

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035827**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.17

(21) Номер заявки
201101616

(22) Дата подачи заявки
2010.03.30

(51) Int. Cl. **C10G 21/27** (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01)
C07C 211/00 (2006.01)
C07D 233/00 (2006.01)
C10G 21/28 (2006.01)

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ СЫРОЙ НЕФТИ И
ДИСТИЛЛЯТОВ СЫРОЙ НЕФТИ**

(31) **0908986.3**

(32) **2009.05.26**

(33) **GB**

(43) **2012.06.29**

(86) **PCT/GB2010/050548**

(87) **WO 2010/136783 2010.12.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЗЕ КУИН'С ЮНИВЁСИТИ ОФ
БЕЛФАСТ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Хардэкр Крис, Гудрич Питер,
Эндерсон Крис (GB)**

(74) Представитель:
**Дементьев В.Н., Клюкин В.А.,
Христофоров А.А., Угрюмов В.М.,
Глухарёва А.О., Карпенко О.Ю., Лыу
Т.Н., Гизатуллина Е.М., Строкова О.В.
(RU)**

(56) EP-A1-1911829
WO-A2-2007138307
US-A-6039865
FR-A1-2861084
US-A1-2005010076
US-A1-2003085156

(57) Настоящее изобретение относится к способу удаления органических кислот, в частности нафтеновых кислот, из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти, путем использования нанесенных на носитель основных ионных жидкостей, в соотношении по массе сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти к ионной жидкости от более чем 40:1, основная ионная жидкость включает основной анион, выбранный из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината.

B1

035827

035827 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу удаления органических кислот, и особенно нафтеновых кислот, из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти.

Сведения о предшествующем уровне техники

Нафтеновые кислоты представляют собой карбоновые кислоты, содержащиеся в различных составах сырой нефти и дистиллятах сырой нефти в процессе очистки сырой нефти. Термин "нафтеновые кислоты" охватывает большое количество соединений карбоновых кислот, содержащих одно или несколько циклоалкильных колец и имеющих молекулярную массу в диапазоне от около 120 до более чем 700. Большинство нафтеновых кислот, обнаруженных в сырой нефти и дистиллятах сырой нефти, имеют углеродный скелет, содержащий от 9 до 20 атомов углерода, и циклопентилового кольца являются преобладающей циклоалкильной кольцевой структурой, хотя и другие циклоалкильные кольца, такие как циклогептильное и циклогексильное кольца, могут присутствовать в значительных количествах.

Присутствие кислотных примесей в сырой нефти и дистиллятах сырой нефти вызывает коррозию трубопроводов и дистилляционного оборудования при повышенных температурах, используемых на нефтеперерабатывающих заводах (более 200°C), и кислотность сырой нефти и дистиллятов сырой нефти снижает ее рыночную стоимость по сравнению с сырой нефтью и дистиллятами сырой нефти низкой кислотности. Таким образом, необходимы эффективные методы снижения содержания нафтеновых кислот в сырой нефти и дистиллятах нефти.

Кислотность сырой нефти и дистиллятов сырой нефти измеряется в единицах Общего кислотного числа (TAN) в соответствии с ASTM D0664. Общее кислотное число представляет собой количество гидроксида калия в миллиграммах, которое необходимо для нейтрализации кислоты в одном грамме нефти, со значениями выше чем 0,5 мг КОН/г свидетельствующими о высокой кислотности. Типичные значения TAN для кислой сырой нефти и дистиллятов нефти находятся в диапазоне от 0,5 до 4,0 мг КОН/г, в то время как кислые фракции дистиллятов, таких как керосин, могут иметь значения TAN в диапазоне, например, от 0,5 до 8,0 мг КОН/г.

Известны различные методы снижения кислотности сырой нефти и дистиллятов сырой нефти. В традиционном процессе нейтрализации, щелочь, такая как водный раствор гидроксида натрия или водный раствор гидроксида калия, контактирует с нефтью, чтобы нейтрализовать любые присутствующие кислоты.

В реакции образуется водная фаза, содержащая воду и соль щелочного металла. Эта водная фаза должна быть удалена из раскисленной нефти перед тем, как нефть может быть использована или продана. Согласно US 4199440, проблема, которая возникает, заключается в том, что карбоксилаты щелочного металла химически похожи на мыло, и склонны к эмульгированию углеводородной и водной фаз. Эта эмульсия препятствует эффективному разделению раскисленной нефти и водной фазы.

Еще один пример процесса нейтрализации сырой нефти описан в WO 00/46322. В этой заявке сырая нефть контактирует с полярным растворителем (например, метанолом), таким образом, что, по крайней мере, часть кислоты, содержащейся в нефти, экстрагируется в растворитель в качестве экстракционной фазы. Экстракционную фазу затем отделяют от нефти. Тем не менее, проблема этого процесса заключается в том, что некоторые примеси кислоты не экстрагируются растворителем. Еще одной проблемой является то, что кислота распределяется между нефтью и экстракционной фазой так, что требуется большое количество полярного растворителя и повторные экстракции, чтобы уменьшить содержание кислоты в нефти до приемлемого уровня. Это является недостатком, так как большие объемы полярного растворителя должны быть регенерированы для повторного использования на стадии экстракции.

Один из аспектов данного изобретения основан на открытии того, что специально отобранные ионные жидкости могут быть использованы для более эффективного удаления органических кислот и, в частности, нафтеновых кислот, из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти.

Ионные жидкости представляют собой новый класс соединений, который был разработан за последние несколько лет. Термин "ионная жидкость", как используется здесь, относится к жидкости, которая может быть получена путем плавления соли, и полученная таким образом, она состоит только из ионов. Ионная жидкость может быть образована из однородного вещества, содержащего один вид катионов и один вид анионов, или он может состоять более чем из одного вида катионов и/или более чем одного вида анионов. Таким образом, ионная жидкость может состоять из более чем одного вида катионов и одного вида анионов. Ионная жидкость может дополнительно состоять из одного вида катионов и одного или более видов аниона. Еще дополнительно, ионная жидкость может состоять из более чем одного вида катионов и более чем одного вида анионов.

Термин "ионная жидкость" включает в себя как соединения, обладающие высокой температурой плавления так и соединения, обладающие низкой температурой плавления, например, на уровне или ниже комнатной температуры. Таким образом, многие ионные жидкости имеют температуру плавления ниже 200°C, предпочтительно ниже 150°C, в частности ниже 100°C, около комнатной температуры (от 15 до 30°C) или даже ниже 0°C. Ионные жидкости, имеющие температуру плавления ниже 30°C, как правило, относятся к "ионным жидкостям с комнатной температурой", и их часто получают из органических солей, имеющих азотсодержащие гетероциклические катионы, такие как катионы на основе имидазолия

и пиридиния. В ионных жидкостях комнатной температуры структуры катионов и анионов препятствуют образованию упорядоченной кристаллической структурой и поэтому соль является жидкой при комнатной температуре.

Ионные жидкости наиболее широко известны в качестве растворителей, из-за их незначительного давления пара, температурной стабильности, низкой воспламеняемости и возможности неоднократного использования. Из-за огромного количества комбинаций анион/катион, которые доступны, можно точно регулировать физические свойства ионной жидкости (например, температуру плавления, плотность, вязкость и растворимость в воде или органических растворителях), чтобы удовлетворить требованиям конкретного применения.

По данным заявки US 2003/0085156 ионные жидкости могут быть использованы при удалении сероорганических соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, из углеводородного сырья путем противоточного контакта между потоком углеводорода и ионной жидкостью. В примерах раскрывается, необходимо в больших количествах ионной жидкостью, например 2,0 мл ионной жидкостью на 2,0 мл углеводорода.

Заявка US 2006/0070919 связана с технологией синтеза Фишера-Тропша и, в частности, со спиртами и кислотами, образующимися во время такой реакции. Как и заявке US 2003/0085156, требуется большое количество ионной жидкостью, например 2,0 мл ионной жидкостью на 4,0 мл углеводородов, с тем, чтобы продемонстрировать удовлетворительные результаты.

Совершенно очевидно, что такое большое количество ионных жидкостей не практично для коммерческого применения.

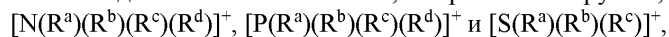
Сущность изобретения

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения предлагается способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, где сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе более чем 40:1; и

(ii) получение продукта в виде сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкостью,

причем основная ионная жидкость включает катион, выбранный из группы, состоящей из:



где R^a , R^b , R^c и R^d , каждый независимо, выбраны из водорода, C_1 - C_{30} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, причем указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, -CN, -NO₂, C_6 - C_{10} -арила и C_7 - C_{10} -алкарила, -CO₂(C_1 - C_6)алкила, -OC(O)(C_1 - C_6)алкила.

В соответствии с одним из аспектов указанного варианта осуществления настоящего изобретения органические кислоты представляют собой нафтеновые кислоты.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе вплоть до 300:1. Например, сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе вплоть до 200:1. Например, сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе 50:1. Например, сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе 100:1.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения основной анион выбирают из серината, лизината, пролината, таурината и треонината. Например, основной анион выбирают из лизината, пролината и серината.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения носитель выбирают из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида алюминия-диоксида кремния или цеолита. Например, носитель представляет собой диоксид кремния.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения ионную жидкость адсорбируют на носителе в соотношении по массе ионная жидкость:носитель от 10:1 до 1:10. Например, ионную жидкость адсорбируют на носителе в соотношении по массе ионная жидкость:носитель от 1:2 до 2:1.

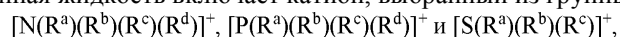
Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения предлагается способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, с основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из серината, пролината,

гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, где сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе более чем 40:1; и

(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от основной ионной жидкости,

причем основная ионная жидкость включает катион, выбранный из группы, состоящей из:



где R^a , R^b , R^c и R^d , каждый независимо, выбраны из водорода, C_1 - C_{30} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, причем указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, $-CN$, $-NO_2$, C_6 - C_{10} -арила и C_7 - C_{10} -алкарила, $-CO_2(C_1-C_6)$ алкила, $-OC(O)(C_1-C_6)$ алкила.

