

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035509**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.06.26**

(21) Номер заявки  
**201300581**

(22) Дата подачи заявки  
**2011.11.23**

(51) Int. Cl. **C10G 21/16** (2006.01)  
**C10G 21/27** (2006.01)  
**C10G 21/28** (2006.01)

---

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

---

(31) **1020029.3**

(32) **2010.11.25**

(33) **GB**

(43) **2014.02.28**

(86) **PCT/GB2011/052304**

(87) **WO 2012/069832 2012.05.31**

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

(72) Изобретатель:  
**Хардэкр Кристофер, Гудрич Питер,  
Хуссейн Азлан, Руни Дэвид (GB)**

(74) Представитель:  
**Дементьев В.Н. (RU)**

(56) EP-A1-1911829  
WO-A2-2007138307  
US-A1-2008166243

---

(57) Изобретение относится к способу удаления нафтеновых кислот из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти путем использования нанесенных на носитель основных ионных жидкостей.

---

**B1**

**035509**

**035509**  
**B1**

Настоящее изобретение относится к способу удаления нафтеновых кислот из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти.

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

Присутствие кислотных примесей в сырой нефти и дистиллятах сырой нефти вызывает коррозию трубопроводов и нефтеперегонного оборудования при повышенных температурах, используемых на нефтеперерабатывающих заводах (выше, чем 200°C), и кислотная сырая нефть и дистилляты сырой нефти имеют пониженную рыночную стоимость по сравнению с сырой нефтью и дистиллятами сырой нефти низкой кислотности. Таким образом, требуются эффективные способы уменьшения содержания нафтеновых кислот в сырой нефти и дистиллятах сырой нефти.

Кислотность сырой нефти и дистиллятов сырой нефти измеряется с помощью 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, при этом значения, превышающие 0,5 мг КОН/г, свидетельствуют 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 кислотные фракции дистиллятов, таких как керосин, могут иметь значения TAN в диапазоне, например, от 0,5 до 8,0 мг КОН/г.

Известны различные способы нейтрализации кислотности сырой нефти и дистиллятов сырой нефти. В обычном способе нейтрализации кислотности щелочь, такая как водный раствор гидроксида натрия или водный раствор гидроксида калия, контактирует с нефтью для нейтрализации любой присутствующей кислоты. В результате реакции образуется водная фаза, содержащая воду и соль щелочного металла. Эта водная фаза подлежит удалению из нейтрализованной нефти перед ее использованием или продажей. Согласно US 4199440 возникшая проблема заключается в том, что соединения щелочных металлов химически сходны с мылом и имеют тенденцию к эмульгированию углеводородной и водной фаз. Эта эмульсия препятствует эффективному разделению нейтрализованной нефти и водной фазы.

Дополнительный пример способа нейтрализации кислотности сырой нефти описан в WO 00/46322. В этой заявке сырая нефть контактирует с полярным растворителем (например, метанолом) таким образом, что по меньшей мере часть кислоты, присутствующей в нефти, экстрагируется в растворитель в виде фазы экстракта. Фазу экстракта затем отделяют от нефти. Однако проблема, связанная с этим способом, состоит в том, что некоторые кислотные примеси не экстрагируются в растворитель. Еще одной проблемой является то, что кислота распределяется между нефтью и фазой экстракта таким образом, что требуется большое количество полярного растворителя и повторные экстракции для уменьшения содержания кислоты в нефти до приемлемого уровня. Дополнительный недостаток заключается в том, что большие объемы полярного растворителя должны быть регенерированы для рециркуляции на стадию экстракции.

Один аспект данного изобретения основан на открытии того, что специально отобранные ионные жидкости могут быть использованы для удаления нафтеновых кислот из сырой нефти и дистиллятов сырой нефти более эффективно, чем способы нейтрализации кислот известного уровня техники

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 при получении таким способом 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 анионов. 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, имеющие высокую температуру плавления, так и соединения, имеющие низкую температуру 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, температуру около комнатной (от 15 до 30°C) или даже ниже 0°C. Ионные жидкости, имеющие температуру плавления ниже примерно 30°C, как правило, относятся к "ионным жидкостям комнатной температуры", 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 катиона и аниона препятст-

вуют образованию упорядоченной кристаллической структуры, и поэтому соль является жидкой при комнатной температуре.

Ионные жидкости наиболее широко известны в качестве растворителей, так как их незначительное давление пара, температурная стабильность, низкая воспламеняемость и пригодность к переработке для вторичного использования делает их экологически безопасными. Благодаря огромному количеству существующих комбинаций анион/катион можно точно регулировать физические свойства ионной жидкости (например, температуру плавления, плотность, вязкость и смешиваемость с водой или органическими растворителями) для удовлетворения требованиям конкретного применения.

Согласно US 2003/0085156 ионные жидкости могут быть использованы для удаления сероорганических соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, из углеводородного сырья путем противоточного контакта между углеводородным потоком и ионной жидкостью. В примерах раскрыто, что требуются большие количества ионной жидкости, например, 2 мл ионной жидкости на 2 мл углеводорода, т.е. соотношение 1:1.

Заявка US 2006/0070919 относится к технологии синтеза Фишера-Тропша и, в частности, спиртам и кислотам, образующимся во время такой реакции. Аналогично заявке US 2003/0085156 требуются большие количества ионной жидкости, например, 2 мл ионной жидкости на 4 мл углеводородов для того, чтобы продемонстрировать удовлетворительные результаты.

Совершенно очевидно, что такие большие количества нецелесообразны для коммерческого применения и, без сомнения, будут чрезмерно дорогостоящими для использования.

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

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллятов сырой нефти, содержащих органические кислоты, с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, обладающей основным анионом, выбранным из алкилкарбоната или гидрокарбоната, при этом ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют в массовом соотношении больше чем 1:40; и

(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, имеющего уменьшенную кислотность, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкости.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что использование нанесенной на носитель основной ионной жидкости, содержащей основной анион, выбранный из алкилкарбоната или гидрокарбоната, обеспечивает более эффективную обработку сырой нефти/дистиллята сырой нефти, при этом может быть использовано массовое соотношение основной ионной жидкости к сырой нефти/дистилляту сырой нефти больше чем 1:40.

