

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046141**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.09

(21) Номер заявки
202290394

(22) Дата подачи заявки
2020.07.24

(51) Int. Cl. **C10G 21/12** (2006.01)
C10G 21/27 (2006.01)
C10G 21/28 (2006.01)
C10G 53/06 (2006.01)

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НЕОЧИЩЕННОЙ НЕФТИ**

(31) **19188121.8**

(32) **2019.07.24**

(33) **EP**

(43) **2022.04.05**

(86) **PCT/US2020/043426**

(87) **WO 2021/016528 2021.01.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
Фишер Кай Юрген, Сипма Сибс (NL)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **US-A1-2011155645
WO-A1-0046322
US-A1-2009107890
US-B1-8961780
GB-A-1554767**

(57) Данное изобретение предлагает способ удаления загрязняющих веществ из загрязненной неочищенной нефти в резервуаре, причем указанный способ включает следующие этапы: i) подача потока органического растворителя в резервуар, содержащий указанную неочищенную нефть; ii) смешивание указанной неочищенной нефти и указанного потока органического растворителя, а затем обеспечение образования нижней фазы органического растворителя, содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть указанных загрязняющих веществ; iii) удаление указанной нижней фазы из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в резервуаре; iv) необязательно, повторение этапов с i) по iii) один или большее количество раз с дополнительными потоками органического растворителя; v) затем подача водного потока в резервуар; vi) смешивание указанного водного потока с оставшейся неочищенной нефтью в резервуаре и обеспечение образования водной нижней фазы; vii) удаление водной нижней фазы из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в резервуаре и viii) необязательно, повторение этапов с v) по vii) один или большее количество раз с дополнительными водными потоками.

046141 B1

046141 B1

Область техники

Данное изобретение направлено на способ удаления загрязняющих веществ из потока углеводородов, таких как неочищенная нефть.

Уровень техники

Неочищенная нефть представляет собой смесь многих веществ, которые часто трудно разделить. Наряду с нужными углеводородами неочищенная нефть содержит ароматические и полиароматические материалы, такие как битумы, которые необходимо удалить перед производством нужных продуктов. Неочищенная нефть может содержать также множество загрязняющих веществ, в том числе загрязняющих веществ природного происхождения, таких как фрагменты горных пород и соленая вода, а также растворенные химические соединения, такие как углеводороды, содержащие гетероатомы. Кроме того, материалы, не встречающиеся в природе, могут загрязнять неочищенную нефть во время добычи и обработки.

После поступления неочищенной нефти на нефтеперерабатывающий завод загрязняющие вещества необходимо устранить, чтобы предотвратить проблемы, возникающие в результате загрязнения и коррозии технологического оборудования, превышения допустимых уровней выбросов или отходов или отравления установок ниже по потоку, например, путем снижения активности катализатора. Некоторые загрязняющие вещества можно удалить с помощью мембран или фильтров (смотрите, например, документ WO 2010070029). Другие загрязняющие вещества труднее удалить перед переработкой нефти.

Органические хлориды иногда используют в качестве растворителя на объектах нефтедобычи, и поступали сообщения о саботаже, когда органические хлориды добавляли в потоки неочищенной нефти предположительно для преднамеренного нарушения каналов поставок. Органические хлориды, такие как тетрахлорметан, трихлорметан (хлороформ) и дихлорметан, представляют особую проблему на нефтеперерабатывающих заводах, поскольку их присутствие в процессе переработки приводит к образованию соляной кислоты. Соляная кислота воздействует на металл, вызывая коррозию оборудования и связанный с этим риск утечек и других инцидентов, связанных с безопасностью. Кроме того, существуют строгие законодательные нормы, касающиеся загрязнения органическими хлоридами неочищенной нефти для производства топлива, по причине их воздействия на увеличение выбросов диоксинов в газообразных отходах сгорания.

На нефтеперерабатывающих заводах допустимы очень низкие уровни (предпочтительно нулевые) органических хлоридов. В случаях загрязнения неочищенной нефти органическими хлоридами типичный способ обработки такой неочищенной нефти заключается в разбавлении загрязненной неочищенной нефти неочищенной нефтью, не содержащей таких загрязнений, чтобы обеспечить нефтеперерабатывающий завод потоком с достаточно низкими уровнями органических хлоридов, которые допускаются нефтеперерабатывающим заводом и соответствуют нормам. Однако такой способ неэффективен и сложен с точки зрения логистики и хранения, если уровни загрязнения существенно превышают допустимые пределы.