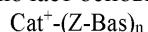
В соответствии с одним из аспектов указанного варианта осуществления настоящего изобретения основной анион выбирают из серината, лизината и пролината. Альтернативно, основной анион выбирают из гистидината и таурината.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения основная ионная жидкость имеет температуру плавления ниже чем $150^\circ C$.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения органические кислоты представляют собой нафтеновые кислоты.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения органические кислоты удаляют из сырой нефти или дистиллята сырой нефти, выбранных их сжиженного нефтяного газа, бензина, нефти, керосина, дизельного топлива, нефтяного топлива, смазочного масла и твердого парафина, или их смеси.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения основная ионная жидкость дополнительно включает основной катион, представленный формулой:



где Cat^+ представляет собой положительно заряженный фрагмент;

Bas представляет собой основной фрагмент;

Z представляет собой ковалентную связь, объединяющую Cat^+ и Bas , или представляет собой двухвалентную связующую группу; и

n представляет собой целое число от 1 до 3. Например, n имеет значение 1.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Bas включает гетероциклическую кольцевую систему, содержащую основной атом азота.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Bas представляет собой группу формулы $-N(R^1)(R^2)$, $-P(R^1)(R^2)$, $-SR^3$ или $-OR^3$, в которой R^1 и R^2 независимо выбирают из водорода, алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, или, в случае $-N(R^1)(R^2)$ группы, R^1 и R^2 вместе с промежуточным атомом азота образуют часть гетероциклического кольца и R^3 выбирают из алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения R^1 , R^2 и R^3 выбирают из метила, этила, n -пропила, изопропила, n -бутила, изобутила, трет-бутила, n -пентила, n -гексила, циклогексила, бензила и фенила, или, в случае $-N(R^1)(R^2)$ группы, R^1 и R^2 вместе представляют собой тетраметиленовую или пентаметиленовую группу, необязательно замещенную одной или более C_{1-4} алкильными группами.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Z представляет собой двухвалентный органический радикал, имеющий от 1 до 18 атомов углерода.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Z представляет двухвалентный алкиленовый радикал, выбранный из:

(a) $-(CH_2-CH_2)-$, $(CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH(CH_3))-$ и $-(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3))-$;

(b) двухвалентный алкиленоксиалкиленовый радикал, выбранный из $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2)-$ и $-(CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3))-$;

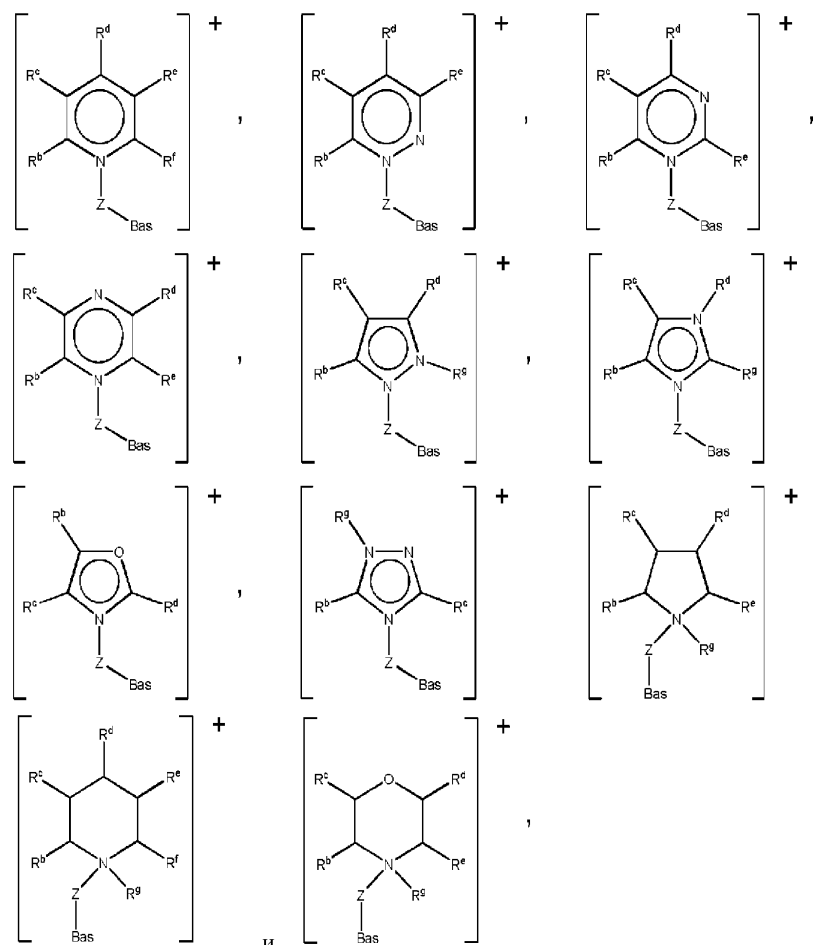
(c) двухвалентный полиоксиэтиленовый радикал, выбранный из $-(CH_2CH_2O)_n-$, где n является целым числом в интервале от 1 до 9, или $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$, где m является целым числом в интервале от 1 до 6; или

(d) двухвалентный алкиленариленовый или алкиленариленалкиленовый радикал, выбранный из $-(CH_2-C_6H_4)-$ и $-(CH_2-C_6H_4-CH_2)-$.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Cat^+ представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру, выбранную из группы, состоящей из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотриазолия, боролия, циннолина, диазабициклодецена, диазабициклононена, диазабициклоундецена, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолина, морфолина, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксатиазолия, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролиди-

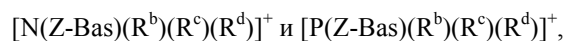
ния, пирролия, хиनाзолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, тиофения, тиурония, триазадеценция, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Cat^+ -Z-Bas представляет собой:



где Bas и Z имеют значение, указанные в любом из пп.4-10; и R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g независимо выбирают из водорода, C_1 - C_{40} -алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_6 - C_{10} -арила, CN, OH, NO_2 , C_7 - C_{30} -аралкила и C_7 - C_{30} -алкарिला, или любые два из R^b , R^c , R^d , R^e и R^f , присоединенные к соседним атомам углерода кольцевой структуры, образуют метиленовую цепь $-(CH_2)_p$, где p представляет собой целое число от 3 до 5.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения Cat^+ -Z-Bas выбирают из



где Bas и Z имеют значения, указанные выше, и каждый из R^b , R^c и R^d независимо выбирают из метила и этила.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения вещество, подвергающееся удалению кислоты, представляет собой сырую нефть или дистиллят сырой нефти, выбранные из сжиженного нефтяного газа, бензина, газового масла, дизельного топлива, топливо для реактивных двигателей, керосина, печного топлива для домов и их смеси.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает восстановление основной ионной жидкости.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает восстановление основной ионной жидкости из органических кислот путем процесса регенерации.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения процесс регенерации включает (i) приведение в контакт основной ионной жидкости с кислотой, имеющей pK_a меньше чем 6,75.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения процесс регенерации включает следующие стадии: (ii) приведение в контакт смеси со стадии (i) с раство-

рителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью; и (iii) отделение растворителя от ионной жидкости.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения рКа кислоты меньше чем 6,25.

В соответствии с еще одним аспектом указанного варианта осуществления настоящего изобретения кислота представляет собой карбоновую кислоту.

Подробное описание изобретения

В соответствии с настоящим изобретением, предлагается способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллятов сырой нефти, содержащих органические кислоты, включающий стадии:

(i) контактирование сырой нефти и/или дистиллятов сырой нефти, содержащих органические кислоты, с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, обладающей основным анионом, выбранным из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, где сырая нефть и/или дистилляты сырой нефти и основная ионная жидкость контактируют в отношении более чем 40:1 по массе; и

(ii) получение продукта в виде сырой нефти и/или дистиллята нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкости.

Было обнаружено, что использование нанесенной на носитель основной ионной жидкости, обладающей основным анионом, выбранным из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, таурината, аспарагината и лизината, позволяет сырой нефти/дистилляту сырой нефти быть более эффективно обработанными, так, что может быть использовано отношение по массе сырой нефти/дистиллята сырой нефти к основной ионной жидкости, составляющее более чем 40:1.

Примеры органических кислот, которые могут присутствовать в сырой нефти/сыром дистилляте нефти, включают фенольные кислоты, серосодержащие кислоты, и чаще всего нафтеновые кислоты.

Способ по настоящему изобретению является эффективным при массовом соотношении нефти и/или дистиллята сырой нефти к основной ионной жидкости более чем 200:1 и 300:1, а даже больше чем 300:1.

Сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионная жидкость может контактировать в массовом соотношении от более чем 50:1 и от более чем 100:1, а также от более чем 150:1.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения основной анион выбирают из серината, лизината, пролината, таурината и треонината, более предпочтительно из лизината, пролината и серината.

Подходящие носители для использования в настоящем изобретении могут быть выбраны из диоксида кремния (силикагель), оксида алюминия, оксида алюминия-диоксида кремния или цеолита. Предпочтительно носитель представляет собой диоксид кремния.

Методы нанесения ионной жидкости на материал носителя, являются хорошо известными в данной области, так, к примеру, в заявках US 2002/0169071, US 2002/0198100 и US 2008/0306319. Как правило, основная ионная жидкости может быть физичесорбирована или хемосорбирована на материал носителя, и где предпочтительным является хемосорбирование.

В способах настоящего изобретения ионная жидкость может быть адсорбирована на носитель в соотношении по массе ионная жидкость:носитель от 10:1 до 1:10, предпочтительно в соотношении ионная жидкость:носитель от 1:2 до 2:1.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается способ удаления органических кислот, таких как описанные выше, и предпочтительно нафтеновых кислот, из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) контактирование сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, и где дополнительно сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионная жидкость контактируют в соотношении по массе более чем 40:1; и

(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от основной ионной жидкости.

В еще одном аспекте основной анион предпочтительно выбирают из серината, пролината, гистидината, таурината и лизината, более предпочтительно из серината, лизината и пролината. Основной анион может быть также выбран из гистидината и таурината.

В еще одном аспекте массовое соотношение сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти к основной ионной жидкости может быть вплоть до 100:1 и 125:1 и даже вплоть до 150:1. Сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионная жидкость могут контактировать в соотношении от более чем 50:1, и от более чем 75:1, и также от более чем 100:1.

