المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ والمعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 وتاريخ 1439/10/19هـ، ولائحته التنفيذية.
يقرر منح:

شركه الزيت العربية السعودية
SAUDI ARABIAN OIL COMPANY

براءة اختراع رقم: SA 7353

بتـــاريخ: 1442/04/25 هـ
الموافق: 2020/12/10 م

عن الاختراع المسمى:

عملية متكاملة لإزالة الكبريت من هيدروكربون باستخدام أكسدة مركبات ثنائي كبريتيد وتحويل ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت عنصري

Integrated Hydrocarbon Desulfurization with Oxidation of Disulfides and Conversion of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur

وفق ما هو موضح في وصف الاختراع المرفق، ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق النظامية في المملكة العربية السعودية خلال فترة سريان الحماية.

الرئيس التنفيذي

د. عبدالعزيز بن محمد السويلم

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

[19] **الهيئة السعودية للملكية الفكرية**
[11] **رقم البراءة:** SA 7353 B

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1442/04/25 هـ
الموافق: 2020/12/10 م

[21] رقم الطلب: 517381348
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1438/07/20 هـ
الموافق: 2017/04/17 م
[30] بيانات الأسبقية:
2014/11/24 US 14/552.222 م
[72] اسم المخترع: عمر ريفا كوسوجلو
[73] مالك البراءة: شركه الزيت العربية السعودية
عنوانه: 1 ايسترين افنيو الظهران، 31311، المملكة العربية السعودية
جنسيته: سعودية
[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

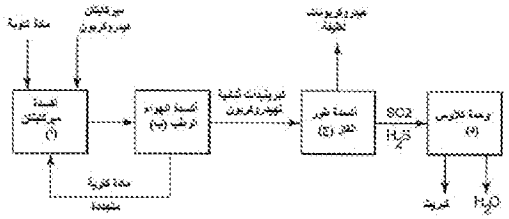
[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2015/058547
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2015/11/02 م
[87] رقم النشر الدولي: WO/2016/085619 A1
تاريخ النشر الدولي: 2016/06/02 م
[51] التصنيف الدولي(IPC®):
C10G 027/006, C10G 019/002
C01B 017/004, B01D 053/050
[56] المراجع:
US 2014208998, US 5508013
US 2006057056
الفاحص: عبدالرحمن بن محمد الفيفي

[54] اسم الاختراع: عملية متكاملة لإزالة الكبريت من هيدروكربون باستخدام أكسدة مركبات ثنائي كبريتيد وتحويل ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت عنصري

Integrated Hydrocarbon Desulfurization with Oxidation of Disulfides and Conversion of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur

[57] الملخص: يتعلق الأختراع الحالي بعملية لإنتاج تيار منتج هيدروكربون خالي من الكبريت sulfur-free hydrocarbon من منتج ثنائي كبريتيد هيدروكربون سائل liquid hydrocarbon disulfide، على سبيل المثال، من عملية Merox، وتتضمن تعريض ثنائي كبريتيد الهيدروكربون إلى خطوة أكسدة حفزية لإنتاج ثاني أكسيد الكبريت Sulfur Dioxide الذي ينفصل عن الهيدروكربونات مزالة الكبريت المتبقية التي تشكل تيار منتج هيدروكربون نظيف خالي من الكبريت؛ ويتم إدخال ثاني أكسيد الكبريت Sulfur Dioxide إلى وحدة معالجة كلاوس Claus مع الكمية متكافئة العناصر المطلوبة من غاز كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide لإنتاج كبريت عنصري elemental sulfur. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (27)، عدد الأشكال (3)



عملية متكاملة لإزالة الكبريت من هيدروكربون باستخدام أكسدة مركبات ثنائي كبريتيد وتحويل ثاني أكسيد الكبريت إلى كبريت عنصري

Integrated Hydrocarbon Desulfurization with Oxidation of Disulfides and Conversion of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع بعملية متكاملة لمعالجة ثنائي كبريتيدات هيدروكربون hydrocarbon disulfides لإنتاج أنواع وقود هيدروكربون نظيفة وكبريت عنصري elemental sulfur.

