الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية و بموجب أحكام نظام براءات الإختراع و التصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة و الأصناف النباتية و النماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ و المعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 و تاريخ 1439/10/19هـ ، و لائحته التنفيذية.
يقرر منح :

شركه الزيت العربية السعودية
SAUDI ARABIAN OIL COMPANY

براءة اختراع رقم : SA 12511

بتاريخ : 1444/08/03 هـ
الموافق : 2023/02/23 م

عن الإختراع المسمى :

مذيب لكبريتيد الحديد
IRON SULFIDE DISSOLVER

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 12511 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1444/08/03 هـ
الموافق: 2023/02/23 م

[21] رقم الطلب: 520412552
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1441/12/09 هـ
الموافق: 2020/07/30 م
[30] بيانات الأسبقية:
15/885.207 US 2018/01/31 م
[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2019/015548
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2019/01/29 م
[87] رقم النشر الدولي: WO 2019/152355
تاريخ النشر الدولي: 2019/08/08 م
[51] التصنيف الدولي(IPC⁸):
C09K 8/528, C01G 037/000
[56] المراجع:
US 8039422, US 2007282131

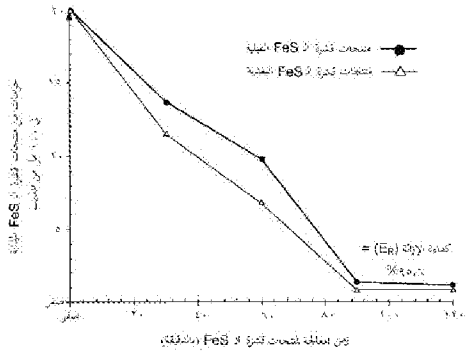
[72] اسم المخترع: هاري دانيل أودورو، محمد خالدي
[73] مالك البراءة: شركه الزيت العربية السعودية
عنـــوانـه: ص ب 3437 الرياض 11471، المملكة العربية السعودية
جنسيته: سعودية
[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار

[54] اسم الاختراع: مذيب لكبريتيد الحديد
IRON SULFIDE DISSOLVER

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بمذيب كبريتيد حديد مائي aqueous iron sulfide يتضـــمن الزنك zinc، والكروم chromium، وحمض ميثوكســـي بنزويـك methoxybenzoic acid، وحمض فورميـك formic acid، وحـمـض أســـيـتـيـك acetic acid، وحـمـض هيدروكلوريك hydrochloric acid. يتم صـــنع مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide من خلال تجميع هذه المكونات، ويذيب المركبات التي تتضـــمن كبريتيد الحديد iron sulfide عند التلامس. يتفاعل كبريتيد الهيـدروجين hydrogen sulfide المتطور مع حمض الميثوكســـي بنزويك methoxybenzoic acid لإنتاج ميثانثيول methanethiol مذاب بوصفه منتج وسيط، وهو الذي يتـــم أكسدته كذلك لإنتاج ثنائـــي كبريتيد ثنائي ميثيل dimethyl disulfide مذاب. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (20)، عدد الأشكال (1)



شكل ١

مذيب لكبريتيد الحديد

IRON SULFIDE DISSOLVER

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الكشف بمذيب كبريتيد حديد iron sulfide dissolver مناسب للتحكم في ترسيب كبريتيد الحديد iron sulfide وقشرته على نطاق واسع في حقول النفط oil والغاز gas.

إن تكوين وترسيب منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide يثبط أو يُعيق مسارات انتقال الهيدروكربونات hydrocarbon، مما يؤدي في النهاية إلى تقليل الإنتاج، ويسبِّب تآكلًا شديدًا وتلفًا في المعدات لكلٍ من المنشآت القبلية والبعدية. يشير "كبريتيد الحديد iron sulfide" و"كبريتيدات الحديد iron sulfides"، كما تم استخدامه هنا، إلى المركبات التي تشتمل على الحديد iron والكبريت sulfur بنسب مختلفة، مثل ماكيناويت mackinawite(FeS)، بيروتيت pyrrhotite (Fe(1-x)S)، جريجيت greigite (Fe3S4)، ماركازيت marcasite (FeS2 متعدد الشكل)، وبيريت pyrite (FeS2). غالبًا ما يتم تجاهل قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide في أنظمة البترول الحامضة بسبب صعوبة منع تكوينها من خلال التنوي، والتجمع، والتراكم على نطاق واسع لمعادن كبريتيد الحديد iron sulfide وفقًا للتحول الموضح في التفاعل (1).

$$Fe^{2}+ + H_2S(aq) \rightarrow FeS(aq) \rightarrow \text{Mackinawite (FeS)} \rightarrow \text{Pyrrhotite } (Fe_{1-x}S) \rightarrow$$

$$(1) \quad \text{Greigite } (Fe_3S_4) \rightarrow \text{Marcasite } (FeS_2 \text{ polymorph}) \rightarrow \text{Pyrite } (FeS_2)$$