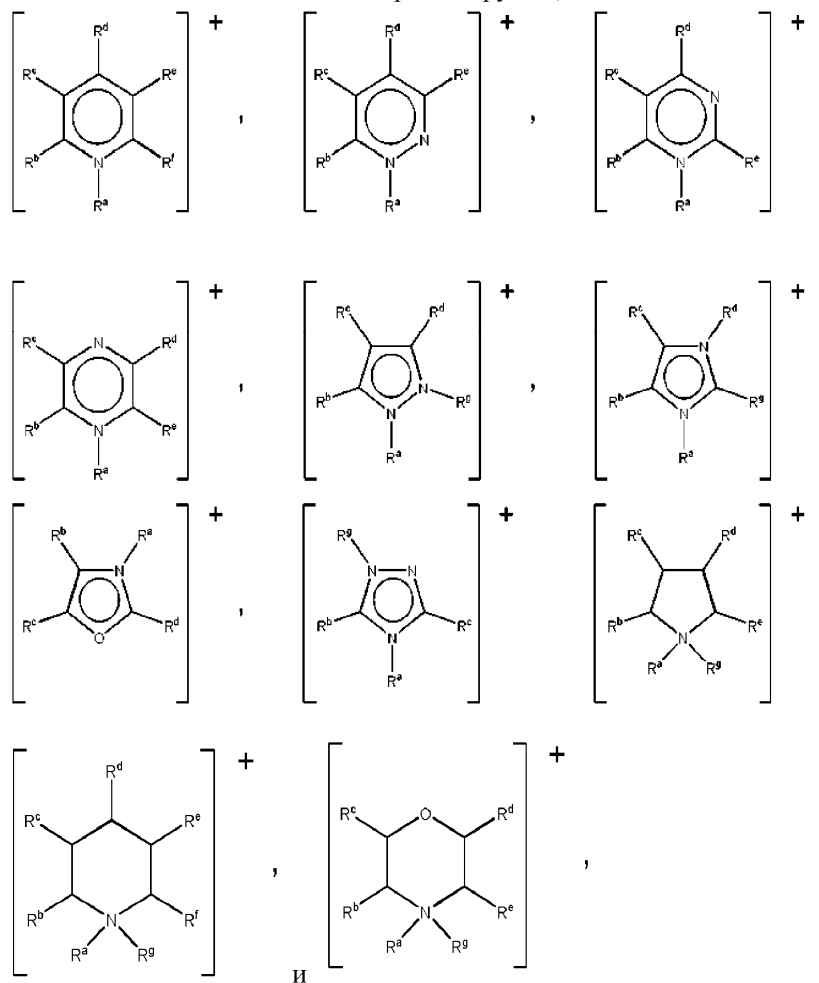
Способ по настоящему изобретению, как описано здесь, позволяет получать сырую нефть/сырые дистилляты нефти, имеющие значение TAN меньше чем 0.25 мг/г, предпочтительно менее чем 0.2 мг/г, более предпочтительно менее чем 0.1 мг/г, еще более предпочтительно менее чем 0.075 мг/г и наиболее предпочтительно менее чем 0.05 мг/г.

В еще одном аспекте основная ионная жидкость предпочтительно имеет температуру плавления

меньше чем 150°C и более предпочтительно меньше чем 100°C. Альтернативно, ионная жидкость с высокой температурой плавления, т.е. больше чем 20°C, предпочтительно больше чем 100°C и более предпочтительно больше чем 150°C, может использоваться там, где предназначен контакт твердой ионной жидкости с сырой нефтью/сырым дистиллятом нефти.

В способе по настоящему изобретению основная ионная жидкость может включать катион, выбранный или полученный из группы, состоящей из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, безофуралия, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодоцения, диазабициклононения, диазабициклоундеция, дибезофуралия, дибензотиофения, дитиазолия, фуралия, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксатиазолия, оксаниния, оксазолия, изооксазолия, оксазолония, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолия, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазадеция, тиазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

В одном воплощении катион может быть выбран из группы, состоящей из:



где R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g , каждый независимо, выбирают из водорода, C_1 - C_{30} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, C_7 - C_{10} -алкарिला, $-CO_2(C_1-C_6)$ алкила, $-OC(O)(C_1-C_6)$ алкила, или любые два из R^b , R^c , R^d , R^e и R^f , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь $-(CH_2)_q-$, где q имеет значение от 3 до 6.

Предпочтительно R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g , каждый независимо, выбирают из C_1 - C_{20} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_6 -циклоалкильной группы или C_6 арильной группы, где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2(C_1-C_6)$ алкила, $-OC(O)(C_1-C_6)$ алкила, C_6 - C_{10} -арила и C_7 - C_{10} -алкарिला, и где один из R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g может также быть водородом.

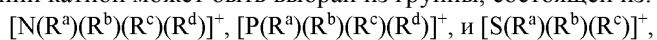
R^a предпочтительно выбирают из C_1 - C_{30} -линейного или разветвленного алкила, более предпочти-

тельно из C₂-C₂₀-линейного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно из C₂-C₁₀-линейного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно R^a выбирают из этила, н-бутила, н-гексила и н-октила. Другие примеры включают R^a, который выбирают из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-децила, н-ундецила, н-додецила, н-тридецила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

В катионах, включающих группу R^g, R^g предпочтительно выбирают из C₁-C₁₀-линейного или разветвленного алкила, более предпочтительно из C₁-C₅-линейного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно R^g представляет собой метильную группу.

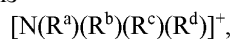
В катионах, содержащих обе группы R^a и R^g, R^a и R^g, каждую, предпочтительно выбирают из от C₁ до C₃₀-линейного или разветвленного алкила, и одна из R^a и R^g может также быть водородом. Более предпочтительно одна из R^a и R^g может быть выбрана из C₂-C₂₀-линейного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно C₂-C₁₀-линейного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C₄-C₈-линейного или разветвленного алкила, и другие R^a и R^g могут быть выбраны из C₁-C₁₀-линейного или разветвленного алкила, более предпочтительно C₁-C₅-линейного или разветвленного алкила, и наиболее предпочтительно метильная группа. В предпочтительном воплощении R^a и R^g, где имеется, могут быть каждый независимо выбранными, из C₁-C₃₀-линейного или разветвленного алкила и C₁-C₁₅-алкоксиалкила.

В другом воплощении катион может быть выбран из группы, состоящей из:



где R^a, R^b, R^c и R^d имеют значения, описанные выше.

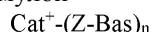
Предпочтительно катион выбирают из



где R^a, R^b, R^c и R^d, каждый независимо, выбирают из C₁-C₈-алкила, включая C₂, C₄ и C₆алкил.

В способе по настоящему изобретению, термин "сырая нефть или дистиллят сырой нефти" предназначен, чтобы включить сжиженный нефтяной газ, бензин, газовое масло, нефть, керосин, дизельное топливо, мазут, топливо для реактивных двигателей, печное топливо для домов, смазочное масло или твердый парафин, или их смесь.

В способе по настоящему изобретению, основная ионная жидкость может дополнительно содержать основные катионы, представленные формулой



где Cat⁺ представляет собой положительно заряженный фрагмент;

Bas представляет собой основной фрагмент;

Z представляет собой ковалентную связь, объединяющую Cat⁺ и Bas, или представляет собой бивалентную связующую группу; и

n представляет собой целое число от 1 до 3 и предпочтительно n имеет значение 1.

Соответственно, Bas содержит по крайней мере один основной атом азота, фосфора, серы или кислорода, предпочтительно по крайней мере один атом азота.

Bas может включать в себя гетероциклическую кольцевую систему, содержащую основной атом азота, такую как пирролидиновое или пиперидиновое кольцо.

Предпочтительно Bas выбирают из -N(R¹)(R²), -P(R¹)(R²) и -SR³. Bas может также быть -OR³. Соответственно, R¹ и R² независимо выбирают из водорода, линейного или разветвленного алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, или, в случае -N(R¹)(R²) группы, R¹ и R² вместе с промежуточным атомом азота образуют гетероциклическое кольцо. Соответственно, R³ выбирают из линейного или разветвленного алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила.

Предпочтительно R¹, R² и R³ выбирают из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, трет-бутила, н-пентила, н-гексила, циклогексила, бензила и фенила, или, в случае -N(R¹)(R²) группы, R¹ и R² вместе представляют собой тетраметиленовую или пентаметиленовую группу, необязательно замещенную одной или более C₁₋₄алкильной группами.

Предпочтительно основной фрагмент представляет собой "затрудненную основную группу" т.е. является функциональной группой, которая выступает в качестве основания и, из-за стерических препятствий, не связывается химически с любым из компонентов нефти (за исключением, конечно, протона в обычных реакциях кислот Бренстеда с основаниями Бренстеда). Подходящие затрудненные основные группы включают -N(CH(CH₃)₂)₂ и -N(C(CH₃)₃)₂. Предпочтительно затрудненная основная группа имеет более низкую нуклеофильность (или больше стерических затруднений), чем -N(C₂H₅)₃.

В контексте настоящего изобретения, группа -ОН не рассматривается как основная из-за трудностей с протонированием. Таким образом, Bas, как определено здесь, не включает -ОН и в предпочтительном варианте не включает -OR³.

Z может быть бивалентным органическим радикалом, имеющим от 1 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода. Бивалентный органический радикал Z может быть разветвленным или неразветвленным. Бивалентный органический радикал Z может быть замещенным или незамещенным. Предпочтительно валентные связи находятся

при разных атомах углерода бивалентного органического радикала Z.

Соответственно, бивалентный органический радикал Z представляет собой бивалентный алифатический радикал (например, алкилен, алкенилен, циклоалкилен, оксиалкилен, оксиалкиленокси, алкиленоксиалкилен или полиоксиалкилен) или представляет собой ароматический радикал (например, арилен, алкиленарилен или алкиленариленалкилен).