Документ US 4764256 описывает удаление полихлорированных бифенильных соединений (ПХБ) из загрязненной ими нефти в сложном многоступенчатом процессе экстракции.

Документ CN 106833719 описывает способ экстракции и разделения неочищенной нефти, включающий этап применения экстракции неочищенной нефти селективным растворителем, в которой селективный растворитель включает полярный апротонный растворитель.

Было бы крайне желательно предложить упрощенный способ удаления химических загрязняющих веществ, в частности, органических хлоридов, из неочищенной нефти. Было бы еще более предпочтительно, если бы такой способ можно было осуществлять без добавления сложного оборудования и инфраструктуры.

Сущность изобретения

Данное изобретение предлагает способ удаления загрязняющих веществ из загрязненной неочищенной нефти в резервуаре, указанный способ включает следующие этапы:

- i) подача потока органического растворителя в резервуар, содержащий указанную неочищенную нефть;
- ii) смешивание указанной неочищенной нефти и указанного потока органического растворителя, а затем обеспечение образования нижней фазы органического растворителя, содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть указанных загрязняющих веществ;
- iii) удаление указанной нижней фазы органического растворителя из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в резервуаре;
- iv) необязательно, повторение этапов с i) по iii) один или большее количество раз с дополнительными потоками органического растворителя;
- v) затем подача водного потока в резервуар;
- vi) смешивание указанного водного потока с оставшейся неочищенной нефтью в резервуаре и обеспечение образования водной нижней фазы;
- vii) удаление водной нижней фазы из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в ре-

зервуаре и

viii) необязательно, повторение этапов с v) по vii) один или большее количество раз с дополнительными водными потоками.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 показывает графическое представление способа по данному изобретению.

Фиг. 2 показывает типовой, но не имеющий ограничительного характера вариант реализации резервуара (1), используемого в способе по данному изобретению.

Сущность изобретения

Хотя способ по данному изобретению и потоки, используемые в указанном способе, описаны с использованием терминов "содержащий" или "включающий" один или большее количество различных описанных этапов и компонентов, соответственно, они могут также "состоять в основном из" или "состоять из" указанных одного или большего количества различных описанных этапов и компонентов, соответственно.

В контексте данного изобретения в случае, если поток или фаза содержит два или большее количество компонентов, эти компоненты следует выбирать в общем количестве, не превышающем 100%.

Кроме того, если для свойства указаны верхний и нижний пределы, то также подразумевается диапазон значений, определяемый комбинацией любого из верхних пределов с любым из нижних пределов.

Неожиданно было обнаружено, что многие загрязняющие вещества можно удалить из загрязненной неочищенной нефти с помощью простого способа, включающего в первую очередь этапы смешивания неочищенной нефти с потоком органического растворителя, разделения двух фаз и удаления нижней фазы, содержащей растворитель. Эти этапы предпочтительно повторяют несколько раз. Затем проводят аналогичный процесс с использованием водного потока один или предпочтительно большее количество раз.

Способ по данному изобретению можно выполнять в любом резервуаре, в котором можно эффективно смешивать два потока жидкости. Преимущественно указанный способ можно выполнять в резервуарах для хранения неочищенной нефти, если они оборудованы некоторыми механизмами для перемешивания содержимого, обеспечивающими простое решение для работы с поставками загрязненной неочищенной нефти. Смешивание можно выполнять любым подходящим способом, который обеспечивает полное соприкосновение между потоком растворителя или воды и неочищенной нефтью. Указанные способы включают, но без ограничения, пропускание потока органического растворителя или воды через неочищенную нефть под действием силы тяжести; смешивание с применением перемешивающего устройства, такого как мешалка, распылитель или насос; и рециркуляция содержимого резервуара через внешний трубопровод. Один способ смешивания потока растворителя или воды и неочищенной нефти заключается в закачке указанного потока растворителя или воды в резервуар, содержащий указанную неочищенную нефть, с помощью насоса с достаточным напором, обеспечивающим смешивание потока растворителя или воды и неочищенной нефти. В особенно предпочтительном варианте реализации данного изобретения смешивание осуществляют путем рециркуляции, то есть путем удаления части содержимого резервуара в одной точке резервуара и ее циркуляции через внешний трубопровод, предпочтительно с помощью насоса, перед ее возвращением в резервуар в другой точке.