إن المركبتانات Mercaptans غير مرغوب فيها بسبب الرائحة غير المفضلة لها وقابلية تآكلها وأيضًا بسبب أنها تتسبب في تحلل ثبات أنواع وقود المنتج النهائي. لا يكون لثنائي الكبريتيدات السائلة المنتجة بواسطة تحويل مركبتانات ، تلك الصفات غير المفضلة ويمكن الاحتفاظ بها في أنواع الوقود المعالَجة بـــ Merox أو إزالتها واستخدامها في موضع آخر في معمل تكرير البترول. تكون عملية Merox أكثر اقتصادية بصورة عامة من عملية إزالة كبريت بالهيدروجين hydrodesulfurization الحفزية وتحقق نفس النتيجة بصورة كبيرة. تتضمن السلبيات الاقتصادية والعملية المرتبطة بعمليات إزالة الكبريت بالهيدروجين، الحاجة الى منشآت مخصصة إضافية يجب نقل مركبات ثنائي كبريتيد إليها، واستخدام محفزات مكلفة وحساسة ومعالجة والتخلص من المنتجات الثانوية المتواجدة في الكبريت. عادة ما يشار إلى العمليات في معامل تكرير النفط ووحدات معالجة الغاز التي تقوم بإزالة مركبتانات و/ أو كبريتيد الهيدروجين H2S hydrogen sulfide بصورة شائعة بعمليات التحلية لأنها تؤدي إلى منتجات لا تحتوي بعد ذلك على الروائح الحامضة أو الكريهة لمركبتانات وكبريتيد الهيدروجين. يمكن أن تظل ثنائي كبريتيدات هيدروكربون السائلة liquid hydrocarbon disulfides في المنتجات النهائية المحلاة؛ أو يمكن استخدامها كجزء من معمل تكرير البترول أو وقود وحدة معالجة الغاز الطبيعية؛ أو يمكن تعريضها إلى مزيد من المعالجة التالية.

هناك عملية أكسدة مركبتان حفزية مسجلة واحدة مستخدمة بصورة كبيرة في معامل تكرير البترول ووحدات معالجة الغاز لإزالة مركبتانات المحتواة في المنتجات النهائية مثل غاز بترولي مسال

LPG Liquefied Petroleum Gas ، بروبان propane ، بيوتانات butanes ، ونفثات خفيفة light naphthas ، وكيروسين kerosene ووقود محركات نفاثة jet fuel بواسطة تحويلها إلى ثنائي كبريتيد لهيدروكربون سائلة hydrocarbon disulfides وهي معروفة باسم عملية Merox. وهي عملية متكاملة تشتمل على خطوة استخلاص مركبتان حيث تتفاعل ميركابتانات mercaptans مع محلول كاوي مائي في وجود محفز، لتكوين صوديوم ألكيل ثيولات sodium alkylthiolate التي تتم أكسدتها بعد ذلك في خطوة أكسدة في الهواء الرطب لإنتاج ثنائي كبريتيد ومحلول كاوي مجدد يعاد تدويره مرة أخرى إلى خطوة الاستخلاص. تتطلب عملية Merox بيئة قلوية، والتي في بعض نسخ العملية، يتم الإمداد بها عن طريق محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH sodium hydroxide، وهو قاعدة قوية، يشار إليها بصورة شائعة بأنها كاوية. في نسخ أخرى نم العملية، يتم التزويد بالقلوية بواسطة الأمونيا ammonia ، وهي قاعدة أضعف نسبيًا من هيدروكسيد الصوديوم ويجب التعامل معها بحذر بسبب خواصها المهيجة irritant والسامة toxicity.

تكون مخططات التفاعل عن طريق خطوات لعملية Merox بدءًا من معالجة مركبتان كما يلي:

$$(1)\ 2RSH + 2\ NaOH \rightarrow 2NaSR + 2\ H2O$$

في التفاعل السابق، RSH هو مركبتان وR هي مجموعة عضوية مثل ميثيل methyl ، إيثيل ethyl ، بروبيل propyl ، أو مجموعة هيدروكربون أخرى. على سبيل المثال، يكون لإيثيل مركبتان إيثان ثيول ethyl mercaptan ethanethiol الصيغة C2H5SH.

يكون المحفز المستخدم في بعض نسخ عملية Merox هو سائل قابل للذوبان في الماء وفي نسخ أخرى، يتم تشريب المحفز على حبيبات الفحم.

يشار إلى الخطوة الثانية بالتجديد وهي تشمل تسخين وأكسدة المحلول الكاوي الخارج من وحدة الاستخلاص. تؤدي الأكسدة إلى تحويل المركبتانات المستخلَصة إلى ثنائي كبريتيد عضوية RSSR organic disulfides. تكون ثنائي الكبريتيدات تلك هي سوائل غير قابلة للذوبان في الماء يتم فصلها ويتم تصفيقها من المحلول الكاوي المائي. يكون مخطط تفاعل التجديد كما يلي:

$$(2)\ 4NaSR + O2 + 2H2O \rightarrow 2RSSR + 4NaOH$$

على أساس واسع عالميا، توجد وحدات أكسدة المركبتان Merox بصورة شائعة في معامل التكرير ويتم مزج ثنائي الكبريتيد الناتج مع زيت الوقود ويتم حرقها نمطيًا كوقود لإنتاج تيار أو التزويد باستخدامات أخرى. يمكن أن يثير هذا الاستخدام مشكلات بيئية حيث يتم انبعاث غازات الاحتراق مع مكونات تحتوي على كبريت في معمل التكرير. في بعض الحالات، تتم إضافة ثنائي الكبريتيدات إلى وقود سيارات، أو يتم الاحتفاظ كجزء من مزيج الوقود؛ مع ذلك مع مواصفات كبريت وقود صارمة بصورة متزايدة، من المتوقع أنه يتم استبعاد هذا الاستخدام بالكامل.