Предпочтительно Z представляет собой:

(а) бивалентный алкиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$ и $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$;

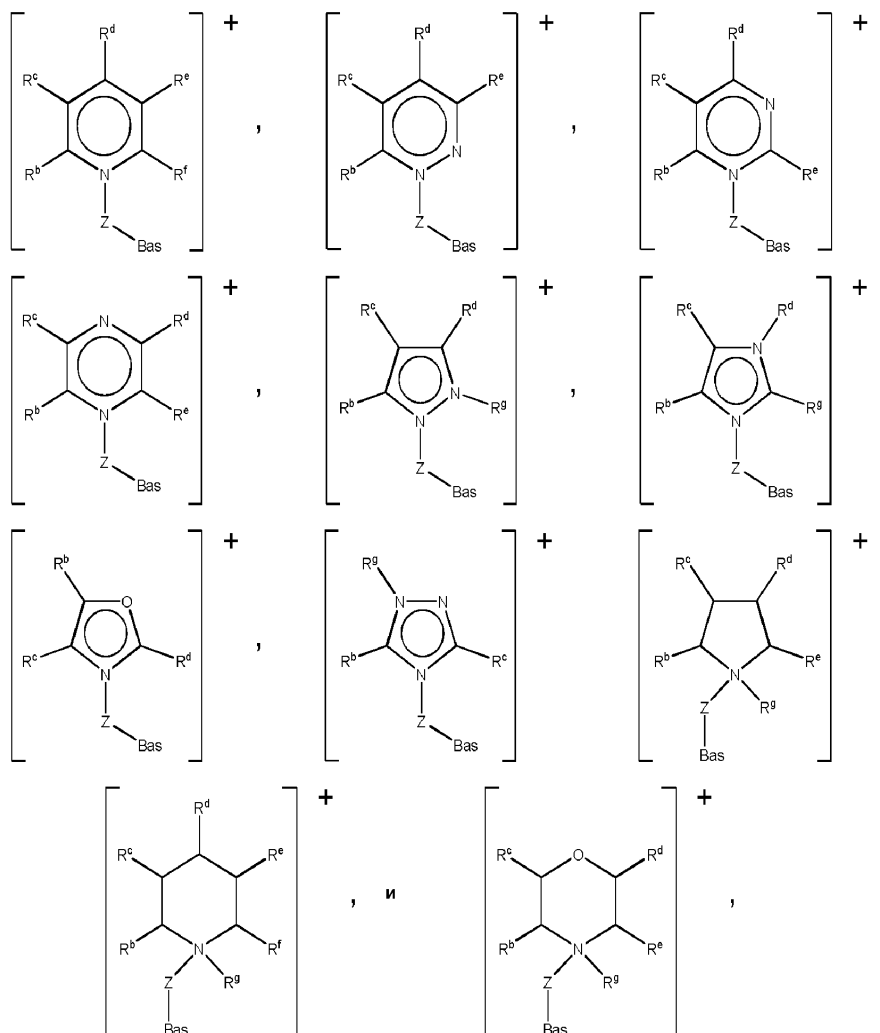
(б) бивалентный алкиленоксиалкиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$;

(с) бивалентный полиоксиэтиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, где n является целым числом в интервале от 1 до 9, или $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$, где m является целым числом в интервале от 1 до 6; и

(д) бивалентный алкиленариленовый или алкиленариленалкиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)-$.

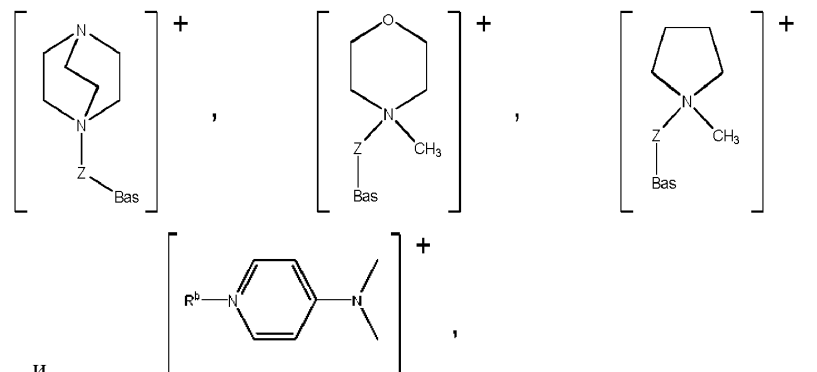
Cat⁺ фрагмент включает в себя гетероциклическую кольцевую структуру, выбранную из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодецена, диазабициклононена, диазабициклоундецена, дибензофурания, дибензотиофения, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксатиазолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксазолиния, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазадецена, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

Примеры Cat⁺-Z-Bas, где Cat⁺ представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру, включают:



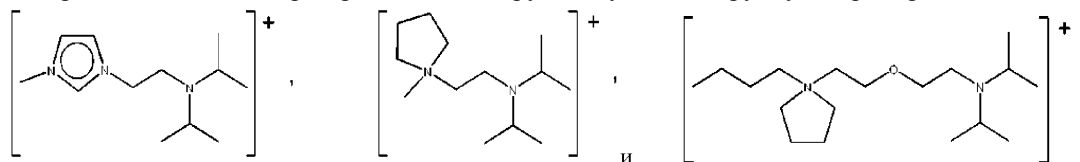
где Bas и Z имеют значения, описанные выше; и R^b, R^c, R^d, R^e, R^f и R^g независимо выбирают из водорода, C₁-C₄₀-линейной или разветвленной алкильной группы, C₃-C₈-циклоалкильной группы или C₆-C₁₀-арильной группы, где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены от одной до трех группами, выбранными из C₁-C₆-алкокси, C₆-C₁₀-арила, CN, OH, NO₂, C₇-C₃₀-аралкила и C₇-C₃₀-алкарिला, или любые из двух R^b, R^c, R^d, R^e и R^f, присоединенные к соседним атомам углерода кольцевой структуры, образуют метиленовую цепь -(CH₂)_p-, где p представляет собой целое число от 3 до 5.

Предпочтительный Cat⁺-Z-Bas, где Cat⁺ представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру, включает:



и где Bas, Z и R^b имеют значения, описанные выше.

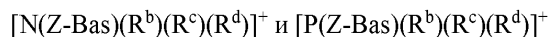
Наиболее предпочтительно, когда Cat⁺ представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру и Bas представляет собой пространственно-затрудненную аминогруппу, например:



Гетероциклическая Cat⁺ часть может быть получена путем алкилирования, протонирования и/или ацилирования предшественника, выбранного из азааннуленов, азатиазолов, бензимидазолов, бензофуранов, бензотиофенов, бензотриазолов, боролов, циннолинов, диазабициклодеценов, диазабициклононенов, биазабициклоундеценов, дибензофуранов, бензотиофенов, дибензотиофенов, дитиазолов, фуранов, имидазолов, индазолов, индолинов, индолов, морфолинов, оксаборолов, оксафосфолов, оксатиазолов, оксазинов, оксазолов, изооксазолов, оксазолинов, пентазолов, фосфолов, фталазинов, пиперазинов, пиперидинов, пиранов, пиразинов, пиразолов, пиридазинов, пиридинов, пиримидинов, пирролидинов, пирролов, хиназолинов, хинолинов, изохинолинов, хиноксалинов, селеназолов, тетразолов, тиadiaзолов, изотиadiaзолов, тиазинов, тиазолов, изотиазолов, тиофенов, триазадеценов, триазинов, триазолов, изотриазолов.

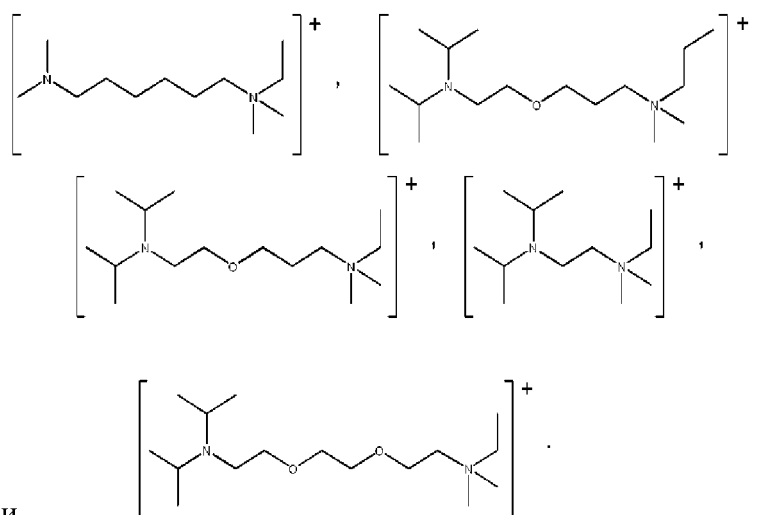
В связи с этим предполагается, что Cat⁺ часть может быть ациклическим углеводородным фрагментом. Предпочтительно ациклический углеводородный фрагмент включает группу, выбранную из amino, амидино, имино, гуанидино, фосфино, арсино, стибино, алкоксиалкила, алкилтио, алкилселено и фосфинимино.

Где Cat⁺ часть представляет собой ациклический углеводородный фрагмент, [Cat⁺-Z-Bas] предпочтительно выбирают из:



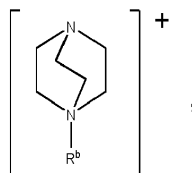
где Bas, Z, R^b, R^c и R^d имеют значения, описанные выше. Наиболее предпочтительно, когда R^b, R^c и R^d независимо выбирают из метила и этила.

Примеры предпочтительных [Cat⁺-Z-Bas] этого класса включают:



и

где Vas представляет собой пространственно-затрудненную аминогруппу $-N(CH_2CH_2)_2-$, $[Cat^+ - Z - Vas]$ может также быть



где R имеет значение, указанное выше.

В случае, где основная ионная жидкость является ненанесенной на носитель, она предпочтительно не смешивается с нефтью. Под несмешиваемостью с нефтью подразумевают то, что основная ионная жидкость является растворимой в обработанной нефтяной фазе при концентрации меньше чем 50 мг/кг, предпочтительно меньше 30 мг/кг, более предпочтительно меньше чем 20 мг/кг, наиболее предпочтительно меньше чем 10 мг/кг, например меньше чем 5 мг/кг. Таким образом, растворимость основной ионной жидкости является подобранной таким образом, что основная ионная жидкость является несмешиваемой с нефтью. Растворимость основной ионной жидкости может быть подобрана таким образом, что основная ионная жидкость либо нерастворима, либо растворима в воде. Под нерастворимостью в воде подразумевают то, что основная ионная жидкость обладает растворимостью в воде меньше чем 50 мг/кг, предпочтительно меньше чем 30 мг/кг, более предпочтительно меньше чем 20 мг/кг, наиболее предпочтительно меньше чем 10 мг/кг, например меньше чем 5 мг/кг.

Следует иметь в виду, что для областей использования сырой нефти/дистиллята сырой нефти, которые не являются чувствительными к присутствию любой ионной жидкости, не существует требования того, чтобы ионная жидкость имела низкий показатель смешиваемости с нефтью.

Соответственно, завершение стадии (i), способа по настоящему изобретению, проводится при температуре в интервале от температуры окружающей среды до 150°C. Соответственно, завершение стадии (i) проводятся при абсолютном давлении от 0,1 до 10 МПа (от 1 до 100 бар абсолютное давление).