تشتمل تقنيات إزالة القشور المستخدمة عادةً لاستعادة إنتاجية الخزان في حقول النفط oil والغاز gas على تقنيات كيميائية وميكانيكية. لكن، تقنيات التنظيف الميكانيكية مكلفة للغاية، وتستلزم عمليات شاقة، ولا تزيل بشكل كافي أغلبية منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide الثابتة (مثل Fe3S4 (greigite)، FeS2 (marcasite) وFeS2 (pyrite)) التي تكون في تلامس مباشر مع فوهات البئر wellheads وخطوط الأنابيب pipelines أسفل البئر downhole. علاوة على ذلك، يمكن أن تسبب بعض عمليات التنظيف البلي بالسحج لطلاءات معادن الإنتاج بدون استعادة الإنفاذية التي فُقدت في مناطق الإنتاج أسفل البئر.

عُرِفت طرق الإزالة الكيميائية للحمض المائي aqueous acid بتقليل بعض منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide (مثل FeS(mackinawite و Fe(1-x)S(pyrrhotite)) في صناعة البترول. لكن، توضح بيانات المختبر والمحطة التجريبية أنه عند التلامس مع منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide، تُطلِق هذه المذيبات الحمضية acidic solvents كبريتيد الهيدروجين hydrogen (H2S) sulfide ، وكبريتيدات الحديد iron sulfides الحرة العائمة، والأنواع المتوسطة للكبريت التي تخضع للأكسدة في الكبريتات والمكونات الأخرى التي يتم إذابتها بسهولة أقل بواسطة المحاليل الحمضية. كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) الذي تم إطلاقه خطير ويشكِّل تهديدًا على صحة العاملين بحقول النفط، وتؤدي كبريتيدات الحديد iron sulfides الحرة العائمة إلى قشرة إضافية، وتلف التكوين، ومشاكل تآكل في حقول النفط oil والغاز gas. بالإضافة إلى ذلك، يتم إذابة مواد الكبريت الوسيطة المؤكسدة بسهولة أقل بكثير بواسطة المحاليل الحمضية عن كبريتيدات الحديد iron sulfides.

يصف منشور Nasr-El-Din et al. (Int. Symp. Oilfiled Scale DOI: 10.2118/68315-MS1 (يناير 2001)) تكوين مقياس كبريتيد الحديد iron sulfide وإزالته والوقاية منه.

يصف منشور AUREGUI ET AL. (SPE Mid. East Oil Gas Show Conf. DOI: 10.2118/105607- MS (يناير 2007)) نهجًا لإزالة مقياس كبريتيد الحديد iron sulfide.

تصف براءة الاختراع الأمريكية رقم 8039422 مستحلب حمض في زيت به مثبط للتآكل حيث تم العثور على المرحلة الخارجية لمنع تآكل قاع البئر عند تحمض تكوينات الكربونات لتعزيز استخلاص الهيدروكربون hydrocarbon.

تصف براءة الاختراع الأمريكية رقم 0282131/2007 عملية لإنتاج ميثيل مركابتان methyl mercaptan من غاز تخليقي synthesis gas وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S). تشتمل العملية على تفاعل أول أكسيد الكربون carbon monoxide مع الهيدروجين hydrogen وكبريتيد الهيدروجين لإنتاج ميثيل مركابتان methyl mercaptan وثاني أكسيد الكربون carbon dioxide. يتم إجراء التفاعل في الطور الغازي gas phase على محفز صلب solid catalyst.

يصف الطلب الياباني رقم 2000-219673 عملية لإنتاج ميثيل مركابتان methyl mercaptan و/أو ثنائي ميثيل كبريتيد dimethyl sulfide.

الوصف العام للاختراع

في جانب عام أول، يشتمل مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide على الزنك zinc، الكروم chromium، حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، وحمض فورميك formic acid، وحمض أسيتيك acetic acid، وحمض هيدروكلوريك hydrochloric acid، حيث يشير الحمض إلى الحمض وقاعدته المترافقة.

في جانب عام ثاني، يشتمل صنع مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide لإذابة كبريتيد الحديد على تجميع الزنك zinc، والكروم chromium، وحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، وحمض الفورميك formic acid، وحمض الأسيتيك acetic acid، وحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid لإنتاج مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver.

في جانب عام ثالث، تشتمل إذابة كبريتيد الحديد iron sulfide على تلامس كبريتيد الحديد مع مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver الذي يشتمل على الزنك zinc، والكروم chromium، وحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، وحمض الفورميك formic acid، وحمض الأسيتيك acetic acid، وحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid لإذابة كبريتيد الحديد iron sulfide؛ وتفاعل كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) المتطور مع حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid لإنتاج الميثانثيول methanethiol؛ ودايمرة الميثانثيول dimerizing the methanethiol لإنتاج داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide في المحلول.

يمكن أن تشتمل تطبيقات الجوانب العامة الأولى والثانية والثالثة على واحدة أو أكثر من السمات التالية.