Примеры органических кислот, которые могут присутствовать в сырой нефти/дистилляте сырой нефти, включают фенольные кислоты, серосодержащие кислоты и чаще всего нафтеневые кислоты. Предпочтительно способы по настоящему изобретению предназначены для удаления нафтеневых кислот.

Способ по настоящему изобретению является эффективным при массовых соотношениях основной ионной жидкости к сырой нефти и/или дистилляту сырой нефти до 1:200 и 1:300, а даже больше чем 1:300.

Ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти могут контактировать при массовом соотношении от 1:50 и от 1:100, а также от 1:150.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения основной анион выбран из алкилкарбоната. Более предпочтительно, алкильная группа является прямой или разветвленной, и/или дополнительно может быть замещенной или незамещенной.

В одном предпочтительном варианте алкильная группа является незамещенной.

В другом предпочтительном варианте алкильная группа является неразветвленной.

В еще более предпочтительном варианте алкильная группа является незамещенной и неразветвленной.

В вариантах по настоящему изобретению алкильная группа может содержать от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода и более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода.

Алкильная группа может быть выбрана из одного или нескольких из метила, этила, пропила, бутил, пентила, гексила, гептила, октила, нонила и/или децила.

Особенно предпочтительными являются метил, этил, пропил, бутил и пентил.

В дополнительном предпочтительном варианте алкильные группы выбраны из метила и этила.

Будет понятно, что могут быть также использованы разветвленные алкильные группы, такие как изопропил, изобутил, втор-бутил и/или трет-бутил.

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

Способы нанесения ионной жидкости на материал носителя хорошо известны в данной области,

например такие, которые описаны в US 2002/0169071, US 2002/0198100 US 2008/0306319. Как правило, основная ионная жидкость может быть физически адсорбированной или химически адсорбированной на материал носителя, предпочтительно химически адсорбированной. Кроме того, ионные жидкости могут быть ковалентно связаны с материалом носителя, как описано более подробно ниже.

В способах по настоящему изобретению ионная жидкость может быть адсорбирована на носитель в массовом соотношении ионная жидкость : носитель от 10:1 до 1:10, предпочтительно в массовом соотношении ионная жидкость : носитель от 1:2 до 2:1.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения предложен способ удаления органических кислот, например таких, которые описаны выше, и предпочтительно нафтеновых кислот, из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с основной ионной жидкостью, обладающей основным анионом, выбранным из алкилкарбоната (например такие, которые описаны выше) и гидрокарбоната, и, кроме того, при этом ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют в массовом соотношении больше чем 1:40; и

(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, имеющего уменьшенную кислотность, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкости.

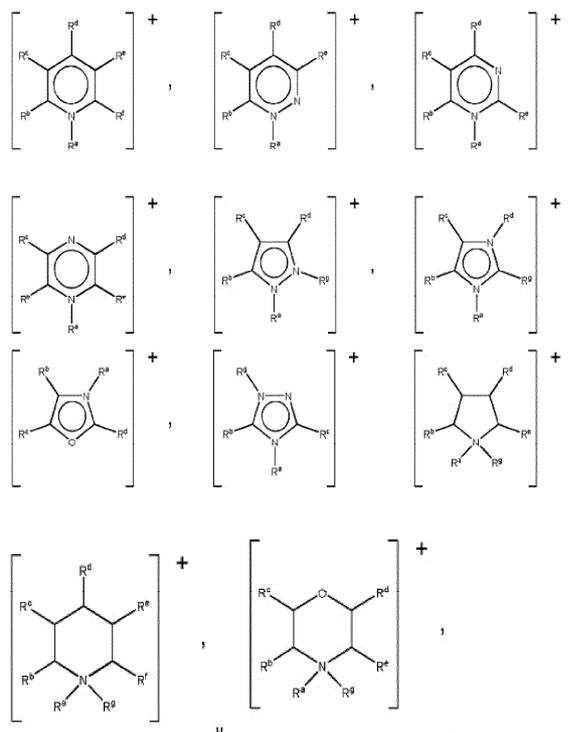
В дополнительном аспекте массовые соотношения основной ионной жидкости к сырой нефти и/или дистилляту сырой нефти могут составлять до 1:100 и 1:125 и даже до 1:150. Ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти могут контактировать в массовом соотношении от 1:50 и от 1:75, а также от 1:100.

Способы по настоящему изобретению, как описано здесь, позволяют получить сырую нефть/дистилляты сырой нефти, имеющие значение TAN меньше чем 0,25 мг/г, предпочтительно меньше чем 0,2 мг/г, более предпочтительно меньше чем 0,1 мг/г, еще более предпочтительно меньше чем 0,075 мг/г и наиболее предпочтительно меньше чем 0,05 мг/г.

В дополнительном аспекте основная ионная жидкость предпочтительно имеет температуру плавления ниже чем 150°C и более предпочтительно ниже чем 100°C. Альтернативно, ионная жидкость с более высокой температурой плавления, то есть выше чем 20°C, предпочтительно выше чем 100°C и более предпочтительно выше чем 150°C может быть использована в случае, когда предполагается приведение в контакт твердой ионной жидкости с сырой нефтью/дистиллятом сырой нефти.

В способах по настоящему изобретению основная ионная жидкость может содержать катион, выбранный или полученный из группы, состоящей из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодоцения, диазабициклононения, диазабициклоундеция, дитиазолия, фурания, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалия, селенозолия, сульфония, тетразолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, тиофения, триазадеция, триазиния, триазолия и изотриазолия.

В одном варианте катион может быть выбран из группы, состоящей из



где каждый  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  независимо выбран из водорода, от  $C_1$  до  $C_{30}$  алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкильной группы, или от  $C_6$  до  $C_{10}$  арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из: от  $C_1$  до  $C_6$  алкокси, от  $C_2$  до  $C_{12}$  алкоксиалкокси, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкила, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ , от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила и от  $C_7$  до  $C_{10}$  алкарила,  $-CO_2$ (от  $C_1$  до  $C_6$ )алкила,  $-OC(O)$ (от  $C_1$  до  $C_6$ )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.