إن عملية كلاوس Claus هي عملية تجارية تستخدم على نطاق واسع لاسترجاع الكبريت العنصري elemental sulfur من كبريتيد هيدروجين غازي موجود في معامل تكرير الزيت، ووحدات معالجة الغاز الطبيعي وغيرها من المنشآت الصناعية. تتضمن عملية كلاوس خطوة حرارية وحفزية. في الخطوة الحرارية المتحكم فيها، تتم أكسدة ثلث كبريتيد هيدروجين إلى ثنائي الكبريتيد في فرن يعمل عند درجة حرارة حوالي 1000°م. يضمن ذلك تفاعل متكافئ العناصر للخطوة الحفزية التالية حيث يمر فيها خليط 2: 1 من كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide و ثاني أكسيد كبريت SO2 sulfur dioxide خلال طبقة ثابتة من المحفزات التي أساسها الألومينا أو التيتانيا المنشطة، التي يتم حفظها عند درجة حرارة في المدى من 200°م – 350°م لإنتاج كبريت عنصري والماء.

(3) $2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O$

تتمثل المشكلة التي يتعامل معها الاختراع الحالي في الحاجة إلى طريقة اقتصادية وفعالة لاسترجاع وقود هيدروكربون نظيف وخالي من الكبريت، من ثنائي كبريتيد سائل، وبخاصة ثنائي الكبريتيدات لهيدروكربون المنتج في العملية الكاوية لتيارات منتج هيدروكربون تحتوي على مركبتان، وبخاصة عملية Merox.

تتعلق البراءة الأمريكية رقم 2014/208998 بعملية لمعالجة تيار من تدفقات كبريتية قابلة للاحتراق، حيث تشتمل العملية على الخطوات المتعاقبة التالية: إدخال في غرفة احتراق التيار المذكور وغاز مؤكسد بشكل مفرط، إجراء حرق تام للتيار المذكور باستخدام الكثير من الغاز المؤكسد، وسحب التدفق الغازي الخارج من غرفة الاحتراق، إدخال في غرفة ما بعد الاحتراق

التدفق الغازي الخارج المذكور كخليط مع غاز حمضـــي، ويكون الغاز الحمضـــي المذكور بكمية كافية لكافة المركبات المؤكســدة التي ســيتم اســتهلاكها في التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين بالغاز الحمضـــي، وإزالة التيار المعالج، ويبلغ زمن بقاء كافة التيارات الغازية داخل غرفة ما بعد الاحتراق المذكورة أكثر من ٠,٥ ثواني على الأقل.

وتتعلق البراءة الأمريكية رقم 5508013 بعملية لإنتاج الكبريت من غاز حمضـي واحد على الأقل يحتوي على كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide وتدفق وقود غازي أو سائل. كما تتعلق هذه الوثيقة أيضًا بمفاعل حراري يمكن استخدامه في تنفيذ العملية المذكورة.

وتتعلق البراءة الأمريكيــة رقم 2006/057056 بعمليــة لهــدرجــة مركبــات ثــاني كبريتيــد DSO hydrogenation of disulfides نـاتج عن تحول مركبتـان الموجود في غـاز بترولي مســال LPG Liquefied Petroleum Gas، إلى كبريتيد الهيدروجين وهيدروكربونات وتحويلها إلى وحدات Claus. وتنطبق العملية على كل من وحدات تسـييل الغاز الطبيعي natural gas ووحدات معالجة الغاز الطبيعي أو غاز المصافي أيضًا بنفس النتائج.

الوصف العام للاختراع

يمكن استيفاء المتطلبات السابقة وغيرها من المزايا بواسطة عملية الاختراع الحالي التي تتكامل فيها خطوة أكسدة حفزية catalytic oxidation لمعالجة منتج ثنائي كبريتيد لهيدروكربون سائل لعملية Merox لإنتاج ثنائي الكبريتيد disulfides المنفصل من هيدروكربونات منزوعة الكبريت المتبقية التي تشـــكل تيـار منتج هيـدروكربون النظيف الخـالي من الكبريـت. يتم إدخـال ثنـائي الكبريتيـد disulfides إلى وحدة معالجة كلاوس مع الكمية متكافئة العناصـــر المطلوبة من غاز كبريتيد الهيدروجين H2S hydrogen sulfide لإنتاج كبريت عنصري.