يمكن أن يشتمل حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid على حمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxy benzoic acid، حمض داي ميثوكسي بنزويك dimethoxy benzoic acid، أو كلاهما. أحد أمثلة حمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxy benzoic acid هو حمض 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزويك 3,4,5-trimethoxybenzoic acid. وأحد أمثلة حمض داي ميثوكسي بنزويك

dimethoxy benzoic acid هو حمض السرينجيك (حمض 3، 5-داي ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزويك) (3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid) syringic acid. يمكن أن يكون الزنك zinc في صورة معدن الزنك zinc metal. ويمكن أن يكون الكروم chromium في صورة ملح الكروم chromium.

تقع النسبة المولارية للزنك إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 1 إلى 3، في نطاق يتراوح من 1.5 إلى 2.5، أو حوالي 2. تقع النسبة المولارية لحمض الفورميك formic acid إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 3.5 إلى 5.5، أو في نطاق يتراوح من 4.5 إلى 5.5، أو في نطاق يتراوح من 5 إلى 5.5. وتقع النسبة المولارية لحمض الأسيتيك acetic acid إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 2.5 إلى 4.5، أو في نطاق يتراوح من 3.5 إلى 4.5، أو حوالي 4. تقع النسبة المولارية لحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 1 إلى 3، أو في نطاق يتراوح من 1.5إلى 2.5، أو في نطاق يتراوح من 2 إلى 2.5. وتقع النسبة المولارية لحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 1.1 إلى 2.5 أو في نطاق يتراوح من 1.5 إلى 2.

يمكن أن تشتمل تطبيقات الجانب العام الثالث على واحدة أو أكثر من السمات التالية.

يمكن إدخال مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver في حفرة البئر wellbore، ويمكن أن يحدث تلامس كبريتيد الحديد iron sulfide مع مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver أسفل البئر downhole. يمكن أن تشتمل إذابة كبريتيد الحديد iron sulfide أيضًا على إزالة داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide من المحلول.

يمكن استخدام مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver لمعالجة منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide غير المرغوبة التي تثبط أو تعيق مسارات انتقال الهيدروكربونات hydrocarbon وتقلل في النهاية الإنتاج في حقول النفط. يزيل المذيب أيضًا منتجات كبريتيد الهيدروجين (H2S) hydrogen sulfide أثناء عملية المعالجة، ويمكن استخدامه للتحكم في ترسيب كبريتيدات الحديد iron sulfides والمشكلات المتعلقة بالقشرة على نطاق واسع في حقول النفط oil والغاز gas. المذيب هو عامل اختزال قوي مناسب لإزالة كبريتيدات الحديد iron sulfides من كربونات رسوبية والخزانات

الحاملة للكبريت. المذيب مناسب لإزالة مادة كبريتيد الحديد iron sulfide أسفل البئر downhole وفي خط الأنابيب. مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver مستقر حراريًا أثناء عمليات تنظيف أسفل البئر downhole وخط الأنابيب، وهذا يعني أن مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver يحافظ على الفعالية في ظل ظروف درجة الحرارة والضغط أثناء المعالجة.

وفي الوصف التالي تُذكر تفاصيل التطبيق الواحد أو الأكثر للموضوع الفني الموضح في هذا الوصف الكامل. ستتضح سمات وجوانب ومزايا أخرى للموضوع الفني من الوصف والرسومات وعناصر الحماية.

شرح مختصر للرسومات

شكل 1 يوضح إذابة عينات كبريتيد الحديد iron sulfide القبلية والبعدية في مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver بمرور الوقت.

الوصف التفصيلي:

يتم تكوين مذيب الحديد المائي aqueous iron dissolver بإذابة ملح الكروم chromium (III) ومعدن الزنك zinc metal في محلول حمضي acidic solution للحصول على محلول الكروم الأخضر الداكن dark green chromium (III)، واختزال الكروم chromium (III) إلى الكروم chromium (II) كما هو موضح في التفاعل (2) في غياب الأكسجين oxygen لإنتاج محلول الكروم chromium الأزرق الفاتح (II).

$$2Cr3+ + Zn \rightarrow 2Cr2+ + Zn2+ \qquad (2)$$

هيكسا هيدرات كلوريد الكروم Chromium (III) chloride hexahydrate (III) ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) هو أحد الأمثلة لملح الكروم chromium المناسب. عادةً ما يكون معدن الزنك zinc metal معدن زنك محبب granulated zinc metal. تشتمل الأحجام الجسيمية المناسبة على ما يتراوح من 20 إلى 25 مش. يكون المحلول الحمضي بشكل نمطي خليطًا من حمض الفورميك formic acid (HCOOH)، وحمض الأسيتيك acetic acid (CH3COOH)، وحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid (HCl).