Загрязняющие вещества, удаляемые из неочищенной нефти в способе по данному изобретению, содержат полярные компоненты. Полярные компоненты включают соли и/или органические соединения, содержащие гетероатомы. Соли могут включать органические и/или неорганические соли. Соли могут содержать аммоний, щелочной металл, щелочно-земельный металл или переходный металл в качестве катиона и карбоксилат, сульфат, фосфат или галогенид в качестве аниона. Органические соединения, содержащие гетероатомы, содержат один или большее количество гетероатомов, которые могут представлять собой кислород, азот, серу и/или галоген. Органические соединения, содержащие гетероатомы, могут быть алифатическими или ароматическими.

Количество указанных загрязняющих веществ, присутствующих в неочищенной нефти перед обработкой по данному изобретению, может составлять более 0 мас.% или по меньшей мере 0,5 мас.%, или по меньшей мере 1 мас.%, или по меньшей мере 3 мас.%, или по меньшей мере 5 мас.%, или по меньшей мере 10 мас.%, или по меньшей мере 15 мас.%, или по меньшей мере 20 мас.% и может составлять не более 30 мас.% или не более 20 мас.%, или не более 10 мас.%, или не более 5 мас.%мас.%.

Способ по данному изобретению особенно благоприятен для удаления органических галогенидов, в частности, органических хлоридов из неочищенной нефти. Таким образом, можно сказать, что предпочтительно загрязняющие вещества, удаляемые из неочищенной нефти, представляют собой органические хлориды. Такие органические хлориды включают, но без ограничения, хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, винилхлорид, хлорбензол, фреон 113, хлоропрен, дихлорид пропилена, дихлорметан и трихлорэтилен. Такие органические хлориды недопустимы в процессах нефтепереработки на очень высоких уровнях. Следовательно они считаются загрязняющими веществами на очень низких уровнях.

Общее количество загрязняющих органических хлоридов, присутствующих в загрязненной неочищенной нефти перед обработкой по данному изобретению, составляет более 0 ppmw или более 10 ppmw

или по меньшей мере 20 ppmw, или по меньшей мере 50 ppmw, или по меньшей мере 100 ppmw, и может составлять не более 5000 ppmw или не более 3000 ppmw от общей массы неочищенной нефти.

Загрязненная неочищенная нефть может представлять собой любую неочищенную нефть, которая еще не подвергалась переработке. Предпочтительно указанная неочищенная нефть представляет собой стабилизированную неочищенную нефть, то есть, неочищенную нефть, которая была обработана в сепараторе или накопительных ступенях сепараторов и стабилизаторов для удаления газа и воды.

В способе по данному изобретению поток органического растворителя подают в резервуар, содержащий указанную неочищенную нефть; неочищенную нефть и поток органического растворителя смешивают, а затем перемешивание прекращают, позволяя образоваться нижней фазе, содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть указанных загрязняющих веществ. Эту нижнюю фазу удаляют из резервуара, оставляя остальную неочищенную нефть в резервуаре. Предпочтительно затем эти этапы повторяют один или большее количество раз.

Поток органического растворителя можно подавать непосредственно в резервуар или его можно подавать опосредованно, например, в варианте реализации изобретения, в котором смешивание осуществляют путем рециркуляции, путем подачи потока органического растворителя во внешний трубопровод, через который циркулирует часть содержимого резервуара.

Массовое отношение потока органического растворителя к неочищенной нефти в резервуаре может составлять по меньшей мере 0,05:1 или по меньшей мере 0,2:1, или по меньшей мере 0,5:1, или по меньшей мере 1:1, или по меньшей мере 2:1, или по меньшей мере 3:1 и может составлять не более 5:1 или не более 3:1, или не более 2:1, или не более 1:1.

Температура в резервуаре может составлять по меньшей мере 0°C или по меньшей мере 20°C, или по меньшей мере 30°C, или по меньшей мере 40°C, или по меньшей мере 50°C и может составлять не более 200°C или не более 150°C, или не более 100°C, или не более 70°C, или не более 60°C, или не более 50°C, или не более 40°C.

