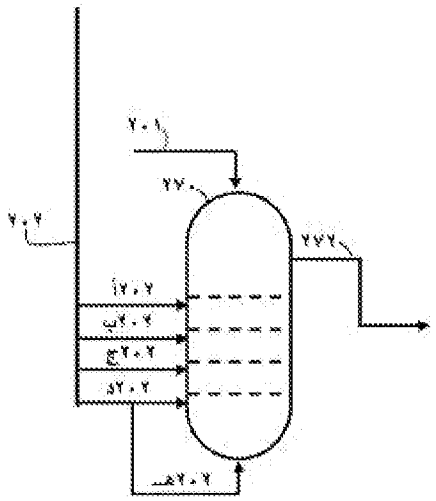
١٦. العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ أو ٨، حيث تتم الخطوة (د) في وجود محفز غير متجانس heterogeneous catalyst وتعمل منطقة تفاعل الأكسدة oxidation reaction zone في المرحلة السائلة liquid phase إلى حد كبير.



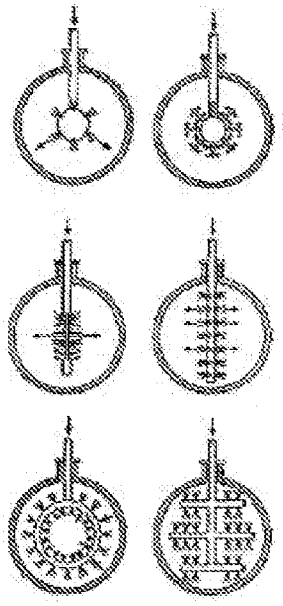
شكل ١


١٠٧
١٣٠
١٠٩
١٠٥
١١١
١٥٠
١١٤
١٤٠
١٠٩
١٠٣
١٣٠
١٠٨
١٢٠
١٠٢
١١٠
١١٢
١٠١

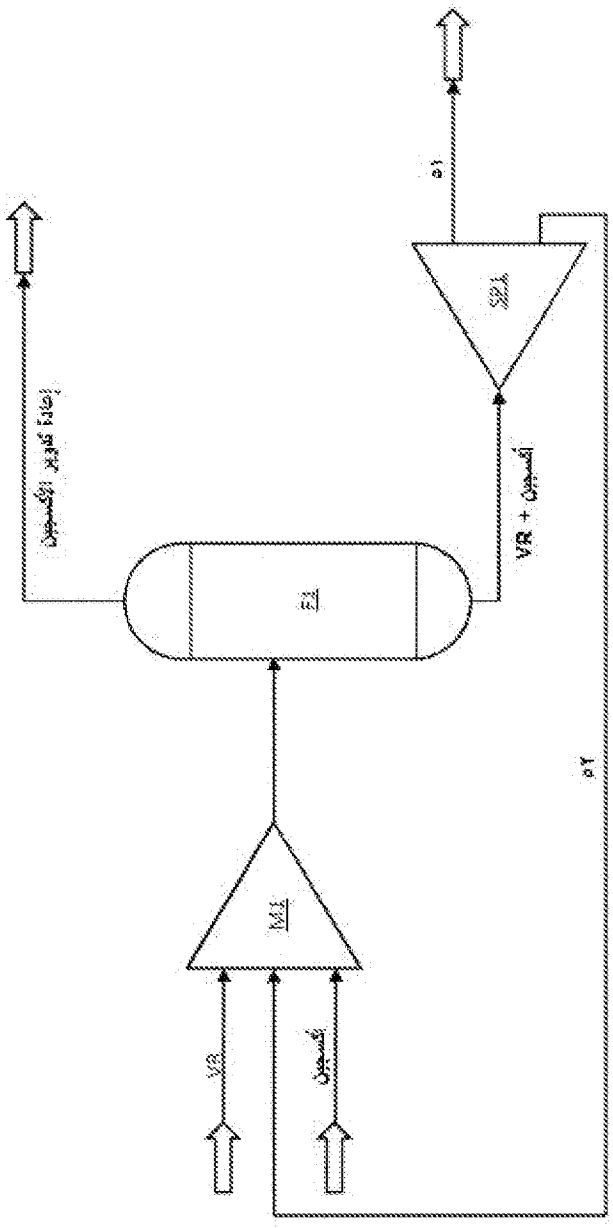
شكل ٢



شكل ٣أ



شكل ٣ب



شكل ٤

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