يمكن أن يشتمل مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver على حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid. في بعض النماذج، يتم دمج حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid مع محلول الكروم chromium (II). يمنح حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid الثبات ويساعد في إزالة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) المُنتَج أثناء عمليات الإذابة والإزالة أسفل البئر downhole وفي خط الأنابيب. تشتمل أحماض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acids المناسبة على حمض داي ميثوكسي بنزويك dimethoxy benzoic acid (مثل حمض 3، 5-داي ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزويك 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid أو حمض السرينجيك syringic acid) وحمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxy benzoic acid (مثل حمض 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزويك 3,4,5-trimethoxybenzoic acid أو حمض تراي ميثيل جاليك trimethylgallic acid). يمكن دمج المذيب مع حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid قبل إضافة حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid إلى محلول الكروم chromium (II). تشتمل المذيبات المناسبة على الإيثانول ethanol، البروبانول propanol، البيوتانول butanol، البنتانول pentanol، الهيكسانول hexanol، ومذيبات عضوية قطبية أخرى (مثل المذيبات التي تشتمل على واحدة أو أكثر من مجموعات OH-، أو NH2- أو CO2H-) مع قطبية تتجاوز تلك للإيثانول ethanol ، أو نقطة غليان تتجاوز تلك للإيثانول ethanol ، أو كلاهما. في أحد الأمثلة، يتم إضافة ما يتراوح من 2 مولار إلى 2.5 مولار من حمض الميثوكسي البنزويك methoxybenzoic acid في الإيثانول ethanol إلى محلول الكروم chromium (II).

يشتمل مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver على الزنك zinc، والكروم chromium، وحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid (مثل، حمض 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزويك 3,4,5-trimethoxybenzoic acid) وقاعدته المترافقة (3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزوات 3,4,5-trimethoxybenzoate)، وحمض الفورميك formic acid وقاعدته المترافقة (فورمات)، وحمض الأسيتيك acetic acid وقاعدته المترافقة (أسيتات)، وحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid وقاعدته المترافقة (كلوريد). يُفهم تركيز حمض في مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver، كما تم استخدامه هنا لأغراض التركيز، بأنه مجموع تركيز

الحمض وتركيز قاعدته المترافقة. تقع عادةً النسبة المولارية للزنك إلى الكروم chromium في نطاق يتراوح من 1 إلى 3 أو نطاق يتراوح من 1.5 إلى 2.5. في بعض الحالات، تبلغ النسبة المولارية للزنك إلى الكروم chromium حوالي 2. وتقع النسبة المولارية لحمض الفورميك formic acid إلى الكروم chromium عادةً في نطاق يتراوح من 3.5 إلى 5.5، أو نطاق يتراوح من 4.5 إلى 5.5، أو نطاق يتراوح من 5 إلى 5.5. وتقع النسبة المولارية لحمض الأسيتيك acetic acid إلى الكروم chromium عادةً في نطاق يتراوح من 2.5 إلى 4.5، أو نطاق يتراوح من 3.5 إلى 4.5، أو نطاق يتراوح من 5 إلى 5.5. تقع النسبة المولارية لحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid إلى الكروم chromium عادةً في نطاق يتراوح من 1 إلى 3، أو نطاق يتراوح من 1.5 إلى 2.5، أو نطاق يتراوح من 2 إلى 2.5. وتقع النسبة المولارية لحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid إلى الكروم chromium عادةً في نطاق يتراوح من 1.1 إلى 2.5 أو 1.5 إلى 2. في أحد الأمثلة، يكون لمذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver التركيبة التالية: ما يتراوح من 1.1 مولار إلى 1.5 مولار من الكروم chromium، ما يتراوح من 2.2 مولار إلى 3 مولار من الزنك zinc، 2.4 مولار من حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid، 5.9 مولار من حمض الفورميك formic acid، 4.4 مولار من حمض الأسيتيك acetic acid، و 2.0 مولار من حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid.

تشتمل إذابة كبريتيد الحديد iron sulfide، مثل منتجات قشور وتكوين كبريتيد الحديد، على ملامسة كبريتيد الحديد مع مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sulfide dissolver لأكسدة الحديد (II)، مما يؤدي إلى إنتاج الحديد (III) وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) على النحو الموضح في التفاعل (3).

$$FeS + Cr3+ + 2H+ \rightarrow Fe3+ + Cr2+ + H2S \quad (3)$$

تتم إذابة مركبات كبريتيد الحديد iron sulfide الأخرى بشكل مماثل. على وجه التحديد، يقلل مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver معظم أشكال قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide أو جميعها، والكبريتيدات المعدنية ذات الصلة بالتآكل، وتلف التكوين في حقول النفط oil والغاز gas. يمكن أن يزيل مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver أيضًا الكبريتيدات والأكاسيد المعدنية الأخرى التي تشمل الجالينا galena (PbS) ، ماجنتيت magnetite (Fe3O4)، هيماتيت hematite (Fe2O3)،

وقشرة أوكسي هيدروكسيد الحديد iron-oxyhydroxide (FeOOH) في خطوط الأنابيب pipelines والآبار الهيدروكربونية hydrocarbon wells التقليدية وغير التقليدية. تتراوح درجات حرارة المعالجة المناسبة بين 70 درجة سيليزية (°م) و110 °م، أو بين 70 °م و80 °م أو 100 °م و110 °م.