Давление в резервуаре может составлять по меньшей мере 100 мбар абс. или по меньшей мере 500 мбар абс., или по меньшей мере 1 бар абс., или по меньшей мере 1,5 бар абс., или по меньшей мере 2 бар абс. и может составлять не более 20 бар абс. или не более 15 бар абс., или не более 10 бар абс., или не более 5 бар абс., или не более 3 бар абс., или не более 2 бар абс., или не более 1,5 бар абс.

Температура и давление в резервуаре предпочтительно такие, что все содержимое резервуара остается в жидком состоянии.

Органический растворитель в потоке органического растворителя, подаваемом в резервуар в данном способе, предпочтительно имеет плотность, которая по меньшей мере на 1% или по меньшей мере на 5%, или по меньшей мере на 8%, или по меньшей мере на 10%, или по меньшей мере на 15%, или по меньшей мере на 20% и не более чем на 200% или не более чем на 100%, или не более чем на 50%, или не более чем на 40%, или не более чем на 35%, или не более чем на 30% выше плотности загрязненной неочищенной нефти.

Кроме того, предпочтительно, чтобы органический растворитель в потоке органического растворителя содержал один или большее количество гетероатомов, которые могут представлять собой кислород, азот и/или серу. И кроме того, предпочтительно, чтобы указанный растворитель был термически стабильным при температуре 200°C. И кроме того, указанный растворитель может иметь температуру кипения, которая составляет по меньшей мере 50°C или по меньшей мере 80°C, или по меньшей мере 100°C, или по меньшей мере 120°C и не более 300°C или не более 200°C или не более 150°C.

В частности, органический растворитель в потоке органического растворителя может представлять собой водный раствор соли четвертичного аммония, в частности, хлорид триоктилметиламмония или хлорид метилтрибутиламмония, или может быть выбран из одной или большего количества групп, состоящих из диолов и триолов, в том числе моноэтиленгликоль (МЭГ), монопропиленгликоль (МПП) и любой изомер бутандиола; простых эфиров гликоля, в том числе олигоэтиленгликоли, в том числе диэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль и их простые эфиры, в том числе диметиловый эфир диэтиленгликоля; амидов, в том числе N-алкилпирролидон, в котором алкильная группа может содержать от 1 до 8 или от 1 до 3 атомов углерода, в том числе N-метилпирролидон (НМП), и диалкилформамид, в котором алкильная группа может содержать от 1 до 8 или от 1 до 3 атомов углерода, в том числе диметилформамид (ДМФ); диалкилсульфоксид, в котором алкильная группа может содержать от 1 до 8 или от 1 до 3 атомов углерода, в том числе диметилсульфоксид (ДМСО); сульфолан; N-формилморфолин (НФМ); и компонентов, содержащих фурановое кольцо, в том числе фурфурол, 2-метилфуран и фурфуриловый спирт. Более предпочтительно органический растворитель в потоке органического растворителя представляет собой упомянутый выше N-алкилпирролидон, в частности, НМП или фурановое кольцо, содержащее компонент, в частности, фурфурол. Наиболее предпочтительно указанный растворитель представляет собой НМП.

Указанный органический растворитель может содержать также небольшое количество воды, например, по меньшей мере 0,5 мас.% или по меньшей мере 1 мас.%. Подходящий органический растворитель содержит не более 10 мас.%, предпочтительно не более 5 мас.% воды. Например, органический растворитель может представлять собой НМП, содержащий по меньшей мере 0,5 мас.% или по меньшей

мере 1 мас.% и не более 10 мас.% или не более 5 мас.% воды.

Кроме того, органический растворитель в потоке органического растворителя может иметь расстояние параметра растворимости Хансена $R_{a,гептан}$ по отношению к гептану, определяемое при 25°C, по меньшей мере 10 МПа^{1/2}, предпочтительно по меньшей мере 15 МПа^{1/2} и не более 30 МПа^{1/2}, предпочтительно не более 25 МПа^{1/2}. И кроме того, органический растворитель в потоке органического растворителя может иметь разницу расстояния параметра растворимости Хансена $R_{a,гептан}$ по отношению к гептану по сравнению с расстоянием параметра растворимости Хансена $R_{a,толуол}$ по отношению к толуолу, определяемую при 25°C, по меньшей мере 1,5 МПа^{1/2}, предпочтительно по меньшей мере 2 МПа^{1/2} и не более 4,5 МПа^{1/2}, предпочтительно не более 4 МПа^{1/2}. В частности, предпочтительно, чтобы органический растворитель в потоке органического растворителя имел $R_{a,гептан}$ по меньшей мере 10 МПа^{1/2} или по меньшей мере 15 МПа^{1/2} и разницу $R_{a,гептан}$ по сравнению с $R_{a,толуол}$ (то есть, $R_{a,гептан} - R_{a,толуол}$) не более 4,5 МПа^{1/2} или не более 4 МПа^{1/2}.