Когда ионная жидкость не нанесена на носитель, стадия (i) может быть проведена путем контактирования сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти с основной ионной жидкостью в сосуде, в котором результирующую смесь перемешивают, используя, например, механическую мешалку, ультразвуковую мешалку, электромагнитную мешалку или путем барботирования инертного газа через смесь. Соответственно, сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти и основная ионная жидкость могут контактировать на стадии экстракции в объемном соотношении от более чем 40:1 до 300:1, и могут контактировать в соотношении более чем 50:1, предпочтительно от более чем 100:1. Стадия перемешивания может длиться от 1 до 60 мин, предпочтительно от 2 до 30 мин, более предпочтительно от 5 до 20 мин и наиболее предпочтительно от 8 до 15 мин.

Следует понимать, что в способах (например, с нанесенными и ненанесенными на носитель ионными жидкостями) по настоящему изобретению, не является обязательным требование того, что мольное количество основной ионной жидкости, используемой на стадии контактирования (i), по крайней мере, является эквивалентным мольному количеству содержащей органические кислоты сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти.

Когда основная ионная жидкость является водорастворимой, и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти должны быть обработаны, используя способ по настоящему изобретению, поскольку имеют высокое содержание воды, может быть необходимо дегидратировать сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти перед контактированием их с основной ионной жидкостью на стадии (i). Вода может быть отделена от сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, например, в сепараторе или коагуляторе. Предпочти-

тельно концентрация воды в сырой нефти и/или сыром дистилляте нефти составляет меньше чем 0.5% от общего объема нефти, например, меньше чем 0.25 % по объему. Когда основная ионная жидкость является нерастворимой в воде, считается, что любая вода, присутствующая в смеси может быть полезной для достижения полного разделения ненанесенной на носитель основной ионной жидкости с обработанной сырой нефтью и/или дистиллята сырой нефти на стадии (ii). Таким образом, нет необходимости в обязательном обезвоживании сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти перед стадией (i).

Для ненанесенных на носитель основных ионных жидкостей, стадия (ii) может быть проведена путем гравитационного разделения (например, в стабилизационной установке) где обработанная сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти обычно представляет собой верхний слой и основная ионная жидкость представляет нижний слой в стабилизационной установке. Когда ненанесенная на носитель основная ионная жидкость является нерастворимой в воде, наличие воды приводит к образованию трехфазной смеси, где обработанная сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти обычно является верхним слоем, вода является средним слоем и основная ионная жидкость, содержащая органическую кислоту, является нижним слоем в стабилизационной установке. Фазы также могут быть разделены на стадии (ii), используя, например, декантатор, гидроциклон, электрокоагулятор или центрифугу. Стадия (i) с последующей стадией (ii) могут быть повторены несколько раз, предпочтительно от 2 до 6, например от 2 до 4 раз, до тех пор, пока уровень органической кислоты в сырой нефти и/или сыром дистилляте нефти не снизится до приемлемого значения.

Стадии (i) и (ii) могут быть осуществлены вместе при помощи колонки с противоточной экстракцией. Сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти, загрязненные органическими кислотами (в дальнейшем, "подаваемый поток нефти"), как правило, вводят вблизи нижней части колонки с противоточной экстракцией, и основную ионную жидкость (в дальнейшем "подаваемый поток основной ионной жидкости") вводят вблизи верхней части колонки с противоточной экстракцией. Слой сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, в котором уменьшается содержание кислоты (в дальнейшем "поток нефтепродукта"), извлекают из верхней части колонки, и экстракционный слой основной ионной жидкости, содержащей проэкстрагированную кислоту (в дальнейшем "экстракционный поток"), вблизи ее дна. Предпочтительно колонка с противоточной экстракцией имеет резервуар для сбора экстракционного слоя основной ионной жидкости. Предпочтительно подаваемый поток нефти вводят в колонку с противоточной экстракцией непосредственно над резервуаром для сбора.

Может быть использовано больше одной колонки с противоточной экстракцией, например от 2 до 6, предпочтительно от 2 до 3 колонок, расположенных в ряд. Предпочтительно колонка с противоточной экстракцией упакована структурированным материалом, например, стеклянными кольцами Рашига, тем самым увеличивая путь потока для нефти и основной ионной жидкости через колонку. Кроме того, колонка с противоточной экстракцией может содержать множество тарелок.

Стадии (i) и (ii) могут осуществляться совместно в контактном центробежном сепараторе, например, центробежный сепаратор, описан в патентах US 4959158, US 5571070, US 5591340, US 5762800, заявках WO 99/12650 и WO 00/29120. Подходящие контактные центробежные сепараторы включают их поставку от фирмы Costner Industries Nevada, Inc. Сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти, загрязненные примесями, содержащими органические кислоты, и основная ионная жидкость могут быть введены в кольцевую зону смешения центробежного сепаратора. Предпочтительно сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти, загрязненные примесями органических кислот, и основную ионную жидкость вводят в качестве отдельных потоков в кольцевую зону смешения. Сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и основную ионную жидкость быстро перемешивают, так, чтобы, по крайней мере, порция примесей органических кислот проэкстрагировалась из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти в основную ионную жидкость. Полученную смесь затем помещают в сепарационную зону, где к смеси прилагается центробежная сила, что обеспечивает четкое разделение нефтяной фазы и экстрагированной фазы основной ионной жидкости. Предпочтительно множество контактных центробежных сепараторов используются в серии предпочтительно от 2 до 6, например от 2 до 3. Предпочтительно входной поток сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти вводят в первый контактный центробежный сепаратор серии, в то время как входной поток основной ионной жидкости вводят в последний центробежный сепаратор серии, таким образом, чтобы сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти, с постепенно уменьшающимся содержанием органической кислоты, переходил от первого до последнего контактного центробежного сепаратора в серии, в то время как основная ионная жидкость, с постепенно увеличивающимся содержанием органической кислоты, переходит от последнего до первого контактного центробежного сепаратора в серии. Таким образом, экстрагированная фаза основной ионной жидкости перемещается из первого контактного центробежного сепаратора и фаза сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти с пониженной кислотностью из последнего контактного центробежного сепаратора серии.

Фаза сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти с пониженной кислотностью (поток нефтепродукта), которую выделяют на стадии (ii) может быть использована непосредственно или подвергаться дальнейшей обработке, например, путем фракционной перегонки. При необходимости, любая остаточная ненанесенная на носитель основная ионная жидкость, которая присутствует в обработанной нефти, может быть извлечена (восстановлена) путем пропускания потока нефтепродукта через колонку с силика-

гелем, такую, чтобы остаточная основная ионная жидкость адсорбировалась на колонке с силикагелем. Адсорбированная основная ионная жидкость может быть в дальнейшем смыта с колонки с силикагелем, используя растворитель для основной ионной жидкости, и основная ионная жидкость может быть восстановлена, путем осушивания растворителя при пониженном давлении. Альтернативно, нефть может быть удалена из остаточной ионной жидкости, используя отгонку низкокипящих фракций с горячим газом, например, горячим газообразным азотом.

В случае нанесенных на носитель основных ионных жидкостей, стадия контактирования (i) и стадия разделения (ii) могут быть также осуществлены вместе, путем пропускания нефти через колонку, загруженную нанесенной основной ионной жидкостью (например, упакованной подложкой). Таким образом, нефть, содержащая органические кислоты, может быть пропущена через колонку, содержащую нанесенную основную ионную жидкость. Органические кислоты становятся связанными с нанесенной основной ионной жидкостью, и нефть, обладающая пониженным содержанием кислоты, удаляют с колонки. Кроме того, или альтернативно, может быть использована установка с неподвижным слоем, имеющая большое количество пластин и/или тарелок.

Способы по настоящему изобретению могут дополнительно включать стадию восстановления основной ионной жидкости. Восстановление основной ионной жидкости предпочтительно включает выделение основной ионной жидкости из органических кислот с помощью методов регенерации.

Процесс регенерации предпочтительно включает:

(i) контактирование основной ионной жидкости с кислотой, обладающей рКа меньше чем 6,75.

Процесс регенерации предпочтительно дополнительно включает следующие стадии:

(ii) контактирование смеси по стадии (i) с растворителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью; и

(iii) отделение растворителя от ионной жидкости.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения, обеспечивается процесс регенерации основной ионной жидкости, содержащей органические кислоты, из сырой нефти/сырого дистиллята нефти, включающий следующие стадии:

(i) контактирование основной ионной жидкости с кислотой, обладающей рКа меньше чем 6,75;

(ii) контактирование смеси по стадии (i) с растворителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью; и

(iii) отделение растворителя от ионной жидкости.

Предпочтительно рКа кислоты является меньше чем 6,25.

Подходящими кислотами для процесса регенерации являются те, которые отвечают вышеуказанным требованиям к рКа. Предпочтительно кислота представляет собой карбоновую кислоту.

Следует иметь в виду, что описанный выше процесс подходит для нанесенных и нанесенных на носитель ионных жидкостей.

Другие подходящие методы регенерации включают:

(1) экстракцию органических кислот растворителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью;

(2) упаривание кислот при пониженном давлении и при температуре меньше, чем температура разложения ионной жидкости, предпочтительно температура меньше чем 200°C;

(3) реакцию кислот с основной ионной жидкостью с образованием (i) продуктов, которые не растворяются в основной ионной жидкости, (ii) продуктов, которые более легко экстрагируются растворителем, который является несмешивающимся с основной ионной жидкостью, или (iii) летучих продуктов, которые более легко отделяются от основной ионной жидкости;

(4) отгонку низкокипящих фракций газом, где горячий газ, например пар или азота пропускают через ионную жидкость, для испарения кислот;

(5) экстракцию кислот с помощью сверхкритической жидкости, например, сжиженного углекислого газа;

(6) мембранное разделение (на основе полимеров, керамики, цеолита и систем жидкость-жидкость), где мембрана селективно проницаема для кислот; а также комбинации этих методов; и

(7) комбинацию двух или более из вышеперечисленных методов.