يتم إدخال مجموعة ميثيل على كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) المُنتَج أو المتطور أثناء إذابة كبريتيدات الحديد iron sulfides في التفاعل (3) بواسطة حمض الألكوكسي بنزويك alkoxybenozoic acid في مذيب الحديد المائي aqueous iron dissolver. عندما يكون حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid عبارة عن حمض 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxybenzoic acid-3,4,5، فإن إدخال مجموعة الميثيل لكبريتيد الهيدروجين (H2S) hydrogen sulfide يحدث في المحلول على النحو الموضح في التفاعل (4).

(4)

كما هو موضح في التفاعل (4)، يتفاعل كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) مع 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزوات trimethoxybenzoate-3,4,5 لإنتاج الميثانثيول methanethiol (CH3SH) وسيرينجات syringate ، ويتفاعل مع السيرينجات لإنتاج الميثانثيول methanethiol و5-هيدروكسي ڤانيلات 5-hydroxyvanillate ، ويتفاعل أيضًا مع 5-هيدروكسي ڤانيلات لإنتاج الميثانثيول methanethiol والجالات.

يمكن أن يخضع الميثانثيول methanethiol لدايمرة في طور المحلول في وجود أكسجين جوي atmospheric oxygen لتكوين داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide، كما هو موضح في التفاعل (5).

$$2CH3SH + 1/2O2 \rightarrow CH3S\text{-}SCH3 + H2O \qquad (5)$$

يكون داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide قابلًا للذوبان في محلول مائي. يمكن استخلاص الحديد المذاب، والكروم chromium، ومكونات معدنية شحيحة أخرى، مع مكونات داي ميثيل داي

كبريتيد dimethyl disulfide قابلة للذوبان عن طريق الضخ من أسفل البئر downhole إلى السطح للتخزين والمعالجة.

يمكن حساب كفاءة إزالة كبريتيد الحديد iron sulfide (ER) كما يلي [100 – (الوزن الجاف لعينة كبريتيد الحديد بعد المعالجة/الوزن الجاف لعينة كبريتيد الحديد iron sulfide قبل المعالجة)] x 100. تبلغ كفاءة الإزالة عادةً 95 في المئة (%) على الأقل. يسمح قياس كفاءة الإزالة بتحسين نسبة المذيب إلى عينات كبريتيد الحديد iron sulfide إلى النحو الأمثل، تحسين درجة الحرارة والضغط لعملية الإذابة، الزمن المطلوب للمعالجة الكيميائية لكبريتيدات الحديد iron sulfides المختلفة، وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) القابل للاستخلاص (RH2S) الموجود في مذيب الحمض أو المادة المتبقية المستهلك. يمكن حساب كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) القابل للاستخلاص (وهو كبريتيد الهيدروجين الذي لم يتفاعل لإنتاج الميثانثيول methanethiol أو داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide القابل للذوبان) باستخدام طريقة كبريتيد الفضة المثقالية، مع حساب كتلة كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) على النحو الموضح في المعادلة (6).

Recoverable H2S (g) = g Ag2S recovered x (1 mole Ag2S/247.8 g) x (1 mole H2S/1 mole Ag2S) x (34.1 g H2S/1 mole H2S) (6)

الأمثلة

لتحضير مذيب الحديد، تم دمج 1.1 مول من هيكسا هيدرات الكروم (III) chromium (III) hexahydrate ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) المتوفر من Acros، بنقاء 98%) مع 2.3 مول من معدن الزنك المحبب granulated zinc metal (20 مش، متوفر من JT Baker) لإنتاج خليط صلب. تم دمج الخليط الصلب مع خليط مائي من 2.4 مول من حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid، و5.9 مول من حمض الفورميك formic acid، و4.4 مول من حمض الأسيتيك acetic acid. تم تقليب الخليط في درجة حرارة الغرفة لمدة 3 ساعات في ظل تدفق ثابت لنيتروجين فائق النقاء حتى تحول المحلول من محلول الكروم chromium الأخضر الداكن (III) إلى محلول الكروم الأزرق الفاتح (II). وتم تحضير 2 مولار من محلول حمض السرينجيك syringic acid (حمض 3، 5-داي ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزويك 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid، المتوفر من شركة سيجما

Sigma) في الإيثانول ethanol (40% بالوزن من حمض السرينجيك syringic acid) وإضافته إلى محلول الكروم chromium (II).