Параметры растворимости Хансена (ПРХ) можно использовать в качестве средства прогнозирования сходства одного компонента по сравнению с другим компонентом. Конкретнее, каждый компонент характеризуют три параметра Хансена, каждый, как правило, выражен в МПа^{0,5}: δ_d , обозначающий энергию от дисперсионных сил между молекулами; δ_p , обозначающий энергию от дипольных межмолекулярных сил между молекулами; и δ_h , обозначающий энергию от водородных связей между молекулами. Средство между соединениями можно описать с помощью многомерного вектора, который количественно определяет эти атомные и молекулярные взаимодействия растворителя, в виде расстояния R_a параметра растворимости Хансена (ПРХ), которое определено в Уравнении (1)

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (1)$$

где

R_a = расстояние в пространстве ПРХ между соединением 1 и соединением 2 (МПа^{0,5});

δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1} = параметр Хансена (или эквивалент) для соединения 1 (в МПа^{0,5});

δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2} = параметр Хансена (или эквивалент) для соединения 2 (в МПа^{0,5}).

Таким образом, чем меньше значение R_a для данного растворителя, рассчитанное по отношению к соединению, подлежащему извлечению (то есть, соединение, подлежащее извлечению, представляет собой соединение 1, а растворитель представляет собой соединение 2, или наоборот), тем выше будет средство этого растворителя к соединению, подлежащему извлечению.

Параметры растворимости Хансена для множества растворителей можно найти, среди прочего, в издании CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition by Allan F.M. Barton, CRC press 1991; Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook by Charles M. Hansen, CRC press 2007.

Предпочтительно этапы с i) по iii) способа по данному изобретению повторяют в свою очередь один или большее количество раз. То есть, в каждом повторении поток органического растворителя подают в резервуар, содержащий указанную неочищенную нефть; неочищенную нефть и поток органического растворителя смешивают, перемешивание прекращают, позволяя образоваться нижней фазе, содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть указанных загрязняющих веществ. Эту нижнюю фазу удаляют из резервуара, а остальную неочищенную нефть удерживают в резервуаре в каждом цикле повторений.

Более предпочтительно этапы с i) по iii) указанного способа повторяют 2 или большее количество раз, то есть этапы с i) по iii) выполняют в общем 3 или большее количество раз. Еще более предпочтительно этапы с i) по iii) указанного способа повторяют 3 или большее количество раз, то есть этапы с i) по iii) выполняют в общем 4 или большее количество раз.

В каждом повторении этапа i) используют свежий поток органического растворителя. Предпочтительно в каждом повторении этапов с i) по iii) использовать растворитель одинакового типа.

Если загрязняющие вещества, подлежащие удалению из загрязненной неочищенной нефти, включают органические хлориды, предпочтительно, чтобы после выполнения этапов с i) по iii) подходящее число раз общее количество загрязняющих органических хлоридов в остающейся в резервуаре неочищенной нефти составляло менее 10 ppmw, предпочтительно не более 5 ppmw, более предпочтительно 1 ppmw от общей массы неочищенной нефти в резервуаре.

На этой стадии некоторое количество органического растворителя будет удерживаться в остающейся неочищенной нефти. Как правило, содержание органического растворителя в остающейся неочищенной нефти будет составлять не более 20 мас.% или не более 10 мас.%, или не более 8 мас.% от общей массы остающейся неочищенной нефти.

Затем в резервуар подают водный поток на этапе v). Остающуюся неочищенную нефть и водный поток смешивают, а затем перемешивание прекращают, позволяя образоваться нижней фазе, содержащей по меньшей мере часть указанного водного потока. Эту нижнюю фазу удаляют из резервуара, оставляя остальную неочищенную нефть в резервуаре.

Предпочтительно этапы с v) по vii) способа по данному изобретению повторяют в свою очередь один или большее количество раз. То есть, в каждом повторении водный поток подают в резервуар, со-

державший указанную неочищенную нефть; неочищенную нефть и водный поток смешивают, перемешивание прекращают, позволяя образоваться водной нижней фазе. Эту водную нижнюю фазу удаляют из резервуара, а остальную неочищенную нефть удерживают в резервуаре в каждом цикле повторений.