В одном предпочтительном способе органические кислоты, содержащиеся в отделенной экстрагированной фазе основной ионной жидкости, взаимодействуют с гидроксидом металла Группы 1 и/или Группы 2 (например, гидроксид кальция), так, чтобы по крайней мере одна порция кислоты, предпочтительно, главным образом все кислоты, превратились в их нейтрализованные соли Группы 1 и/или Группы 2 в основной ионной жидкости. Например, экстрагированная фаза основной ионной жидкости может контактировать с твердым гидроксидом металла Группы 1 и/или Группы 2. Не опираясь ни на какую теорию, предполагается, что соли, образованные в результате нейтрализации кислоты Бренстеда основанием Бренстеда могут выпадать в осадок из основной ионной жидкости и могут, таким образом, легко отделяться от нее. Альтернативно, когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, нейтрализованные соли могут быть проэкстрагированы из фазы экстракции основной ионной жидкости в полярный растворитель. Под нерастворимостью в полярном растворителе понимают то,

что основная ионная жидкость имеет растворимость в полярном растворителе меньше чем 50 мг/кг, предпочтительно меньше чем 30 мг/кг, более предпочтительно меньше чем 20 мг/кг, наиболее предпочтительно меньше чем 10 мг/кг, например меньше чем 5 мг/кг. Подходящие полярные растворители включают воду и полярные органические растворители, такие как от C₁ до C₆ алифатические спирты, в частности, метанол или этанол. Когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, предпочтительным является контакт фазы экстракции основной ионной жидкости с раствором гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном растворителе, с генерированием тем самым фазы основной ионной жидкости с уменьшенным содержанием органической кислоты и экстрагированной фазы полярного растворителя, содержащего нейтрализованные соли металлов Группы 1 и/или группы. Когда полярный растворитель представляет собой полярный органический растворитель, объемное соотношение полярного органического растворителя к основной ионной жидкости обычно составляет меньше чем 1:1, предпочтительно менее 0.5:1, более предпочтительно меньше чем 0.25:1, например меньше чем 0.1:1. Полярный органический растворитель может быть затем извлечен путем упаривания растворителя при пониженном давлении, оставляя твердый остаток, содержащий образованные при нейтрализации соли металлов Группы 1 и/или Группы 2. Следовательно, предпочтительным, является взаимодействие экстрагированной фазы основной ионной жидкости с минимальным количеством раствора гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном органическом растворителе. Предпочтительно полярный растворитель представляет собой воду и полученный поток сточных вод, содержащий полученные при нейтрализации соли металлов Группы 1 и/или Группы 2 кислот. Когда метод по настоящему изобретению используется в открытом море на платформе по производству углеводородов, вода предпочтительно представляет собой морскую воду, и поток сточных вод может быть удален, например, будучи введенным в пористый подземный пласт (зона отвода сточных вод). Таким образом, большее количество воды, чем полярного органического растворителя, может быть использовано.

Гидроксиды металлов Группы 1 могут быть выбраны из гидроксида лития, гидроксида натрия и гидроксида калия, предпочтительно гидроксида натрия. Соответственно, гидроксиды металлов Группы 2 выбирают из гидроксида бария, гидроксида магния и гидроксида кальция, предпочтительно гидроксида кальция. Могут использоваться смеси гидроксидов металлов Группы 1 и/или Группы 2. Тем не менее, предпочтительным является использование солей металлов Группы 2 или их смесей из-за риска образования мыла солями кислот с металлами Группы 1, которые могут препятствовать отделению полярного растворителя от основной ионной жидкости. Особенно предпочтительным является гидроксид кальция.

В другом предпочтительном методе, органические кислоты, содержащиеся в отделенной экстрагированной фазе основной ионной жидкости, взаимодействуют с карбонатами металлов Группы 1 и/или Группы 2 (например, доломит - CaMg(CO₃)₂), таким образом, чтобы, по крайней мере, часть кислот, предпочтительно практически все кислоты, превратились в их соли нейтрализации Группы 1 и/или Группы 2. Когда карбонаты представляют собой твердые вещества, фаза ионной жидкости с пониженным содержанием органических кислот может быть извлечена путем фильтрации.

Предполагается, что в случае, когда очищенная нефть представляет собой углеводород, который был получен в открытом море из продуктивного пласта добычи углеводородов, основная ионная жидкость может контактировать с соленой водой, например, морской водой или пластовой (добываемой) водой, на эксплуатационной платформе, где pH морской воды регулируется с помощью основания до значения по крайней мере 8, предпочтительно по крайней мере 10 на протяжении стадии контактирования. Морская вода содержит природные ионы металлов Группы 1 и Группы 2, в количестве, достаточном для образования комплекса с кислотами основной ионной жидкости. Как правило, pH соленой воды, может быть скорректировано до значения в диапазоне от 10 до 12, таким образом, чтобы pH соленой воды после нейтрализации кислот был в диапазоне от 4 до 9. pH морской воды может быть скорректировано, используя гидроксид металла Группы 1 и/или 2, например гидроксид натрия.

Когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, предполагается, что сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти, содержащий органические кислоты, основная ионная жидкость и раствор гидроксида металла Группы 1 и/или 2 в полярном растворителе (предпочтительно вода или метанол) могут быть смешаны вместе в сосуде, оснащенном мешалкой, с последующим разделением нефтяной фазы с уменьшенным содержанием органических кислот, полярного растворителя, содержащего полученные при нейтрализации кислот соли Группы 1 и/или 2, и фазы основной ионной жидкости.

Предполагается также, что сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти, содержащий органические кислоты, может контактировать с основной ионной жидкостью и раствором гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном растворителе (предпочтительно вода или метанол) в противоточной экстракционной колонне. Например, сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти, содержащий органические кислоты, и водный раствор гидроксида металла группы 1 и/или 2, могут быть введены на уровне или вблизи нижней части колонны и основная ионная жидкость на уровне или вблизи верхней части колонны. Таким образом, сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти, имеющий пониженное содержание органических кислот, удаляют из вблизи или из верхней части колонны, основную ионную жидкость удаляют из вблизи или из нижней части колонны и водный раствор полученных нейтрализацией кислот со-

лей Группы 1 и/или 2 удаляют из средней части.

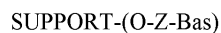
Альтернативно, раствор гидроксида металла Группы 1 и/или 2 в метаноле может быть введен в колонну на уровне или вблизи ее нижней части и, в зависимости от плотности сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, раствор солей металлов Группы 1 и/или Группы 2 нейтрализованных кислот в метаноле, может быть удален как на уровне или из верхней части колонны вместе с нефтью с пониженным содержанием примесей органической кислоты, которые удалялись из среднего положения, так и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти с пониженным содержанием примесей кислот, может быть удален вблизи или из вершины колонны и раствор полученных нейтрализацией кислот солей группы 1 и/или Группы 2 из среднего положения.

Также предусматривается, что основная ионная жидкость, содержащая органические кислоты, может контактировать с помощью от C₁ до C₆ алифатическим спиртом в присутствии катализатора этерификации (например, гетерогенный или гомогенный катализатор этерификации) в условиях, эффективных для преобразования по крайней мере одной порции кислот в соответствующие им эфиры. Эти производные эфира являются более летучими, по сравнению с кислотами и, следовательно, более легко отделяются от основной ионной жидкости, например, путем упаривания при пониженном давлении и при температуре меньше чем 150°C.

Нанесенная на носитель основная ионная жидкость может быть дополнительно регенерирована, путем пропускания раствора гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном растворителе через колонну, так, что кислоты на ней превращаются в соответствующие нейтрализованные соли и их смывают с колонны с помощью полярного растворителя. Соответственно, полярный растворитель представляет собой воду или от C₁ до C₆ алифатический спирт или их смесь. Предпочтительно полярный органический растворитель представляет собой воду, метанол или этанол. Когда основная ионная жидкость является физиосорбированной на колонке с силикагелем, основная ионная жидкость должна быть нерастворима в полярном растворителе, чтобы основная ионная жидкость не смывалась с колонки. Когда полярный растворитель представляет собой воду, полученный поток сточных вод может быть отделен, например, будучи введенным в пористый подземный пласт (зона отвода сточных вод). Когда полярный органический растворитель представляет собой метанол или этанол, растворитель может быть отсушен от нейтрализованных солей при пониженном давлении.

В еще одном аспекте настоящего изобретения, предлагается способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) контактирование сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты с твердым основанием формулы



где SUPPORT представляет собой твердый носитель, предпочтительно выбранный из диоксида кремния (силикагеля), оксида алюминия, оксида алюминия-силикагеля и цеолита;

Z представляет собой бивалентную связывающую группу; и

Bas представляет собой основной фрагмент, имеющий формулу -NR¹R², R¹ и R² независимо выбирают из водорода, C₁-C₈-алкила, C₁-C₈-циклоалкила, C₆-C₁₀-арила, C₆-C₁₀-алкарила или C₆-C₁₀-аралкила; или 4-8-членного гетероциклического кольца, содержащего по крайней мере один основной атом азота; и

(ii) отделение продукта в виде сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, от твердого основания.

Предпочтительно R¹ и R² независимо выбирают из водорода, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила, н-пентила, н-гексила, циклогексила, фенила и бензила.

В одном предпочтительном воплощении Bas представляет собой -NH₂.

Когда Bas представляет собой гетероциклическое кольцо, содержащее по крайней мере один основной атом азота, Bas предпочтительно выбирают из пирролидина, пиперидина, пиперазина, имидазола, пиразола, пиридина, пиридазина, пиримидина и пиазина.

Z может быть ковалентной связью, или C₁-C₁₀-линейной или разветвленной алкильной группой бивалентного алифатического радикала (например, такого как алкилен, алкенилен, циклоалкилен, оксиалкилен, оксиалкиленокси, алкиленоксиалкилен или полиоксиалкилен) или бивалентного ароматического радикала (например, такого как арилен, алкиленарилен или алкиленариленалкилен), необязательно замещенным одной или более группами, выбранными из -NH₂, -NHC(=N)NH₂, -CO₂⁻, -CONH₂, -SH, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкилтио, фенила, имидазолила, индолила и гидроксифенила.

Предпочтительно Z представляет собой:

(a) бивалентный алкиленовый радикал, выбранный из -(CH₂-CH₂)-, (CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH(CH₃))- и -(CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃))-;

(b) бивалентный алкиленоксиалкиленовый радикал, выбранный из -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂)- и -(CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃))-;

(c) бивалентный полиоксиэтиленовый радикал, выбранный из -(CH₂CH₂O)_n, где n является целым

числом в интервале от 1 до 9, или $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$, где m является целым числом в интервале от 1 до 6; и

(d) бивалентный алкиленариленовый или алкиленариленалкеновый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)-$.

Следует иметь в виду, что один твердый носитель (SUPPORT) может иметь большое число боковых -O-Z-Bas групп. В дальнейшем следует понимать, что атом кислорода в -O-Z-Bas фрагменте получают из боковых -ОН групп на силикагеле, оксиде алюминия, силикагеле-оксиде алюминия, или цеолите.

Легко понять, что SUPPORT-(O-Z-Bas) может быть использован в соответствии с одним или несколькими способами, раскрытыми выше и/или переработан, в соответствии с одним или несколькими способами регенерации, описанными выше.

Способы по настоящему изобретению обеспечивают сырую нефть/дистиллят сырой нефти, имеющий пониженное содержание кислоты.