تم إجراء اختبارات تأكيدية دفعية على منتجات القشرة بخط الأنابيب وأسفل البئر downhole من حقول النفط، والتي تُظهر التطبيق المريح لمذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver لإزالة كميات كبيرة من منتجات القشرة. تم تمييز تشكيل السطح بواسطة المجهر الإلكتروني الفاحص في الوسط المحيط environmental scanning electron microscopy (ESEM) والتمييز المعدني بواسطة أنماط حيود الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD) لـ (1) منتجات قشرة التآكل القبلية التي تتكون من أكاجانيت akaganeite (FeOOH) ، جوثيت goethite (FeOOH)، وكبريتيدات الحديد iron sulfides ذات أحجام جسيمية في نطاق يتراوح من 226.1 ميكرومتر إلى 317 ميكرومتر و(2) منتجات المسحوق الأسود بخط الأنابيب البعدية التي تتكون من الكبريت (S8)، والبيروتيت pyrrhotite (Fe(1-x)S)، والبيريت pyrite (FeS2)، والمجنتيت magnetite (Fe3O4) ذات أحجام جسيمية تتراوح من 6.20 ميكرومتر إلى 129.30 ميكرومتر. تم تحديد كفاءة إزالة المواد الصلبة في التجارب في وعاء من الصلب الذي لا يصدأ. في جميع التجارب، تم معالجة 20 جرام (جم) من العينات الصلبة مع حجم 10 ملي لتر (مل) من مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver (المحضَّر كما تم الوصف) وتسخينه إلى 110 م. في غضون 1.5 ساعة من المعالجة، تم إذابة عينات المسحوق الأسود وقشرة الحديد بدون انبعاث غاز الكبريتيد.

أظهرت النتائج الإجمالية أن متوسط كفاءة الإزالة (ER (%)) لكلٍ من منتجات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide وتلف التكوين القبلية والبعدية كان 95.6% وازداد مع درجة الحرارة (في ضغط ثابت) في جميع الحالات.

تم تقييم كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) القابل للاستخلاص بواسطة طريقة كبريتيد الفضة المثقالية من خلال الإجراء التالي. بعد معالجة عينة كبريتيد الحديد iron sulfide بمذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver، تم ترشيح المحلول الطافي المعالَج لإزالة أي كبريتيد حديد متبقي أو غير مذاب. بعد الترشيح، تم إضافة 5.0 مل من محلول نيترات الفضة 1.0 مولار (AgNO3) silver nitrate solution قطرة قطرة إلى ناتج الترشيح لتحويل كبريتيد الهيدروجين (H2S) hydrogen sulfide المذاب إلى كبريتيد الفضة silver sulfide (Ag2S) المترسب وفقًا للتفاعل (6).

(7) $2AgNO3\ (aq) + H2S\ (aq) \rightarrow 2Ag2S(S) + 2HNO3(aq)$

تم ترشيح كبريتيد الفضة المترسب من المحلول، وشطفه مرتين بماء مزال الأيونات، وتجفيفه في فرن في درجة حرارة 46°م. تم وزن كبريتيد الفضة الجاف على ميزان تحليل ميكروي للحصول على وزن مثقالي أو كمية من الـ كبريتيد الهيدروجين HYDROGEN SULFIDE (H2S) المستخلص من محلول معالجة الحمض الطافي.

تم إجراء تجارب مختبرية باستخدام المعادن التي تحتوي على كبريتيد sulfide وأكسيد ماكيناويت oxide-containing minerals mackinawite ، البيروتيت pyrrhotite ، المركزيت marcasite ، الجريجيت greigite ، البيريت pyrite ، الجالينا galena ، المجنتيت magnetite ، والجوثيت goethite(المتوفر من Ward's Natural Science، روتشستر، نيويورك) ذات حجم جسيمي يبلغ حوالي 500 ميكرومتر. تم إجراء جميع التجارب بدمج 1 جرام من معدن كبريتيد الحديد iron sulfide مع 5 مل من مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver، يتبعه التسخين الثابت لخليط العينة على غلاف تسخين في درجة حرارة تتراوح بين 96°م و103°م لمدة 3 ساعات في ضغط جوي قياسي. يسجِّل جدول 1 متغيرات لكل عينة، بما في ذلك وزن العينة الأولي والنهائي، حجم مذيب الحديد، ودرجة حرارة المعالجة، وكذلك كفاءة إزالة كبريتيد الحديد iron sulfide (ER) وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H2S) القابل للاستخلاص (RH2S). تجاوزت كفاءة الإزالة لكل عينة 97%.