Более предпочтительно этапы с v) по vi) указанного способа повторяют 2 или большее количество раз, то есть этапы с v) по vii) выполняют в общем 3 или большее количество раз. Еще более предпочтительно этапы с v) по vii) указанного способа повторяют 3 или большее количество раз, то есть этапы с v) по vii) выполняют в общем 4 или большее количество раз.

Массовое отношение водного потока к неочищенной нефти в резервуаре может составлять по меньшей мере 0,05:1 или по меньшей мере 0,2:1, или по меньшей мере 0,5:1, или по меньшей мере 1:1, или по меньшей мере 2:1, или по меньшей мере 3:1 и может составлять не более 5:1 или не более 3:1, или не более 2:1, или не более 1:1.

Предпочтительно, чтобы после выполнения этапов с v) по viii) указанного способа подходящее число раз не более 0,3 мас.% или не более 0,2 мас.% или не более 0,1 мас.% или не более 0,01 мас.% растворителя от общей массы неочищенной нефти в резервуаре удерживалось в неочищенной нефти.

Затем неочищенную нефть можно обрабатывать в стандартных процессах нефтепереработки.

В дополнительном преимущественном варианте реализации данного изобретения по меньшей мере часть нижней фазы органического растворителя из этапа iii) входит в соприкосновение с по меньшей мере частью водной нижней фазы из этапа vii).

В этом варианте реализации изобретения преимущественно вода в водной нижней фазе действует в качестве антирастворителя для загрязняющих веществ, растворенных в нижней фазе органического растворителя. После смешивания более легкая органическая фаза отделится от возвратной нижней фазы, содержащей остальную водную нижнюю фазу и нижнюю фазу органического растворителя.

Указанную более легкую органическую фазу можно удалить путем декантирования. Добавление последовательных порций водной нижней фазы с последующим декантированием каждой более легкой органической фазы позволяет разделить различные фракции органических компонентов, извлеченных из неочищенной нефти органическим растворителем. Эти фракции с низким содержанием органических хлоридов можно снова смешать с неочищенной нефтью для того, чтобы максимально сохранить исходные свойства неочищенной нефти, такие как вязкость.

В этом варианте реализации изобретения конечную возвратную нижнюю фазу можно разделить путем дистилляции при атмосферном давлении или давлении ниже атмосферного для того, чтобы получить возвратный поток органического растворителя и водный возвратный поток. Затем эти потоки можно использовать повторно в способе по данному изобретению в качестве потока органического растворителя и водного потока, соответственно. Поскольку до 10 мас.% воды может присутствовать в потоке органического растворителя, это разделение не должно быть идеальным.

Подробное описание графических материалов

Способ по данному изобретению схематически проиллюстрирован на фиг. 1.

На фиг. 1 каждый из изображенных резервуаров (1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f) представляет один и тот же резервуар, в котором осуществляются все из этапов с i) по viii).

В первом наборе этапов с i) по iii) поток (3) органического растворителя добавляют в резервуар (1a), содержащий загрязненную неочищенную нефть, и смешивают с неочищенной нефтью, присутствующей в указанном резервуаре (1a). После некоторого периода времени перемешивание прекращают и позволяют образоваться верхней фазе, содержащей неочищенную нефть (2), и нижней фазе (4), содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть загрязняющих веществ. Нижнюю фазу (4) удаляют из резервуара (1a) через трубку (5).

Затем эти этапы повторяют в том же резервуаре (1b, 1c) один или большее количество раз. В этом типовом варианте реализации изобретения указанные три этапа осуществляют в общем 3 раза, но это не носит ограничительного характера.

Остающуюся неочищенную нефть (6) в том же резервуаре (1d) смешивают с водным потоком (7). После некоторого периода времени перемешивание прекращают и позволяют образоваться верхней фазе, содержащей неочищенную нефть (8), и водной нижней фазе (9). Водную нижнюю фазу (9) удаляют из резервуара (1d) через трубку (10).

Затем по меньшей мере часть объединенных (13) нижних фаз (4) органического растворителя объединяют и смешивают с частью объединенных (12) водных нижних фаз (9) в отдельном резервуаре (14).