لإجراء خطوة الأكســدة الحفزية، تم تحديد أن المحفزات التي تم الكشــف عنها في برائتي الاختراع الأمريكيتين 0026072/2013 و0028822/2013، المملوكتين بصـــورة مشـــتركة مع الطلب الحالي لنفس الكيان، مفيدتين بصـــورة خاصـــة عند إجراء الأكســـدة الغازية لثنائي كبريتيدات الهيدروكربون في عملية الاختراع الحالي. تكون تركيبات المحفز المفيدة في إزالة كبريت الأكسـيدية من هيدروكربونات غازية تحتوي على الكبريت هي تلك التي تشـتمل على كميات ونطاقات خاصـة

من أكسيد النحاس copper oxide ، وأكسيد الزنك zinc oxide ، وأكسيد الألومنيوم aluminum oxide وعلى نحو اختياري، السيريوم cerium. تم تضمين إفصاحات البرائتين الأمريكيتين 0026072/2013 و 0028822/2013، هنا كمرجع.

من المزايا الخاصة لتحويل ثاني أكسيد الكبريت المنتج في خطوة الأكسدة هي الاستبعاد الكامل أو الجزئي لخطوة تحويل كبريتيد هيدروجين حراري في عملية كلاوس التقليدية.

شرح مختصر للرسومات

سوف يتم الآن وصف الاختراع بمزيد من التفصيل بالإشارة إلى الأشكال المرفقة وفيها:

الشكل 1 عبارة عن توضيح تخطيطي مبسط للعملية؛

الشكل 2 عبارة عن مخطط مقارن لنسبة التحويل المئوية لثنائي ميثيل ثنائي كبريتيد DMDS dimethyldisulfide لنظامي محفز مختلفين مع نسبة اوكسجين / كبريت sulfur تساوي 12؛ و

الشكل 3 عبارة عن مخطط مقارن لنسبة التحويل المئوية لثنائي ميثيل ثنائي كبريتيد dimethyldisulfide لنسب متغيرة من كبريت sulfur /اكسجين Oxygen لنظامي المحفز الموضحين في الشكل 2.

الوصف التفصيلي:

بالإشارة الآن إلى التوضيح التخطيطي للشكل 1، تشتمل العملية المتكاملة للاختراع لمعالجة منتجات ثنائي كبريتيد لهيدروكربون سائل، على سبيل المثال، المنتجات الثانوية لعملية Merox، على الخطوات التالية:

(أ) خطوة أكسدة مركبتان لإنتاج محلول كاوي مستهلك وهيدروكربونات خالية من مركبتان؛

(ب) خطوة أكسدة هواء رطب لتجديد المحلول الكاوي المستهلك وإنتاج ثنائي كبريتيد لهيدروكربون سائل كمنتج ثانوي؛

(ج) خطوة أكسدة لأكسدة ثنائي كبريتيد لهيدروكربون لإنتاج ثاني أكسيد كبريت sulfur dioxide SO2 وهيدروكربونات منفصلة لتوفير تيار منتج هيدروكربون سائل خالي من الكبريت؛ و

(د) خطوة نزع كبريت غازية حيث يتفاعل ثاني أكسيد كبريت مع كبريتيد الهيدروجين لإنتاج كبريت عنصري.

سوف يفهم صاحب المهارة في المجال أن الخطوتين (أ) و(ب) تناظرا عملية Merox التقليدية وتناظر الخطوة (د) عملية كلاوس التقليدية. يمكن أن يكون لتيار هيدروكربون مركبتان السائل محتوى كبريت من حوالي 10 إلى حوالي 60٪ بالوزن. تتسبب إضافة خطوة الأكسدة (ج) بين عمليتي Merox وكلاوس بفعالية في تحويل ثنائي كبريتيد لهيدروكربون إلى ثاني أكسيد الكبريت sulfur dioxide وغازات هيدروكربون خفيفة و/ أو سوائل يمكن استخدامها كوقود نظيف في معمل التكرير. يتم إرسال ثاني أكسيد الكبريت المنتج إلى وحدة عملية كلاوس ويستبعد بالكامل أو جزئيًا الحاجة إلى خطوة تحويل كبريتيد الهيدروجين Hydrogen sulfide الحراري التقليدية، بسبب أنه لا تكون هناك حاجة إلى إنتاج ثاني أكسيد الكبريت من جزء من كبريتيد الهيدروجين كما هو الحال في عملية كلاوس التقليدية للتفاعل مع كبريتيد الهيدروجين المتبقي في إنتاج كبريت عنصري.