Способы по настоящему изобретению могут быть проведены на морской платформе, на нефтеперерабатывающем заводе, или во время транспортировки нефти, например, в танкере по морю.

Настоящее изобретение будет описано далее в виде примеров.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Примеры

Тестируемые нефти.

Нефти, используемые ниже в примерах, являются следующими:

модельная нефть (додекан с присадкой из нафтеновых кислот (NAs), TAN 3,00 мг/г КОН) и

сырая нефть (Chad сырая нефть (TAN 3,91 мг/г КОН)).

Ионные жидкости.

Серии аминокислотных ионных жидкостей, основанных на катионе метилтрибутиламмония [N_{4.4.4.1}], выбирают для экстракции нафтеновых кислот из модельной и сырой нефти. Ионные жидкости получают, используя известные методы.

Экспериментальные методики.

Общая методика удаления нафтеновых кислот, с использованием оснований с модельной/сырой нефтью с помощью экстракции твердого вещества жидкостью или жидкостной экстракцией.

В образцовый сосуд, содержащий 7,00 г модельной/сырой нефти (TAN 3,00 мг КОН/г и TAN 3,91 соответственно) добавляют соответствующую массу ионной жидкости. Полученную смесь растворов перемешивают в течение необходимого промежутка времени при определенной температуре. В случае экстракции жидкость-жидкость, образец затем центрифугируют при 3000 об/мин в течение 10 мин. После разделение фаз, ~5,00 г модельной/сырой нефти отбирают и анализируют путем титрования.

Общая методика рециклизации ионных жидкостей и твердых оснований, используя карбоновую кислоту.

После разделения фаз к полученному нижнему слою добавляют 15 мл воды, насыщенной CO₂. Полученную смесь перемешивают в течение 1 ч и затем мутный раствор центрифугируют при 3000 об/мин в течение 60 мин. В случае экстракций ионной жидкости верхний слой нефтяной фазы удаляют и нижний водный слой сушат, что дает ионную жидкость, которую перерабатывают в соответствии с описанной выше методикой. В случае твердых оснований, как нефтяную фазу, так и водную фазу удаляют перед переработкой.

Общая методика по переработке ионных жидкостей, использующая гидроксид кальция (т.е. гидроксида металла).

После разделения фаз к полученному нижнему слою добавляют 15 мл водного 0.025 М раствора гидроксида кальция. Раствор перемешивают в течение 1 ч и затем полученный мутный раствор центрифугируют при 3000 об/мин в течение 60 мин. Для экстракций ионной жидкости верхний слой нефтяной фазы удаляют и нижнюю водную фазу фильтруют и сушат, что дает ионную жидкость, которую перерабатывают в соответствии с общей методикой, описанной выше.

Общая методика для переработки ионных жидкостей, используя доломит (т.е. карбонаты).

После разделения фаз, к полученному нижнему слою добавляют 2 мл дистиллированной воды. Перемешивают в течение 5 мин и к раствору добавляют 0,100 г доломита. Раствор перемешивают в течение 1 ч, спустя который, полученную суспензию фильтруют. Полученный фильтрат сушат, что дает ионную жидкость, которую перерабатывают в соответствии с общей методикой, описанной выше.

Нанесенные на носитель основные ионные жидкости.

Две основные ионные жидкости на основе лизина и пролина были протестированы на образцах сырой нефти, и результаты представлены ниже в табл. 1.

Результаты ясно показывают, что обе пролилатная и лизинатная системы OIL:IL (нефть:ионная жидкость) с соотношением масс ~ 100:1 способны уменьшить содержание нафтеновых кислот в сыром веществе до уровня ниже 0,1 мг/г.

Аналогичные результаты были получены в тестах с использованием серината.

Таблица 1

Результирующее значение TAN при экстракции ~7 г сырой нефти с [N_{4,4,4,1}] [Лизинат] и [Пролинат]

№	Ионная жидкость	Масса ионной жидкости (г)	Количество ионной жидкости (ммоль)	Соотношение по массе нефть:ионная жидкость	Сырая нефть Результирующее значение TAN
1	N[Lys]	0,065	0,19	111	<0,1
2	N[Pro]	0,072	0,23	99	<0,1

Переработка нанесенных на носитель основных ионных жидкостей.

Применение ионных жидкостей в качестве реагентов для удаления нефтяных кислот из нефти были далее исследованы, путем введения этих реагентов в рецикл.

Табл. 2 (ниже) демонстрирует преимущества регенерации путем промывки с помощью карбоновой кислоты, в соответствии с аспектом настоящего изобретения, в сравнении со способом без регенерации. Используют две основные ионные жидкости, полученные из серина и таурина.

Таблица 2

Сравнение радикала [N_{4,4,4,1}] [серината] и [N_{4,4,4,1}] [таурината] с регенерацией и без регенерации с использованием карбоновой кислоты, по результирующим значениями TAN для модельной нефти

Ионная жидкость 0.25 г	Нерегенерированная (мг/г KOH)			Промывка карбоновой кислотой (мг/г KOH)		
	1	2	3	1	2	3
N[Ser]	0,24	0,27	0,44	0,24	0,24	0,28
N[Nau]	0,98	1,30	1,59	1,00	1,12	1,15

В обеих изученных ионных жидкостях конечное значение TAN увеличивается в том случае, если аминокислотная основная ионная жидкость рециркулируется без регенерации. Напротив, использование регенерации карбоновой кислотой аминокислотной основной ионной жидкости приводит к сохранению высокой активности, и в некоторых случаях почти к первоначальной аминокислотной основной ионной жидкости.

Табл. 3 (ниже) демонстрирует преимущества регенерации, используя соли металлов, в соответствии с аспектом настоящего изобретения, по сравнению с отсутствием регенерации. В обоих случаях условий с рециркуляцией, используя гидроксид кальция или доломит, наблюдается высокая активность, по сравнению с нерегенерированной ионной жидкостью.

Таблица 3

Сравнение радикала [N₄₄₁][лизинат](0,18 г) с регенерацией и без регенерации с использованием Ca(OH)₂ или доломита по результирующим значениям TAN для модельной нефти

№ эксперимента	Нерегенерированная (мг/г KOH)	Ca(OH) ₂ (мг/г KOH)	Доломит (мг/г KOH)
1	0,72	0,67	0,69
2	2,12	1,13	0,89
3	2,88	1,99	1,83

Вышеуказанные результаты из табл. 2 и 3 демонстрируют несколько недорогих и простых способов переработки основной ионной жидкости.

Нанесенные на носитель основные ионные жидкости.

Лизинатную ионную жидкость наносят на силикагель (III:SiO₂ по массе 1:2) путем влажного импрегнирования, и качество его функционирования сравнивают при различных соотношениях ионной жидкости к нефти по массе (см. табл. 4 ниже).

Результаты в табл. 4 демонстрируют, что высокие соотношения по массе OIL:IL (нефть:ионная жидкость) могут быть использованы для удаления нефтяных кислот, и эти соотношения являются больше, чем в случае соответствующей двухжидкостной системы. Еще одним преимуществом нанесенных на носитель основных ионных жидкостей является, то, что взвешивание точного количества ионной жидкости является более осуществимым.

Таблица 4

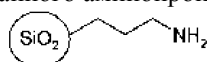
Результирующие значения TAN при экстракции ~7 г сырой нефти при 50°C в течение 15 мин при различных соотношениях масс нанесенного [N_{4,4,4,1}] [Лизинат]

№	Ионная жидкость	Масса ионной жидкости (г)	Количество ионной жидкости (ммоль)	Соотношение по массе нефть:ионная жидкость	Сырая нефть Результирующее значение TAN
1	N[Lys]	0,023	0,07	304	2,13
2	N[Lys]	0,033	0,09	212	1,93
3	N[Lys]	0,040	0,12	175	1,60
4	N[Lys]	0,058	0,17	120	1,22

Основные твердые вещества.

Использование основных твердых веществ для твердофазной адсорбции нафтеновых кислот было изучено, используя ковалентно связанные органические основания, такие как аминопропильный силикагель (см. структуру ниже), результаты которого представлены в табл. 5 (также ниже).

Структура 1. Структура ковалентно связанного аминопропильного силикагеля



Как было отмечено, нанесенные на носитель основные ионные жидкости, аминопропильные силикагели показали уменьшение нафтеновых кислот в обеих модельных системах - нефть и сырая нефть. Хотя, кажется, эти результаты уступают результатам с основными ионными жидкостями и нанесенными на носитель основными ионными жидкостями, одним важным преимуществом является то, что аминопропильные силикагели сводят на нет потенциал для выщелачивания реагента в объеме нефти.

Таблица 5

Остаточное значение TAN после экстракции жидкой фазы, при использовании аминопропильных силикагелей

Силикагель 1,0 г	N содержание (моль/г)	Модельная нефть	Сырая нефть
Силикагель 1	1,27	2,47	3,81
Силикагель 2	1,14	2,27	3,03
Силикагель 3	1,87	0,21	1,06
Силикагель 4	2,11	0,20	1,83

Рецикл основных твердых веществ.

Как и в экспериментах по рециклу основной ионной жидкости, регенерация аминопропильных силикагелей может быть также достигнута при использовании карбоновых кислот (см. табл. 6 ниже).

Таблица 6

Рецикл аминопропильных силикагелей/модельной нефти, с использованием промывок карбоновыми кислотами

Силикагель 1,0 г	Нерегенерированная		Промывка карбоновыми кислотами	
	TAN 1	TAN 2	TAN 1	TAN 2
Силикагель 2	2,31	2,93	2,27	2,73
Силикагель 3	0,41	1,13	0,21	0,34
Силикагель 4	0,35	1,34	0,20	0,24

Силикагели 2 и 3 показывают аналогичную активность после регенерации, по сравнению с начальными экспериментами. Напротив, при отсутствии регенерации экстракционная способность данных твердых веществ значительно снижается.

Выводы.

Использование выбранных основных ионных жидкостей настоящего изобретения позволяет снизить уровни TAN у сырой нефти до значения <0.1 при соотношении OIL:IL (нефть:ионная жидкость) таким же высоким, как ~100:1.

Твердые носители этих ионных жидкостей, такие как лизинат аммония, позволяют значительно снизить содержание нафтеновых кислот, которое может быть достигнуто при соотношении OIL: IL выше чем 300:1.

Использование ковалентно связанных органических оснований может быть так же применено в качестве несущих реагентов для удаления нафтеновых кислот из сырой нефти.