Вода в водной нижней фазе действует в качестве антирастворителя для загрязняющих веществ, растворенных в нижней фазе органического растворителя. После смешивания более легкая органическая фаза (15) отделится от возвратной нижней фазы (16), содержащей остальную водную нижнюю фазу и нижнюю фазу органического растворителя.

Указанную более легкую органическую фазу можно удалить путем декантирования (17).

После повторения этой стадии процесса некоторое количество раз конечную возвратную нижнюю фазу (16) можно разделить и отправить посредством выпускного патрубка (18) в дистилляционную колонну, работающую при атмосферном давлении или давлении ниже атмосферного, для того, чтобы получить возвратный поток органического растворителя и водный возвратный поток.

Фиг. 2 показывает типовой, но не имеющий ограничительного характера вариант реализации резервуара (1), используемого в способе по данному изобретению.

Резервуар (1) оборудован по меньшей мере одним впускным патрубком (19) и по меньшей мере одним выпускным патрубком (20), обеспечивающими возможность входа флюидов в резервуар (1) и выхода из него. Резервуар (1) оборудован также системой рециркуляции, содержащей выпускной патрубок из резервуара (21), насос (22) и впускной патрубок в резервуар (23), позволяющей перемешивать содержимое резервуара. Впускной патрубок в систему (24) рециркуляции, позволяющий добавлять потоки органического растворителя и/или воды, может быть выполнен либо перед насосом (22), либо после него.

Данное изобретение дополнительно описано ниже со ссылкой на следующие примеры, которые не предназначены для ограничения объема данного изобретения каким-либо образом.

Примеры

Пример 1.

Объем образца уральской неочищенной нефти привели в соприкосновение с равными объемами потока органического растворителя, содержащего сухой растворитель НМП в 4 последовательных стадиях при температуре окружающей среды и давлении окружающей среды в стеклянной воронке с нижним сливным клапаном.

На каждой стадии поток органического растворителя добавляли к неочищенной нефти, тщательно перемешивали и оставляли отстояться для образования нижней фазы органического растворителя, которую затем сливали, оставляя остальную неочищенную нефть в резервуаре. Из оставшейся неочищенной нефти с каждой стадии брали образец для анализа. Концентрации органических хлоридов в образце исходной неочищенной нефти и в оставшейся неочищенной нефти после 1-й и 4-й стадии анализировали и представили в табл. 1 ниже.

Было четко показано, что загрязняющие вещества, содержащие органические хлориды, эффективно удаляются из неочищенной нефти с помощью ряда промываний растворителем.

Таблица 1

Образец	Неочищенная нефть	Оставшаяся неочищенная нефть после 1-й стадии	Оставшаяся неочищенная нефть после 4-й стадии
Дихлорметан (ppmw)	<0,1	<0,1	<0,1
Трихлорметан (ppmw)	2,1	0,2	<0,1
Тетрахлорметан (ppmw)	26,8	7,5	<0,1
Трихлорэтилен (ppmw)	0,6	0,1	<0,1
Тетрахлорэтилен (ppmw)	0,5	0,4	<0,1
Общее содержание органических хлоридов (ppmw)	30	8,2	<0,1

Пример 2.

Объем образца уральской неочищенной нефти в стеклянном резервуаре привели в соприкосновение с половиной его объема органического растворителя, содержащего сухой растворитель НМП. Смесь оставляли отстояться для образования нижней фазы органического растворителя, которую затем сливали, оставляя остальную неочищенную нефть в резервуаре. Затем объем оставшейся неочищенной нефти приводили в соприкосновение с половиной ее объема водного потока. Затем смесь оставляли отстояться для образования водной нижней фазы.

В этом примере как сухой растворитель НМП, так и растворитель на водной основе вводили в стеклянный резервуар, капая каплями через пластину с отверстиями при температуре окружающей среды и давлении окружающей среды.

Образцы брали из точки отбора образцов в стеклянном резервуаре во время соприкосновения и после осаждения фаз. Образцы анализировали на концентрацию органических хлоридов и НМП, и результаты представили в табл. 2 ниже.