أكسدة ثنائي ميثيل ثنائي كبريتيد : تم القيام بدراسة مقارنة لنشاط أنظمة المحفز: MoO_3/Al_2O_3 و $CuCr_2O_4/12\%CeO_2$ في إزالة كبريت المؤكسدة لأوكتان يحتوي على 0.5٪ بالوزن من كبريت كثنائي ميثيل ثنائي كبريتيد DMDS dimethyldisulfide تحت نطاق ظروف تمثيلية. تم إجراء التفاعلات تحت ظروف تضمنت نفس GHSV = 10000 ساعة $^{-1}$ ودرجات حرارة في النطاق من 300 م$^{\circ}$ + أو – 30 درجة مئوية . كان تحميل المحفز 2 سم3، وتراوحت نسبة كبريت sulfur /اكسجين Oxygen من 12– 60، و WHSV ساعة $^{-1}$ كما هو موضح فيما يلي. تم تلخيص النتائج في الجدول 1 وتم توضيح البيانات في الشكلين 2 و3. كما هو موضح بالبيانات، تم تحقيق تحويل 100٪ بالوزن من ثنائي ميثيل ثنائي كبريتيد DMDS dimethyldisulfide على محفز $CuCr_2O_4/CeO_2/Al_2O_3$، بنسبة كبريت sulfur /اكسجين Oxygen O_2/S تبلغ 26 وظروف أخرى كما هو موضح.

الجدول 1

#	المحفزات	درجة حرارة، °م	O2/S	GHSV، ساعة -1	WHSV، ساعة -1	تحويل DMD %S بالوزن	DS في سائل، % بالوزن
1	MoO3/Al2O3	300	60	10000	16	51	
2	MoO3/Al2O3	330	12	10000	41	36	46
3	MoO3/Al2O3	300	28	10000	27	35	
4	MoO3/Al2O3	300	57	10000	15	51	
5	MoO3/Al2O3	270	14	10000	30	49	46
6	CuCr2O4/CeO2/Al2O3	291	26	10000	26	100	85
7	CuCr2O4/CeO2/Al2O3	315	13	10000	19	88	
8	CuCr2O4/CeO2/Al2O3	310	13	10000	30	70	70

من الوصف والأمثلة السابقين، من الواضح أن الاختراع الحالي يوفر طريقة اقتصادية وفعالة لاستخلاص، وقوود هيدروكربون نظيف وخالي من الكبريت من كبريتيدات ثنائية سائلة، وتتضمن بصورة خاصة كبريتيدات ثنائية لهيدروكربون السائل في المعالجة الكاوية لتيارات منتج هيدروكربون تحتوي على ميركابتان، يكون للعملية التي تم الكشف عنها إمكانية تطبيق منتشرة بصورة كبيرة

لعمليات كبيرة النطاق مثل معامل التكرير ووحدات معالجة الغاز، حيث يمكن معالجة كبريتيدات ثنائية لإزالة مكون الكبريت الخاص بها وتوفير وقود هيدروكربون حرق نظيف مقبول بيئيًا.

يمكن إجراء تعديلات وتغيرات على العملية واشتقاقها من الوصف السابق ويتحدد مجال الاختراع بواسطة عناصر الحماية التالية.

عناصر الحماية

1- عملية لمعالجة تيار تغذية feedstream هيدروكربون سائل liquid hydrocarbon لإزالة مركبتانات mercaptans الموجودة في التيار بواسطة:

أ. تلامس تيار تغذية هيدروكربون hydrocarbon feedstream المحتوي على مركبتان mercaptans مع محلول كاوي مائي aqueous caustic solution لأكسدة مركبتانات oxidize the mercaptans وإنتاج محلول كاوي caustic solution مستهلك وهيدروكربونات خالية free hydrocarbons من مركبتان mercaptans؛

ب. تعريض المواد الكاوية caustic المستهلكة والهيدروكربونات إلى خطوة أكسدة oxidizing في هواء رطب لتجديد المادة الكاوية caustic المستهلكة وإنتاج منتج ثنائي كبريتيد هيدروكربون سائل liquid hydrocarbon disulfide؛

ج. فصل المحلول الكاوي المائي aqueous caustic solution المتجدد عن كبريتيد ثنائي للهيدروكربون hydrocarbon disulfide وإعادة تدوير recycling المادة الكاوية caustic إلى الخطوة أ؛

ويشتمل التحسين على:

د. أكسدة oxidizing منتج ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide إلى ثاني أكسيد الكبريت sulfur dioxide وتيار منتج هيدروكربون خالي بصورة كبيرة من الكبريت sulfur؛

هـ. فصل separating واسترجاع تيار منتج الهيدروكربون؛

و. تفاعل ثاني أكسيد الكبريت sulfur dioxide مع كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide H2S في نسبة متكافئة العناصر محددة مسبقًا لإنتاج منتج كبريت عنصري والماء؛ و

ز. استرجاع الكبريت sulfur.

2- العملية وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث يتم اختيار المادة الكاوية من المجموعة المتكونة من المحاليل السائلة لهيدروكسيد الصوديوم sodium hydroxide ، الأمونيا ammonia ، هيدروكسيد البوتاسيوم potassium hydroxide ، وتوليفات منها.

3- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 1 التي تتضـــمن تعريض كبريتيد الهيدروجين hydrogen H2S sulfide إلى تفاعل أكسـدة oxidizing لتحويل جزء محدد مسـبقًا من كبريتيد الهيدروجين H2S hydrogen sulfide إلى ثاني أكسـيد الكبريت sulfur dioxide لتحقيق نسـبة متكافئة العناصر من 2H2S : SO2 لإتمام تفاعل منتج للكبريت:

$$2H2S + SO2 \rightarrow 3S + 2H2O \quad .$$

4- العملية وفقًا لعنصر الحماية 1 حيث تتم أكسدة oxidizing ثاني أكسيد كبريت الهيدروكربون hydrocarbon disulfide في وجود محفز.

5- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتم اختيار المحفز من المجموعة المتكونة من تركيبات حفزية تشـــتمل على أكســـيد النحاس copper oxide بكمية من 10 في المائة بالوزن إلى 50٪ بالوزن، أكســـيد الزنك zinc oxide بكمية من 5٪ بالوزن إلى أقل من 20٪ بالوزن، وأكســـيد الألومنيوم aluminum oxide بكمية من 20٪ بالوزن إلى 70٪ بالوزن حيث يكون للتركيبة الحفزية المذكورة طور أكســـيد غير متبلر لأشـــعة X X-ray amorphous oxide phase ، وصيغة CuxZn1-xAl2O4،

حيث x من صـفر إلى 1، وZnO متبلر مشـتت بصـورة كبيرة وCuO بمفرده وتشـتمل التركيبة المذكورة أيضًـا على CeO2 في صـورة جسـيمات في القطر من 5 نانو متر إلى 10 نانو متر، بكمية من 0.1٪ بالوزن إلى 10٪ بالوزن من التركيبة الحفزية المذكورة، وتوليفات منها.

6- العملية وفقًا لعنصر الحماية 5 حيث تشتمل تركيبة المحفز على 20٪ بالوزن إلى 45٪ بالوزن من CuO، ومن 10٪ بالوزن إلى أقل من 20٪ بالوزن ZnO، ومن 20٪ بالوزن إلى 70٪ بالوزن أكسيد الألمنيوم Al2O3 Aluminum oxide .

7- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 6، حيث تشـــتمل تركيبة المحفز على 30٪ بالوزن إلى 45٪ بالوزن CuO، من 12٪ بالوزن إلى أقل من 20٪ بالوزن ZnO، ومن 20٪ بالوزن إلى 40٪ بالوزن أكسيد الألمنيوم Al2O3 Aluminum oxide.

8- العملية وفقًا لعنصر الحماية 4 حيث يكون محفز الأكسدة oxidizing هو أكسيد النحاس والكروم Chromium copper oxide CuCr2O4 / أكسيد السيريوم Cerium Oxide CeO2 / أكسيد الألومنيوم Aluminum oxide Al2O3 .

9- العملية وفقًا لعنصر الحماية 1 حيث يكون لمنتج ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide السائل، محتوى كبريت sulfur في المدى من 10 إلى 60٪ بالوزن.

10- العملية وفقًا لعنصر الحماية 1 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing عند درجة حرارة في المدى من 200 ْم إلى 600 ْم.

11- العملية وفقًا لعنصر الحماية 4 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن نسبة مولارية لـ O2: C في المدى من 1: 100 إلى 1: 10، وبنسبة مولارية لـ O2: S في المدى من 1: 1 إلى 150: 1.

12- العملية وفقًا لعنصر الحماية 4 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية وزنية في الساعة WHSV weight hourly space velocity من 1 ساعة-1 إلى 100 ساعة-1.

13- العملية وفقًا لعنصر الحماية 4 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية للغاز gas hourly GHSV space velocity من 1000 ساعة-1 إلى 25000 ساعة-1.

14- العملية وفقًا لعنصر الحماية 4 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن ضغط تشغيل من 0.1 ميجا باسكال إلى 3 ميجا باسكال.

15- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide، محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن ضغط تشغيل من 0.1 إلى 0.5 ميجا باسكال ، وسرعة فراغية وزنية في الساعة WHSV weight hourly space velocity من 10 ساعة-1 إلى 30 ساعة-1، وسرعة فراغية في الساعة للغاز gas hourly space GHSV velocity من 5000 ساعة-1 إلى 10000 ساعة-1.

16- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 1 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing عند درجة حرارة في المدى من 250 ْم إلى 550 ْم.

17- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 1 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing عند درجة حرارة في المدى من 300 ْم إلى 500 ْم.

18- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن نسبة مولارية لـــ O2: C في المدى من 1: 50 إلى 1: 10، وبنسبة مولارية لـ O2: S في المدى من 1: 1 إلى 150: 1.

19- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن نسبة مولارية لـــ O2: C في المدى من 1: 20 إلى 1: 10، وبنسبة مولارية لـ O2: S في المدى من 1: 1 إلى 150: 1.

20- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن نسبة مولارية لـــ O2: C في المدى من 1: 100 إلى 1: 10، وبنسبة مولارية لـ O2: S في المدى من 10: 1 إلى 100: 1.

21- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن نسبة مولارية لـــ C :O2 في المدى من 1: 100 إلى 1: 10، وبنسبة مولارية لـ O2:S في المدى من 20: 1 إلى 50: 1.

22- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية وزنية في الساعة WHSV weight hourly space velocity من 5 ساعات-1 إلى 50 ساعة-1.

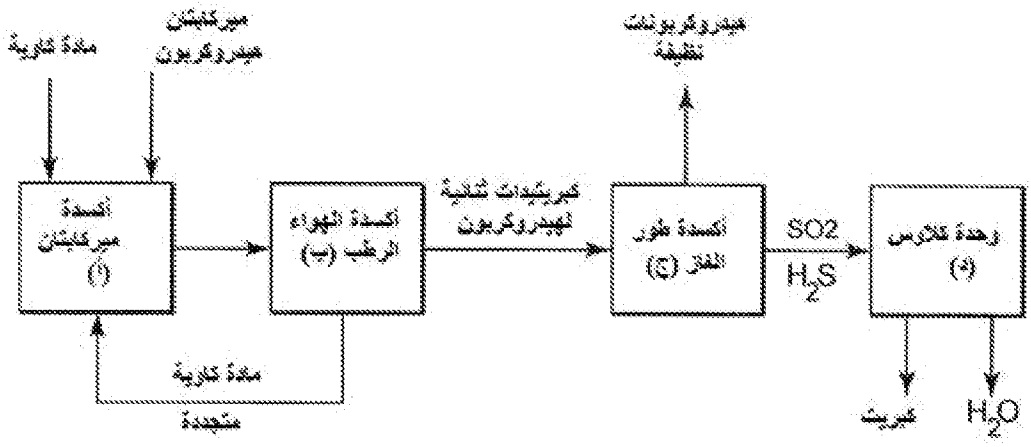
23- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية وزنية في الساعة WHSV weight hourly space velocity من 10 ساعات-1 إلى 30 ساعة-1.

24- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية في الساعة للغاز GHSV gas hourly space velocity من 5.000 ساعة-1 إلى 15.000 ساعة-1.

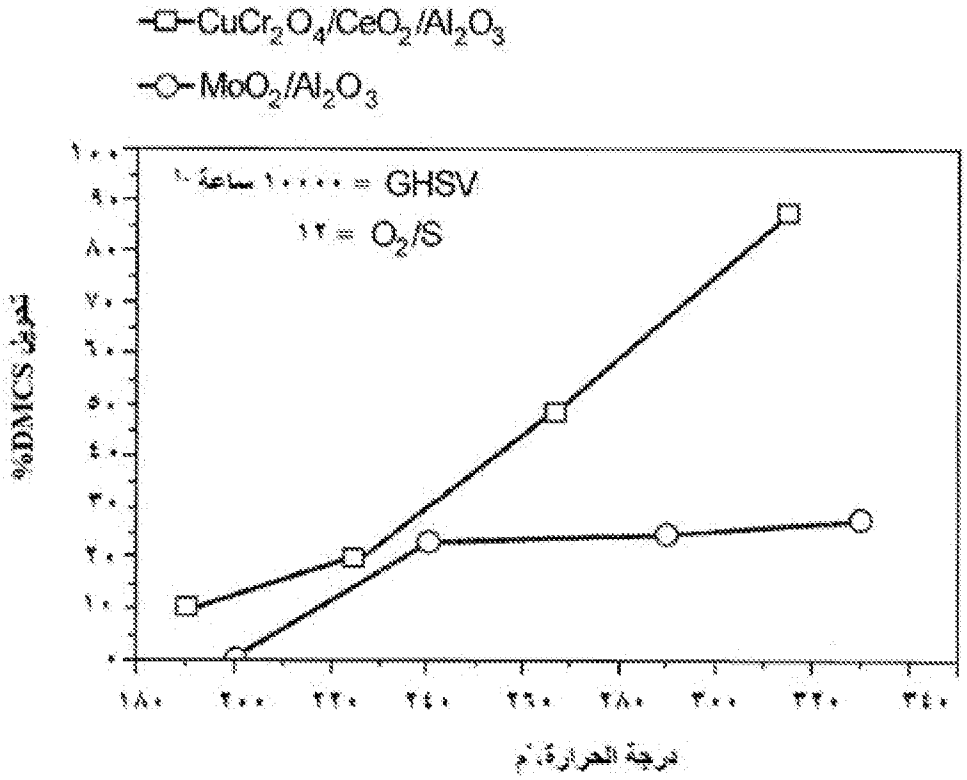
25- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن سرعة فراغية في الساعة للغاز GHSV gas hourly space velocity من 5.000 ساعة-1 إلى 10.000 ساعة-1.

26- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضمن ضغط تشغيل من 0.1 ميجا باسكال إلى 1 ميجا باسكال.

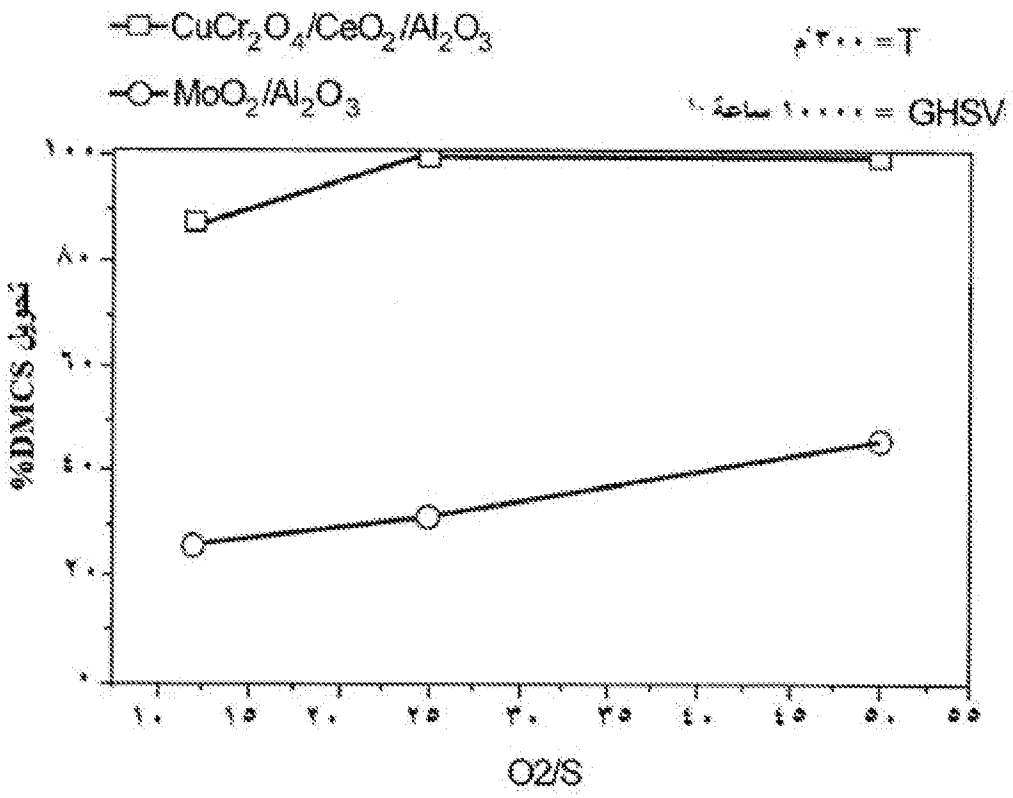
27- العملية وفقًا لعنصـــر الحماية 4 حيث يتلامس ثنائي كبريتيد الهيدروكربون hydrocarbon disulfide مع محفز الأكسدة oxidizing تحت ظروف تتضـمن ضـغط تشـغيل من 0.1 ميجا باسكال إلى 0.5 ميجا باسكال.


مذيبة كلورية
ميركابتان هيدروكربون
هيدروكربونات نظيفة
أكسدة ميركابتان (أ)
أكسدة الهواء الرطب (ب)
كبريتيدات ثنائية لهيدروكربون
أكسدة بخار الفلز (ج)
SO2
H_2S
وحدة كلاوس (د)
مذيبة كلورية متجددة
كبريت
H_2O

الشكل ١


$CuCr_2O_4/CeO_2/Al_2O_3$
MoO_2/Al_2O_3
GHSV = ١٠٠٠٠ ساعة^-١
O_2/S = ١٢
%DMCS تحويل
درجة الحرارة، م
١٨٠ ٢٠٠ ٢٢٠ ٢٤٠ ٢٦٠ ٢٨٠ ٣٠٠ ٣٢٠ ٣٤٠

الشكل ٢


$CuCr_2O_4/CeO_2/Al_2O_3$
MoO_2/Al_2O_3
T = ٣٠٠ م°
GHSV = ١٠٠٠٠ ساعة^-١
%DMCS تحويل
١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
٠
١٠ ١٥ ٢٠ ٢٥ ٣٠ ٣٥ ٤٠ ٤٥ ٥٠ ٥٥
O2/S

الشكل ٣

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشـرط تسـديد المقابل المالي السـنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سـقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية.

صادرة عن

الهيئة السعودية للملكية الفكرية

ص ب ٦٥٣١ ، الرياض ١٣٣٢١ ، المملكة العربية السعودية

SAIP@SAIP.GOV.SA