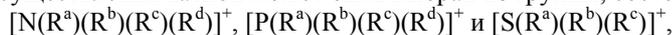
Предпочтительно каждый  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  независимо выбран из от  $C_1$  до  $C_{20}$  алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от  $C_3$  до  $C_6$  циклоалкильной группы, или  $C_6$  арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными, или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из: от  $C_1$  до  $C_6$  алкокси, от  $C_2$  до  $C_{12}$  алкоксиалкокси, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкила, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2$ (от  $C_1$  до  $C_6$ )алкила,  $-OC(O)$ (от  $C_1$  до  $C_6$ )алкила, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила и от  $C_7$  до  $C_{10}$  алкарила и при этом один из  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  может также представлять собой водород.

$R^a$  предпочтительно выбран из от  $C_1$  до  $C_{30}$  прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от  $C_2$  до  $C_{20}$  прямого или разветвленного алкила, еще более предпочтительно от  $C_2$  до  $C_{10}$  прямого или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно  $R^a$  выбран из этила, н-бутила, н-гексила и н-октила. Дополнительно включены примеры, в которых  $R^a$  выбран 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, содержащих группу  $R^g$ ,  $R^g$  предпочтительно выбрана из от  $C_1$  до  $C_{10}$  прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от  $C_1$  до  $C_5$  прямого или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно  $R^g$  представляет собой метильную группу.

В катионах, содержащих обе группы  $R^a$  и  $R^g$ , каждая  $R^a$  и  $R^g$  предпочтительно независимо выбрана из от  $C_1$  до  $C_{30}$  прямого или разветвленного алкила, и одна из  $R^a$  и  $R^g$  может также представлять собой водород. Более предпочтительно одна из  $R^a$  и  $R^g$  может быть выбрана из от  $C_2$  до  $C_{20}$  прямого или разветвленного алкила, еще более предпочтительно от  $C_2$  до  $C_{10}$  прямого или разветвленного алкила, и наиболее предпочтительно от  $C_4$  до  $C_8$  прямого или разветвленного алкила, и другая из  $R^a$  и  $R^g$  может быть выбрана из от  $C_1$  до  $C_{10}$  прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от  $C_1$  до  $C_5$  прямого или разветвленного алкила, и наиболее предпочтительно метильной группы. В дополнительном предпочтительном варианте каждая  $R^a$  и  $R^g$  может быть независимо выбрана из от  $C_1$  до  $C_{30}$  прямого или разветвленного алкила и от  $C_1$  до  $C_{15}$  алкоксиалкила.

В другом варианте осуществления катион может быть выбран из группы, состоящей из

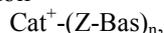


где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  имеют значения, приведенные выше.

Предпочтительно катион выбран из  $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$ , где каждый  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  независимо выбран из от  $C_1$  до  $C_8$  алкила, включая  $C_2$ ,  $C_4$  и  $C_6$  алкил.

В способах по настоящему изобретению термин «сырая нефть или дистиллят сырой нефти» предусматривает включение сжиженного нефтяного газа, бензина, газойля, нефти, керосина, дизельного топлива, мазута, реактивного топлива, печного топлива, смазочного масла или твердых парафинов, или их смесей.

В способах по настоящему изобретению основная ионная жидкость может дополнительно содержать основной катион, представленный формулой



в которой  $\text{Cat}^+$  представляет собой положительно заряженный фрагмент;

$\text{Bas}$  представляет собой основную часть;

$\text{Z}$  представляет собой ковалентную связь, соединяющую  $\text{Cat}^+$  и  $\text{Bas}$ , или представляет собой двухвалентную связующую группу; и

$n$  представляет собой целое число от 1 до 3 и предпочтительно  $n$  равен 1.

Соответственно  $\text{Bas}$  содержит по меньшей мере один основной атом азота, фосфора, серы или кислорода, предпочтительно по меньшей мере один основной атом азота.

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

Предпочтительно  $\text{Bas}$  выбран из  $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ,  $-\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  и  $-\text{S}(\text{R}^3)$ .  $\text{Bas}$  также может представлять собой  $-\text{O}(\text{R}^3)$ . Соответственно  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  независимо выбраны из водорода, прямого или разветвленного алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, или, в случае группы  $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  вместе с промежуточным атомом азота образуют гетероциклическое кольцо. Соответственно  $\text{R}^3$  выбран из прямого или разветвленного алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила.

Предпочтительно  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  и  $\text{R}^3$  выбраны из метила, этила, *n*-пропила, изопропила, *n*-бутила, изобутила, трет-бутила, *n*-пентила, *n*-гексила, циклогексила, бензила и фенила, или, в случае группы  $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  вместе представляют собой тетраметиленовую или пентаметиленовую группу, необязательно замещенную одной или несколькими  $\text{C}_{1-4}$  алкильными группами.

Предпочтительно основной фрагмент представляет собой "затрудненную основную группу", то есть 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  $-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  и  $-\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ . Предпочтительно затрудненная основная группа имеет более низкую нуклеофильность (или большее стерическое затруднение), чем  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

В контексте настоящего изобретения группа  $-\text{OH}$  не рассматривается как основная из-за трудностей с протонированием. Таким образом,  $\text{Bas}$ , как определено здесь, не включает  $-\text{OH}$  и в предпочтительном варианте не включает  $-\text{O}(\text{R}^3)$ .

$\text{Z}$  может представлять собой двухвалентный органический радикал, содержащий от 1 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода. Двухвалентный органический радикал  $\text{Z}$  может быть разветвленным или неразветвленным. Двухвалентный органический радикал  $\text{Z}$  может быть замещенным или незамещенным. Предпочтительно валентные связи находятся при разных атомах углерода двухвалентного органического радикала  $\text{Z}$ .

Соответственно двухвалентный органический радикал  $\text{Z}$  представляет собой двухвалентный алифатический радикал (например, алкилен, алкенилен, циклоалкилен, оксиалкилен, оксиалкиленокси, алкиленоксиалкилен или полиоксиалкилен) или представляет собой ароматический радикал (например, арилен, алкиленарилен или алкиленариленалкилен).