Таблица 2

Образец	Неочищенная нефть перед обработкой	Оставшаяся неочищенная нефть после соприкосновения с растворителем НМП	Оставшаяся неочищенная нефть после соприкосновения с растворителем на водной основе
НМП (ppmw)	Ниже порога обнаружения	~35000	1785
Трихлорметан (ppmw)	13	3	8
Тетрахлорметан (ppmw)	118	81	93

Эти результаты четко демонстрируют как удаление органических хлоридов из неочищенной нефти с помощью промывания растворителем (НМП), так и удаление остатков растворителя (НМП) из оставшейся неочищенной нефти с помощью промывания водой.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления загрязняющих веществ из загрязненной неочищенной нефти в резервуаре, включающий следующие этапы:

i) подача потока органического растворителя в резервуар, содержащий неочищенную нефть, загрязненную органическим хлоридом, выбранным из группы, состоящей из хлороформа, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, винилхлорида, хлорбензола, фреона 113, хлоропрена, дихлорида пропилена, дихлорметана, трихлорэтилена и их комбинаций, причем указанный поток органического растворителя выбран из группы, состоящей из солей четвертичного аммония, моноэтиленгликоля, монопропиленгликоля, изомеров бутандиола; простых эфиров гликоля, амидов, диалкилсульфоксида, сульфола, N-формилморфолина, компонентов, содержащих фурановое кольцо и их комбинаций;

ii) смешивание указанной неочищенной нефти и указанного потока органического растворителя, а затем обеспечение образования нижней фазы органического растворителя, содержащей по меньшей мере часть указанного потока органического растворителя и по меньшей мере часть указанного органического хлорида;

iii) удаление указанной нижней фазы органического растворителя из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в резервуаре;

iv) затем подача водного потока в резервуар;

v) смешивание указанного водного потока с оставшейся неочищенной нефтью в резервуаре и обеспечение образования водной нижней фазы и

vi) удаление водной нижней фазы из резервуара и удержание оставшейся неочищенной нефти в резервуаре.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество органических хлоридов в загрязненной неочищенной нефти составляет более 10 ppmw от общей массы загрязненной неочищенной нефти.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что загрязненная неочищенная нефть представляет собой стабилизированную неочищенную нефть.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что смешивание осуществляют путем удаления части содержимого резервуара в одной точке резервуара; циркуляции указанной части по внешнему трубопроводу и возврата ее в резервуар в другой точке.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что поток органического растворителя и/или водный поток подают в резервуар путем добавления в определенной точке во внешнем трубопроводе.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что поток органического растворителя содержит НМП.

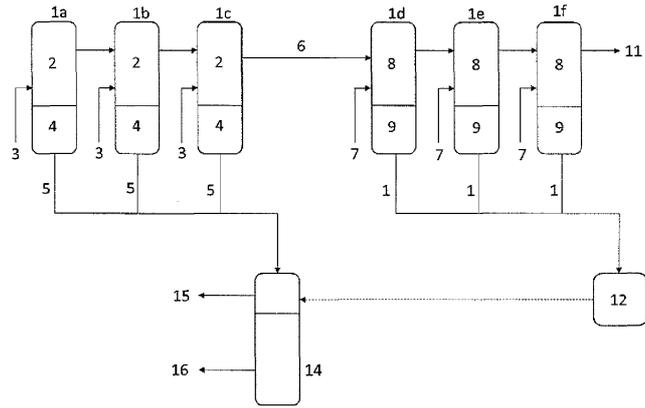
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что поток органического растворителя содержит НМП, а также по меньшей мере 0,5 мас.% и не более 10 мас.% воды от общей массы потока органического растворителя.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что после этапов i)-iii) количество органических хлоридов в остающейся неочищенной нефти составляет не более 10 ppmw, предпочтительно не более 5 ppmw от общей массы остающейся неочищенной нефти.

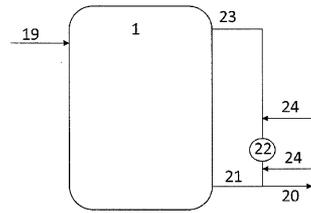
9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что по меньшей мере часть нижней фазы органического растворителя из этапа iii) входит в соприкосновение с по меньшей мере частью водной нижней фазы из этапа vi); причем указанные две части смешивают и дают отстояться для образования более легкой органической фазы, которую удаляют путем декантирования, и возвратной нижней фазы.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что дополнительно включает этап повторения этапов с i) по iii) один или большее количество раз с дополнительными потоками органического растворителя.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что дополнительно включает этап повторения этапов с iv) по vi) один или большее количество раз с дополнительными водными потоками.



Фиг. 1



Фиг. 2