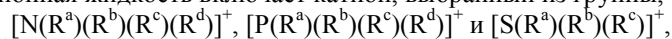
Такие реагенты как ионная жидкость и аминопропильный силикагель, могут быть эффективно введены в рецикл после проведения простой регенерации, используя ряд различных методов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, где сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе более чем 40:1; и

(ii) получение продукта в виде сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкости, причем основная ионная жидкость включает катион, выбранный из группы, состоящей из:



где R^a , R^b , R^c и R^d , каждый независимо, выбраны из водорода, C_1 - C_{30} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, причем указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, -CN, -NO₂, C_6 - C_{10} -арила и C_7 - C_{10} -алкарила, -CO₂(C_1 - C_6)алкила, -OC(O)(C_1 - C_6)алкила.

2. Способ по п.1, в котором органические кислоты представляют собой нафтеновые кислоты.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе вплоть до 300:1.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе вплоть до 200:1.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе 50:1.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе 100:1.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором основной анион выбирают из серината, лизината, пролината, таурината и треонината.

8. Способ по п.7, в котором основной анион выбирают из лизината, пролината и серината.

9. Способ по п.1, в котором носитель выбирают из диоксида кремния, оксида алюминия, оксида алюминия-диоксида кремния или цеолита.

10. Способ по п.9, в котором носитель представляет собой диоксид кремния.

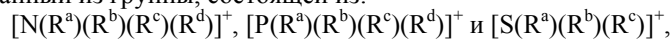
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ионная жидкость адсорбирована на носителе в соотношении по массе ионная жидкость:носитель от 10:1 до 1:10.

12. Способ по п.11, в котором ионная жидкость адсорбирована на носителе в соотношении по массе ионная жидкость:носитель от 1:2 до 2:1.

13. Способ удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащих органические кислоты, с основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината, где сырую нефть и/или дистиллят сырой нефти и ионную жидкость приводят в контакт в соотношении по массе более чем 40:1; и

(ii) получение продукта в виде сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего пониженной кислотностью, который отделяют от основной ионной жидкости, причем основная ионная жидкость включает катион, выбранный из группы, состоящей из:



где R^a , R^b , R^c и R^d , каждый независимо, выбраны из водорода, C_1 - C_{30} -линейной или разветвленной алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, причем указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, -CN, -NO₂, C_6 - C_{10} -арила и C_7 - C_{10} -алкарила, -CO₂(C_1 - C_6)алкила, -OC(O)(C_1 - C_6)алкила.

14. Способ по п.13, в котором основной анион выбирают из серината, лизината и пролината.

15. Способ по п.13, в котором основной анион выбирают из гистидината и таурината.

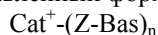
16. Способ по любому из пп.13-15, в котором основная ионная жидкость имеет температуру плавления ниже чем 150°C.

17. Способ по любому из пп.13-16, в котором органические кислоты представляют собой нафтеновые кислоты.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором органические кислоты удаляют из сырой нефти или дистиллята сырой нефти, выбранных их сжиженного нефтяного газа, бензина, нефти, керосина, дизельного топлива, нефтяного топлива, смазочного масла и твердого парафина или их смеси.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором основная ионная жидкость допол-

нительно включает основной катион, представленный формулой



где Cat^+ представляет собой положительно заряженный фрагмент;

Bas представляет собой основной фрагмент;

Z представляет собой ковалентную связь, объединяющую Cat^+ и Bas , или представляет собой двухвалентную связующую группу; и

n представляет собой целое число от 1 до 3.

20. Способ по п.19, в котором n имеет значение 1.

21. Способ по п.19 или 20, в котором Bas включает гетероциклическую кольцевую систему, содержащую основной атом азота.

22. Способ по п.19 или 20, в котором Bas представляет собой группу формулы $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$, $-\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$, $-\text{SR}^3$ или $-\text{OR}^3$, в которой R^1 и R^2 независимо выбирают из водорода, алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, или, в случае $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ группы, R^1 и R^2 вместе с промежуточным атомом азота образуют часть гетероциклического кольца и R^3 выбирают из алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила.

23. Способ по п.22, в котором R^1 , R^2 и R^3 выбирают из метила, этила, *n*-пропила, изопропила, *n*-бутила, изобутила, трет-бутила, *n*-пентила, *n*-гексила, циклогексила, бензила и фенила, или, в случае $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ группы, R^1 и R^2 вместе представляют собой тетраметиленовую или пентаметиленовую группу, необязательно замещенную одной или более C_{1-4} алкильными группами.

24. Способ по любому из пп.19-23, в котором Z представляет собой двухвалентный органический радикал, имеющий от 1 до 18 атомов углерода.

25. Способ по п.24, где Z представляет двухвалентный алкиленовый радикал, выбранный из:

(а) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

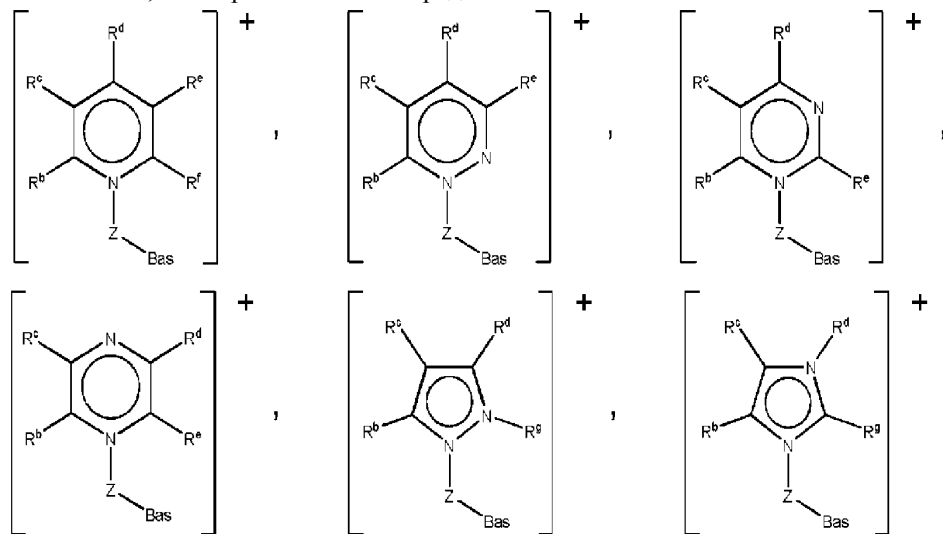
(б) двухвалентный алкиленоксиалкиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

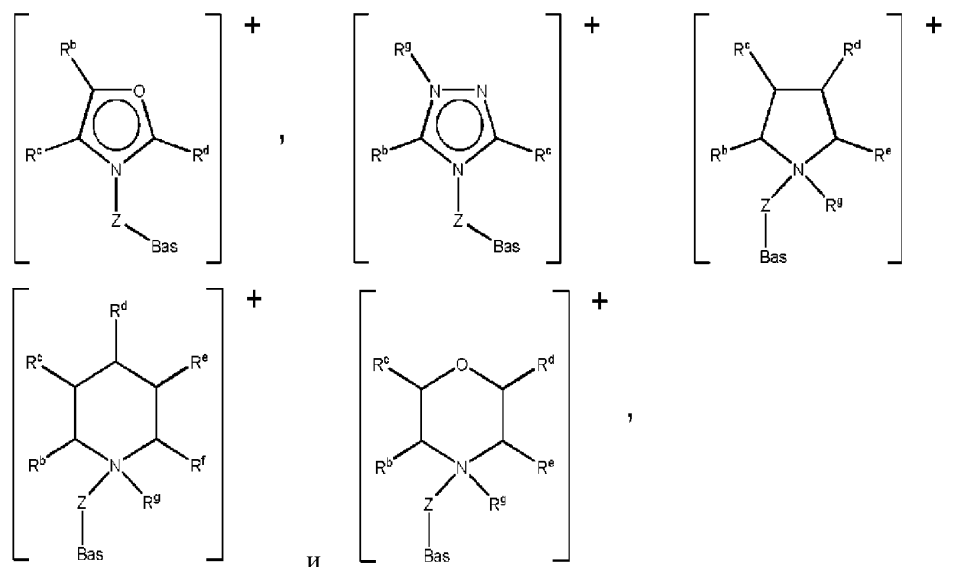
(с) двухвалентный полиоксиэтиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, где n является целым числом в интервале от 1 до 9, или $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$, где m является целым числом в интервале от 1 до 6; или

(д) двухвалентный алкиленариленовый или алкиленариленалкиленовый радикал, выбранный из $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)-$.

26. Способ по любому из пп.19-25, в котором Cat^+ представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру, выбранную из группы, состоящей из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодецениа, диазабициклононениа, диазабициклоундецениа, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксатиазолия, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, тиофения, тиурония, триазадецениа, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

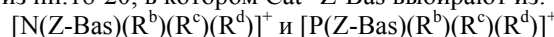
27. Способ по п.26, в котором $\text{Cat}^+-\text{Z-Bas}$ представляет собой:





где Bas и Z имеют значения, указанные в любом из пп.4-10; и R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g независимо выбирают из водорода, C_1 - C_{40} -алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы, где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_6 - C_{10} -арила, CN, OH, NO_2 , C_7 - C_{30} -аралкила и C_7 - C_{30} -алкарिला, или любые два из R^b , R^c , R^d , R^e и R^f , присоединенные к соседним атомам углерода кольцевой структуры, образуют метиленовую цепь $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число от 3 до 5.

28. Способ по любому из пп.18-20, в котором $Cat^+-Z-Bas$ выбирают из:



где Bas и Z имеют значения, указанные в любом из пп.18-22, и каждый из R^b , R^c и R^d независимо выбирают из метила и этила.

29. Способ по любому из пп.1-17, 19-28, в котором вещество, подвергающееся удалению кислоты, представляет собой сырую нефть или дистиллят сырой нефти, выбранные из сжиженного нефтяного газа, бензина, газового масла, дизельного топлива, топливо для реактивных двигателей, керосина, печного топлива для домов и их смеси.

30. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий восстановление основной ионной жидкости.

31. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий восстановление основной ионной жидкости из органических кислот путем процесса регенерации.

32. Способ по п.31, в котором процесс регенерации включает:

(i) приведение в контакт основной ионной жидкости с кислотой, имеющей pKa меньше чем 6,75.

33. Способ по п.26, в котором процесс регенерации включает следующие стадии:

(ii) приведение в контакт смеси со стадии (i) с растворителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью; и

(iii) отделение растворителя от ионной жидкости.

34. Способ по п.32, в котором pKa кислоты меньше чем 6,25.

35. Способ по п.32, в котором кислота представляет собой карбоновую кислоту.