Предпочтительно  $\text{Z}$  представляет собой:

(а) двухвалентный 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) 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  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$ ;

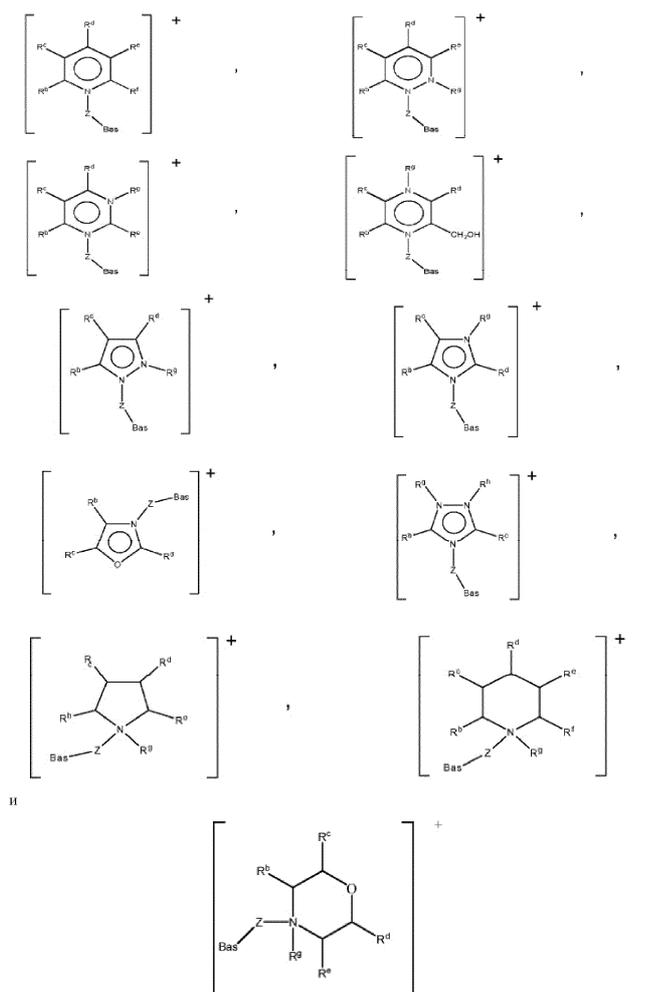
(с) двухвалентный полиоксиэтиленовый радикал, выбранный из  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ , где  $n$  является целым числом в интервале от 1 до 9, или  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ , где  $m$  является целым числом в интервале от 1 до 6; и

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

Фрагмент  $\text{Cat}^+$  может содержать гетероциклическую кольцевую структуру, выбранную из имидазолия, пиридиния, пиразолия, тиазолия, изотиазолия, азатиозолия, оксотиазолия, оксазиния, оксазолия, оксаборолия, дитиозолия, триазолия, селенозолия, оксафосфолия, пироллия, боролия, фурания, тиофения, фосфолия, пентазолия, индолия, индолия, оксазолия, изооксазолия, изотриазолия, тетразолия, бензофурания, дибензофурания, бензотиофения, дибензотиофения, тиадиазолия, пиримидиния, пиразиния, пиперазиния, пиперазиния, пиперидиния, морфолина, пирания, аннолина, фталазиния, хиназолия, хиназолия, хинолина, изохинолина, тазилия, оксазиния и азааннолина.

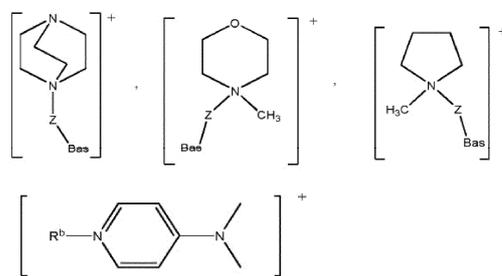
Примеры  $\text{Cat}^+-\text{Z-Bas}$ , где  $\text{Cat}^+$  представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру, вклю-

чают



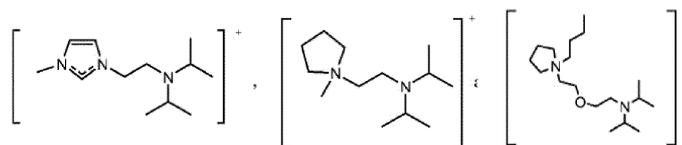
где Bas и Z имеют значения, приведенные выше; и  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  и  $R^h$  независимо выбраны из водорода, от  $C_1$  до  $C_{40}$  алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкильной группы, или от  $C_6$  до  $C_{10}$  арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из от  $C_1$  до  $C_6$  алкокси, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила, CN, OH,  $NO_2$ , от  $C_7$  до  $C_{30}$  аракила и от  $C_7$  до  $C_{30}$  алкарила, 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.

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



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

Особенно предпочтительно, когда  $Cat^+$  представляет собой гетероциклическую кольцевую структуру и Bas представляет собой пространственно-затрудненную аминогруппу, например

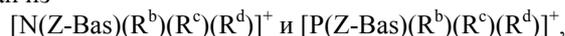


Гетероциклический фрагмент  $Cat^+$  может быть получен путем алкилирования, протонирования

и/или ацилирования прекурсора, выбранного из имидазолов, пиридинов, пиразолов, тиазолов, изотиазолов, азатиазолов, оксотиазолов, оксазинов, оксазолинов, оксаборолов, дитиозолов, триазолов, селенозолов, оксафосфолов, пирролов, боролов, фуранов, тиофенов, фосфолов, пентазолов, индолов, индолинов, оксазолов, изооксазолов, изотриазолов, тетразолов, бензофуранов, дибензофуранов, бензотиофенов, дибензотиофенов, тиadiaзолов, пиримидинов, пиразинов, пиридазинов, пиперазинов, пиперидинов, морфолинов, пиранов, аннолинов, фталзинов, хиназолинов, хиноксалинов, хинолинов, изохинолинов, тазинов, оксазинов и азааннуленов.

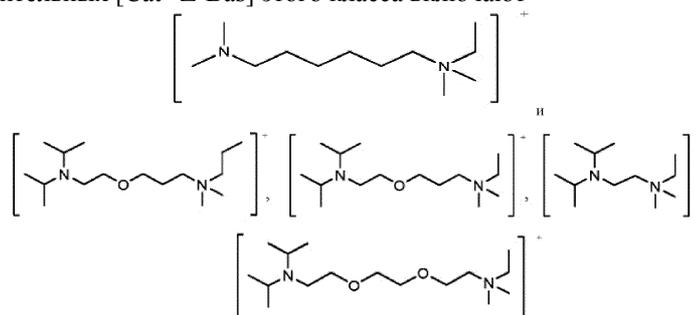
Также предусматривается, что фрагмент  $\text{Cat}^+$  может представлять собой ациклический углеводородный фрагмент. Предпочтительно ациклический углеводородный фрагмент включает группу, выбранную из amino, амидино, имино, гуанидино, фосфино, арсино, стибино, алкоксиалкила, алкилтио, алкилселено и фосфинимино.