جدول 1. متغيرات التشغيل والنتائج لإذابة كبريتيدات الحديد iron sulfides

معادن الـ FeS القياسية	الوزن الأولي للعينة (جم)	حجم مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver (مل)	الوزن النهائي لعينة الـ FeS (جم)	كفاءة الإزالة (ER، %)	الـ H2S القابل للاستخلاص (RH2S، جرام)
FeS(mackinawite)	1.0	5.0	0.011	98.9	0.06

Fe(1-x)S(pyrrhotite)	1.0	5.0	0.017	98.3	0.04
Fe3S4(Greigite)	1.0	5.0	0.023	97.7	0.11
FeS2(marcasite)	1.0	5.0	0.019	98.1	0.07
FeS2(pyrite)	1.0	5.0	0.021	97.9	0.21
FeOOH	1.0	5.0	0.003	99.7	صفر
Fe3O4(magnetite)	1.0	5.0	0.005	99.5	صفر
PbS(galena)	1.0	5.0	0.008	99.2	0.04

تم تحقيق معالجة عينات قشرة كبريتيد الحديد iron sulfide لحقول النفط القبلية والبعدية بواسطة طريقة تحليلية حركية في جهاز من الصلب الذي لا يصدأ. في جميع التجارب، تم معالجة 20 جم من العينات الصلبة باستخدام 100 مل من مذيب كبريتيد الحديد iron sulfide dissolver وتسخينها إلى 110 ْم. في غضون ساعة ونصف من المعالجة، تم إذابة العينات (ER حوالي 95%) مع انبعاث قليل أو بدون انبعاث لـ كبريتيد الهيدروجين HYDROGEN SULFIDE (H2S). يتم تسجيل البيانات من إذابة عينات كبريتيد الحديد iron sulfide القبلية والبعدية، التي يتم تقييمها كل 30 دقيقة، في جدول 2. يوضح شكل 1 إذابة عينات كبريتيد الحديد القبلية والبعدية بمرور الوقت.

جدول 2. إذابة عينات كبريتيد الحديد iron sulfide القبلية والبعدية بمرور الوقت

منتجات الـ FeS القبلية (جرام في 100 مل)	منتجات الـ FeS البعدية (جرام في 100 مل)	وقت إزالة الـ FeS (دقيقة)
20.0	20.0	صفر
13.7	11.6	30
9.8	6.9	60
1.4	0.9	90
1.2	0.9	120

لذلك، تم وصف تطبيقات معينة للموضوع الفني. تقع تطبيقات أخرى في مجال عناصر الحماية.

عناصر الحماية

1- مذيب كبريتيد حديد مائي aqueous iron sulfide dissolver يتضمن:

زنك zinc؛

كروم chromium؛

حمض ميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، حيث يشير "حمض ميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid" إلى حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid وقاعدته المترافقة conjugate base؛

حمض فورميك formic acid، حيث يشير "حمض فورميك formic acid" إلى حمض الفورميك formic acid وقاعدته المترافقة conjugate base؛

حمض أسيتيك acetic acid، حيث يشير "حمض أسيتيك acetic acid" إلى حمض الأسيتيك acetic acidوقاعدته المترافقة conjugate base؛

وحمض هيدروكلوريك hydrochloric acid، حيث يشير "حمض هيدروكلوريك hydrochloric acid" إلى حمض هيدروكلوريك hydrochloric acid وقاعدته المترافقة conjugate base.

2- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث يشتمل حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid على حمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxybenzoic acid.

3- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 2، حيث يشتمل حمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxybenzoic acid على حمض 3، 4، 5-تراي ميثوكسي بنزويك 3,4,5-trimethoxybenzoic acid.

4- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث يشتمل حمض تراي ميثوكسي بنزويك trimethoxybenzoic acid على حمض داي ميثوكسي بنزويك dimethoxybenzoic acid.

5- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 4، حيث يشتمل حمض داي ميثوكسي بنزويك dimethoxybenzoic acid على حمض سرينجيك (حمض 3،

5-داي ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزويك (3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid) syringic acid.

6- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع نسبة مولارية للزنك zinc إلى الكروم chromium في نطاق من 1 إلى 3.

7- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع النسبة المولارية للزنك zinc إلى الكروم chromium في نطاق من 1.5 إلى 2.5.

8- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع نسبة مولارية لحمض الفورميك formic acid إلى الكروم chromium في نطاق من 3.5 إلى 5.5.

9- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع نسبة مولارية لحمض الأسيتيك acetic acidإلى الكروم chromium في نطاق من 2.5 إلى 4.5.

10- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع نسبة مولارية لحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid إلى الكروم chromium في نطاق من 1 إلى 3.

11- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 10، حيث تقع النسبة المولارية لحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid إلى الكروم chromium في نطاق من 1.5إلى 2.5.

12- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 11، حيث تقع النسبة المولارية لحمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid إلى الكروم chromium في نطاق من 2 إلى 2.5.

13- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث تقع نسبة مولارية لحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid إلى الكروم chromium في نطاق من 1.1 إلى 2.5.

14- مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver وفقًا لعنصر الحماية 13، حيث تقع النسبة المولارية لحمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid إلى الكروم chromium في نطاق من 1.5 إلى 2.

15- طريقة لصنع مذيب كبريتيد حديد مائي aqueous iron sulfide dissolver لإذابة كبريتيدات حديد iron sulfides ، تشتمل الطريقة على:
تجميع زنك zinc، وكروم chromium، وحمض ميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، وحمض فورميك formic acid، وحمض أسيتيك acetic acid، وحمض هيدروكلوريك hydrochloric acid لإنتاج مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver.