В случае, когда фрагмент  $\text{Cat}^+$  представляет собой ациклический углеводородный фрагмент,  $[\text{Cat}^+ - \text{Z-Bas}]$  предпочтительно выбран из



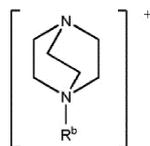
где Bas, Z,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$  и  $\text{R}^d$  имеют значения, приведенные выше. Особенно предпочтительно, чтобы  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$  и  $\text{R}^d$  независимо были выбраны из метила и этила.

Примеры предпочтительных  $[\text{Cat}^+ - \text{Z-Bas}]$  этого класса включают



где Bas представляет собой пространственно-затрудненную аминогруппу  $-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ .

Кроме того,  $[\text{Cat}^+ - \text{Z-Bas}]$  может представлять собой



где R имеет значение, приведенное выше.

В случае, когда основная ионная жидкость является не нанесенной на носитель, она преимущественно 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 ppm, предпочтительно меньше чем 30 ppm, более предпочтительно меньше чем 20, наиболее предпочтительно меньше чем 10 ppm, например меньше чем 5 ppm. Таким образом, растворимость основной ионной жидкости подобрана таким образом, что основная ионная жидкость является несмешиваемой с нефтью. Растворимость основной ионной жидкости может быть подобрана таким образом, что основная ионная жидкость является нерастворимой или растворимой в воде. Под нерастворимостью в воде подразумевают то, что основная ионная жидкость обладает растворимостью в воде меньше чем 50 ppm, предпочтительно меньше чем 30 ppm, более предпочтительно меньше чем 20 ppm, наиболее предпочтительно меньше чем 10 ppm, например меньше чем 5 ppm.

Соответственно стадии приведения в контакт (i) способов по настоящему изобретению проводят при температуре в интервале от температуры окружающей среды до  $150^\circ\text{C}$ . Соответственно стадии приведения в контакт (i) проводят при абсолютном давлении от 0,1 до 10 Мпа (от 1 до 100 бар абсолютного давления).

В случае, когда ионная жидкость является не нанесенной на носитель, стадия (i) может быть проведена путем приведения в контакт нефти с основной ионной жидкостью в сосуде, в котором полученную смесь перемешивают с использованием, например, механической мешалки, ультразвуковой мешалки, электромагнитной мешалки или путем барботирования инертного газа через смесь. Соответственно, объемное соотношение основной ионной жидкости к нефти на стадии экстракции составляет от более, чем 1:40 до 1:300, и приведение в контакт возможно при массовом соотношении от 1:50, предпочтительно от 1:100. Стадия перемешивания может продолжаться 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 (то есть, нанесенных и не нанесенных на носитель ионных жидкостей) по настоящему изобретению не требуется, чтобы молярное количество основной ионной жидкости, используемой на стадиях приведения в контакт (i), было, по меньшей мере, эквивалентно молярному

количеству органических кислот в нефти.

В случае, когда основная ионная жидкость является водорастворимой, и нефть, подлежащая обработке с использованием способа по настоящему изобретению, имеет высокое содержание воды, возможно потребуются дегидратировать нефть перед приведением в контакт нефти с основной ионной жидкостью на стадиях (i). Вода может быть отделена от нефти, например, в сепараторе или коагуляторе. Предпочтительно, чтобы концентрация воды в нефти составляла меньше чем 0,5% объема нефти, например меньше чем 0,25% объема нефти.

Вода, удаленная во время предварительной обработки нефти, сама по себе может содержать органические кислоты, которые могут быть удалены с использованием основных ионных жидкостей. Таким образом, настоящее изобретение также обеспечивает способ, при помощи которого органические кислоты могут быть удалены из водных потоков с использованием основных ионных жидкостей. Такой способ является особенно эффективным для обеспечения того, что сточная вода, образующаяся на нефтеперерабатывающих заводах, преимущественно не содержит примеси, которые являются потенциально вредными для окружающей среды.

В случае, когда основная ионная жидкость является нерастворимой в воде, считается, что любая вода, присутствующая в смеси (возникающая из масла), может быть полезной для достижения полного отделения ненанесенной на носитель основной ионной жидкости от обработанной нефти на стадии (ii). Таким образом, дегидратировать нефть перед стадией (i) необязательно.

В случае ненанесенных на носитель основных ионных жидкостей стадия (ii) может быть проведена путем гравитационного отделения (например, в блоке осаждения), при этом обработанная нефть обычно представляет собой верхнюю фазу и основная ионная жидкость нижнюю фазу в блоке осаждения. В случае, когда ненанесенная на носитель основная ионная жидкость является нерастворимой в воде, присутствие воды приводит к образованию трехфазной смеси, в которой обработанная нефть обычно представляет собой верхнюю фазу, вода среднюю фазу и основная ионная жидкость, содержащая органические кислоты, нижнюю фазу в блоке осаждения. Фазы также могут быть разделены на стадии (ii) с использованием, например, декантера, гидроциклона, электростатического коагулятора или центрифуги. Стадию (i) с последующей стадией (ii) можно повторять несколько раз, предпочтительно от 2 до 6, например от 2 до 4 раз, до тех пор, пока уровень органических кислот в нефти не уменьшится до приемлемого значения.

Кроме того, стадии (i) и (ii) могут быть проведены вместе в противоточной экстракционной колонне. Нефть, загрязненную органическими кислотами (в дальнейшем "подаваемый поток нефти"), обычно вводят в нижнюю или вблизи нижней части противоточной экстракционной колонны, и основную ионную жидкость (в дальнейшем "подаваемый поток основной ионной жидкости") вводят в верхнюю или вблизи верхней части противоточной экстракционной колонны. Фазу нефти, в которой уменьшено содержание кислот (в дальнейшем "поток нефтепродуктов"), выводят из верхней части колонны, и фазу экстракта основной ионной жидкости, содержащую проэкстрагированные кислоты (в дальнейшем "поток экстракта"), из нижней части или вблизи нее. Предпочтительно, чтобы противоточная экстракционная колонна имела резервуар для сбора фазы экстракта основной ионной жидкости. Предпочтительно, чтобы поток подаваемый нефти вводился в противоточную экстракционную колонну непосредственно над резервуаром для сбора. Возможно использование более одной противоточной экстракционной колонны, например от 2 до 6, предпочтительно от 2 до 3 колонн, расположенных последовательно. Предпочтительно, чтобы противоточная экстракционная колонна была упакована структурированным насадочным материалом, например, стеклянными кольцами Рашига, тем самым увеличивая путь прохождения потока нефти и основной ионной жидкости через колонну. Альтернативно, противоточная экстракционная колонна может содержать множество тарелок.

Кроме того, стадии (i) и (ii) могут быть проведены вместе в центробежном контактном сепараторе, например, центробежном контактном сепараторе, описанном в US 4959158, US 5571070, US 5591340, US 5762800, WO 99/12650 и WO 00/29120. Подходящие центробежные контактные сепараторы включают сепараторы, поставляемые фирмой Costner Industries Nevada, Inc. Нефть, загрязненную органическими кислотами, и основную ионную жидкость можно вводить в кольцевую зону смешения центробежного контактного сепаратора. Предпочтительно нефть, загрязненную органическими кислотами, и основную ионную жидкость вводят в виде отдельных подаваемых потоков в кольцевую зону смешения. Нефть и основную ионную жидкость быстро перемешивают в кольцевой зоне смешения таким образом, что по меньшей мере часть органических кислот экстрагируется из нефти в основную ионную жидкость. Полученную смесь затем направляют в сепарационную зону, в которой на смесь воздействует центробежная сила для достижения полного разделения фазы нефти и фазы экстракта основной ионной жидкости. Предпочтительно использование множества центробежных контактных сепараторов, расположенных последовательно, предпочтительно от 2 до 6, например от 2 до 3. Предпочтительно подаваемый поток нефти вводят в первый центробежный контактный сепаратор серии, в то время как подаваемый поток основной ионной жидкости вводят в последний центробежный контактный сепаратор серии, при этом нефть с постепенно уменьшающимся содержанием органической кислоты проходит от первого до последнего центробежного контактного сепаратора серии, в то время как основная ионная жидкость с по-

степенно увеличивающимся содержанием органической кислоты проходит от последнего до первого центробежного контактного сепаратора серии. Таким образом, фаза экстракта основной ионной жидкости удаляется из первого центробежного контактного сепаратора и фаза нефти с уменьшенной кислотностью из последнего центробежного контактного сепаратора серии.

Фаза нефти с уменьшенной 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 путем пропускания потока нефтепродукта через колонку с силикагелем, при этом остаточная основная ионная жидкость адсорбируется на колонке с силикагелем. Адсорбированная основная ионная жидкость может быть затем смыта с колонки с силикагелем с использованием растворителя для основной ионной жидкости, и основная ионная жидкость может быть восстановлена путем отгонки растворителя при пониженном давлении. Альтернативно, нефть может быть удалена из остаточной ионной жидкости путем отгонки низкокипящих фракций горячим газом, например, горячим газообразным азотом.

В случае нанесенных на носитель основных ионных жидкостей стадия приведения в контакт (i) и стадия разделения (ii) могут быть также проведены вместе путем пропускания нефти через колонку, загруженную нанесенной на носитель основной ионной жидкостью (то есть, система с уплотненным слоем). Таким образом, нефть, содержащая органические кислоты, может быть пропущена через колонку, содержащую нанесенную на носитель основную ионную жидкость. Органические кислоты становятся связанными с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, и нефть, имеющая уменьшенное содержание кислоты, удаляется с колонки. Дополнительно или альтернативно может быть использована система с неподвижным слоем, имеющая большое количество пластин и/или тарелок.

Следует отметить, и фактически это является дополнительным вариантом изобретения, что сырая нефть и/или дистилляты сырой нефти, имеющие уменьшенное содержание органической кислоты, могут быть отделены от основной ионной жидкости, содержащей органические кислоты, посредством жидкость-жидкостной экстракции.

Подходящие жидкости для этого способа включают жидкости, которые образуют двухфазную смесь с сырой нефтью и/или дистиллятом сырой нефти. Неограничивающие примеры подходящих жидкостей включают воду, водные растворы и спирты. Более предпочтительно, чтобы спирты были выбраны из метанола и этанола. Кроме того, более предпочтительно, чтобы жидкость была выбрана из воды и солевого раствора.

Этот способ разделения также применим к основным ионным жидкостям в целом, и в особенности к тем, которые содержат основные анионы, выбранные из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината.

Следует принять во внимание, что способы по настоящему изобретению могут также применяться для удаления органических кислот из любой воды, присутствующей в углеводородном потоке. Следовательно, дополнительным аспектом настоящего изобретения является способ удаления органических кислот из водного потока, содержащего органические кислоты, который включает следующие стадии:

- (i) приведение в контакт водного потока, содержащего органические кислоты, с основной ионной жидкостью (нанесенной или ненанесенной), как определено здесь выше; и
- (ii) получение продукта водного потока, имеющего уменьшенную кислотность, который отделяется от ионной жидкости.

Водный поток, содержащий органические кислоты и основную ионную жидкость, может контактировать в массовом соотношении от больше чем 1:40. Массовые соотношения, подходящие для этого аспекта изобретения, включают массовые соотношения, приведенные выше для способов удаления органических кислот из сырой нефти/дистиллята сырой нефти.

Дополнительно варианты осуществления способов, приведенных выше для удаления органических кислот из сырой нефти/дистиллята сырой нефти, также применяются в этом варианте осуществления.

Предпочтительно, чтобы органическими кислотами, подлежащими удалению, являлись карбоновые кислоты.

Другие подходящие основные ионные жидкости, предназначенные для использования в этом аспекте изобретения, включают ионные жидкости, которые содержат основные анионы, выбранные из серината, пролината, гистидината, треонината, валината, аспарагината, таурината и лизината.

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 процесса регенерации.