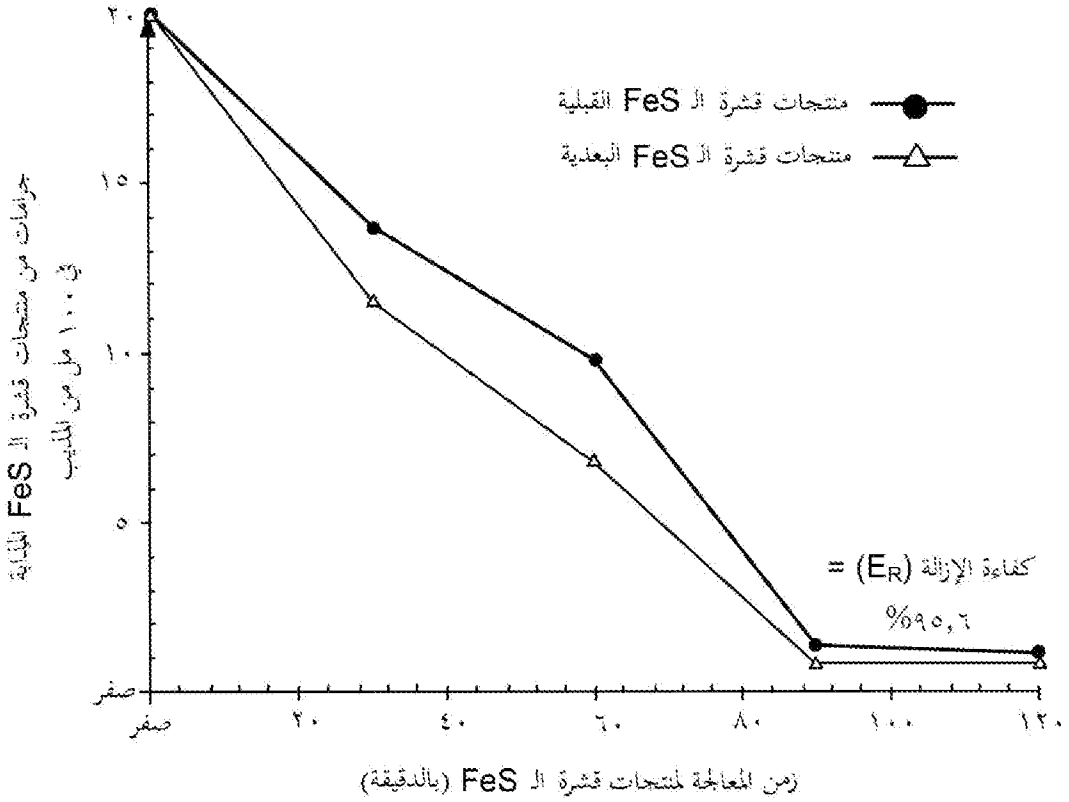
16- الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 15، حيث يكون الزنك zinc في صورة معدن زنك zinc metal.

17- الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 15، حيث يكون الكروم chromium في صورة ملح كروم chromium salt.

18- طريقة لإذابة كبريتيد حديد iron sulfide ، تشتمل الطريقة على:
ملامسة كبريتيد حديد iron sulfide مع مذيب كبريتيد حديد مائي aqueous iron sulfide dissolver يتضمن زنك zinc، وكروم chromium، وحمض ميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid، وحمض فورميك formic acid، وحمض أسيتيك acetic acid، وحمض هيدروكلوريك hydrochloric acid لإذابة كبريتيد الحديد iron sulfide ؛
تفاعل كبريتيد هيدروجين hydrogen sulfide متطور مع حمض الميثوكسي بنزويك methoxybenzoic acid لإنتاج ميثانثيول methanethiol ؛
ودايمرة الميثانثيول dimerizing the methanethiol لإنتاج داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide في محلول.

19- الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 18، حيث تشتمل أيضًا على إدخال مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver في حفرة بئر wellbore ، حيث يحدث تلامس كبريتيد الحديد iron sulfide مع مذيب كبريتيد الحديد المائي aqueous iron sufide dissolver أسفل البئر downhole.

20- الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 18، حيث تشتمل أيضًا على إزالة داي ميثيل داي كبريتيد dimethyl disulfide من المحلول solution.


منتجات قشرة الـ FeS القبلية
منتجات قشرة الـ FeS البعدية
كفاءة الإزالة (E_R) =
%٩٥,٦
جرامات من منتجات قشرة الـ FeS المتبقية
في ١٠٠ مل من المذيب
٢٠
١٥
١٠
٥
صفر
صفر
٢٠
٤٠
٦٠
٨٠
١٠٠
١٢٠
زمن المعالجة لمنتجات قشرة الـ FeS (بالدقيقة)

شكل ١

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