Способ регенерации предпочтительно включает:

- (a) приведение в контакт основной ионной жидкости с кислотой, имеющей  $pK_a$  меньше чем 6,75.
- Способ регенерации предпочтительно дополнительно включает следующие стадии:
- (b) приведение в контакт смеси по стадии (a) с растворителем, который является не смешиваемым с основной ионной жидкостью; и
- (c) отделение растворителя от ионной жидкости.

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

(а) приведение в контакт основной ионной жидкости с кислотой, имеющей рКа меньше чем 6,75;

(b) приведение в контакт смеси по стадии (а) с растворителем, который является не смешиваемым с основной ионной жидкостью; и

(с) отделение растворителя от ионной жидкости. Предпочтительно рКа кислоты составляет меньше чем 6,25. Подходящими кислотами для использования в процессе регенерации являются такие кислоты, которые отвечают вышеуказанным требованиям к рКа. Предпочтительно, чтобы кислота представляла собой угольную кислоту. Другие подходящие способы регенерации включают:

(1) экстракцию органических кислот в растворитель, который является не смешиваемым с основной ионной жидкостью;

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

(3) взаимодействие кислот в основной ионной жидкости с образованием: (i) продуктов, которые являются нерастворимыми в основной ионной жидкости, (ii) продуктов, которые более легко экстрагируются в растворитель, который является не смешиваемым 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 азот, 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), при котором мембрана является селективно проницаемой для кислот; и комбинацию этих способов.

Предпочтительно органические кислоты, содержащиеся в отделенной фазе экстракта основной ионной жидкости, взаимодействуют с гидроксидом металла Группы 1 и/или Группы 2 таким образом, что по меньшей мере часть кислот, предпочтительно все кислоты превращаются в результате нейтрализации в их соли металла Группы 1 и/или Группы 2 в основной ионной жидкости. Например, фаза экстракта основной ионной жидкости может контактировать с твердым гидроксидом металла Группы 1 и/или Группы 2. Без привязки к какой-либо теории полагают, что соли, образованные при нейтрализации кислоты Бренстеда основанием Бренстеда, могут выпадать в осадок из основной ионной жидкости и могут, таким образом, легко отделяться от нее. Альтернативно, в случае, когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, образованные при нейтрализации соли могут быть экстрагированы из фазы экстракта основной ионной жидкости в полярный растворитель. Под нерастворимостью в полярном растворителе понимается, что основная ионная жидкость имеет растворимость в полярном растворителе меньше чем 50 ppm, предпочтительно меньше чем 30 ppm, более предпочтительно меньше чем 20 ppm, наиболее предпочтительно меньше чем 10 ppm, например меньше чем 5 ppm. Подходящие полярные растворители включают воду и полярные органические растворители, такие как от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алифатические спирты, в частности метанол или этанол. В случае, когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, предпочтительным является приведение в контакт фазы экстракта основной ионной жидкости с раствором гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном растворителе с образованием, таким образом, фазы основной ионной жидкости с уменьшенным содержанием органической кислоты и фазы экстракта полярного растворителя, содержащего образованные при нейтрализации соли металлов Группы 1 и/или Группы 2. В случае, когда полярный растворитель представляет собой полярный органический растворитель, объемное соотношение полярного органического растворителя к основной ионной жидкости обычно составляет меньше, чем 1:1, предпочтительно меньше, чем 0,5:1, более предпочтительно меньше, чем 0,25:1, например меньше, чем 0,1:1. Полярный органический растворитель может быть затем регенерирован 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 фазы экстракта 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, что приводит к получению потока сточных вод, содержащего полученные при нейтрализации соли металлов Группы 1 и/или Группы 2. В случае, когда способ 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, путем введения в пористый подземный пласт (зона отвода сточных вод). Таким образом, может быть использовано большее количество воды, чем полярного органического растворителя.

Гидроксид металла Группы 1 может быть выбран из гидроксида лития, гидроксида натрия и гидроксида калия, предпочтительно гидроксида натрия. Соответственно гидроксид металла Группы IIА выбран из гидроксида бария, гидроксида магния и гидроксида кальция, предпочтительно гидроксида кальция. Могут быть использованы смеси гидроксидов металлов Группы 1 и/или Группы 2. Однако предпоч-

тительным является использование солей металлов Группы 2 или их смесей из-за риска образования мыла солями кислот с металлами Группы 2, которые могут препятствовать отделению полярного растворителя от основной ионной жидкости. Особенно предпочтительным является гидроксид кальция.

Предполагается, что в случае, когда обработанная нефть представляет собой углеводород, полученный в открытом море из продуктивного пласта добычи углеводородов, основная ионная жидкость может контактировать с соленой водой, например морской водой или добываемой водой на эксплуатационной платформе, где рН морской воды регулируется с помощью основания до значения по меньшей мере 8, предпочтительно по меньшей 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, содержащимися в основной ионной жидкости. Как правило, рН соленой воды может быть доведено до значения в диапазоне от 10 до 12, так, чтобы значение рН соленой воды после нейтрализации кислот находилось в диапазоне от 4 до 9. Значение рН морской воды может быть доведено с использованием гидроксида металла Группы 1 и/или 2, например гидроксида натрия.

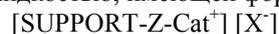
В случае, когда основная ионная жидкость является нерастворимой в полярном растворителе, предполагается, что нефть, содержащая органические кислоты, основная ионная жидкость и раствор гидроксида металла Группы 1 и/или 2 в полярном растворителе (предпочтительно, воде или метаноле) могут быть смешаны вместе в сосуде, оснащенный мешалкой, с последующим разделением на фазу нефти с уменьшенным содержанием органических кислот, фазу полярного растворителя, содержащую полученные при нейтрализации соли металлов Группы 1 и/или 2, и фазу основной ионной жидкости. Также предполагается, что нефть, содержащая органические кислоты, может контактировать с основной ионной жидкостью и раствором гидроксида металла Группы 1 и/или Группы 2 в полярном растворителе (предпочтительно, воде и метаноле) в противоточной экстракционной колонне. Например, нефть, содержащая органические кислоты, и водный раствор гидроксида металла Группы 1 и/или 2 могут быть введены в нижнюю или вблизи нижней части колонны, и основная ионная жидкость в верхнюю или вблизи верхней части колонны. Таким образом, нефть с уменьшенным содержанием кислоты удаляют из верхней или вблизи верхней части колонны, основную ионную жидкость из нижней или вблизи нижней части колонны, и водный раствор полученных при нейтрализации солей металлов 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 в нижней или вблизи нижней части и, в зависимости от плотности нефти, раствор полученных при нейтрализации солей металлов Группы 1 и/или Группы 2 в метаноле можно удалить либо из верхней или вблизи верхней части колонны, и нефть с уменьшенным содержанием органической кислоты из среднего положения, либо нефть с уменьшенным содержанием кислоты можно удалить из нижней или вблизи нижней части колонны, и раствор полученных при нейтрализации солей металлов Группы 1 и/или Группы 2 из среднего положения.

Также предусматривается, что основная ионная жидкость, содержащая органические кислоты, может контактировать с от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алифатическим спиртом в присутствии катализатора этерификации (например, гетерогенного или гомогенного катализатора этерификации) в условиях, эффективных для превращения по меньшей мере части кислот в их соответствующие сложные эфиры. Эти производные сложного эфира являются более летучими, чем кислоты и поэтому более легко отделяются от основной ионной жидкости, например, путем упаривания при пониженном давлении и при температуре ниже, 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 колонку, при этом кислоты превращаются в результате нейтрализации в их соответствующие соли и вымываются из колонки полярным растворителем. Соответственно полярный растворитель представляет собой воду или от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алифатический спирт или их смесь. Предпочтительно, чтобы полярный органический растворитель представлял собой воду, метанол или этанол. В случае, когда основная ионная жидкость физически адсорбируется в колонке с силикагелем, основная ионная жидкость должна быть нерастворима в полярном растворителе для того, чтобы основная ионная жидкость не вымывалась из колонки. В случае, когда полярным растворителем является вода, полученный поток сточных вод может быть удален, например, путем закачивания в пористый подземный пласт (зона отвода сточных вод). В случае, когда полярным органическим растворителем является метанол или этанол, растворитель может быть удален из полученных при нейтрализации солей при пониженном давлении.

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

а) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с ковалентно связанной ионной жидкостью, имеющей формулу:



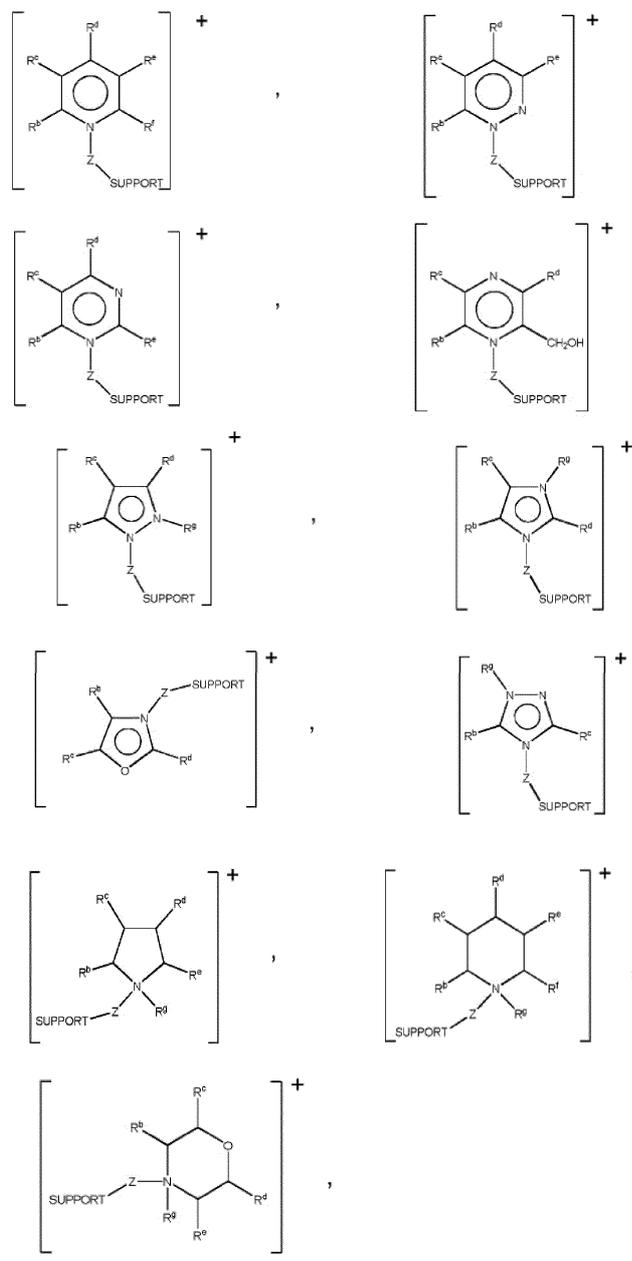
в которой SUPPORT представляет собой твердый носитель, предпочтительно выбранный из диоксида кремния, оксида алюминия, углерода, диоксида циркония, оксида алюминия-диоксида кремния и цеолита;

Z представляет собой двухвалентную связующую группу;  
 [Cat<sup>+</sup>] представляет собой катионный фрагмент и  
 [X<sup>-</sup>] представляет собой анион, выбранный из алкилкарбоната (такого как описанные выше) и гидрокарбоната; и

б) отделение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, обладающего уменьшенной кислотностью, от нанесенной на твердый носитель ионной жидкости.

Фрагмент Cat<sup>+</sup> может содержать или состоять из гетероциклической кольцевой структуры, выбранной из имидазолия, пиридиния, пиразолия, тиазолия, изотиазолия, азатиозолия, оксотиазолия, оксазиния, оксазолия, оксаборолия, дитиазолия, триазолия, селенозолия, оксафосфолия, пирролия, боролия, фурания, тиофения, фосфолия, пентазолия, индолия, индолия, оксазолия, изооксазолия, изотриазолия, тетразолия, бензофурания, дибензофурания, бензотиофения, дибензотиофения, триадиазолия, пиримидиния, пиразиния, пиридазиния, пиперазиния, пиперидиния, морфолина, пирания, аннолина, фталазиния, хиназолия, хиназолия, хинолина, изохинолина, тазиния, оксазиния и азааннуления.

Предпочтительный [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] в соответствии с настоящим изобретением может быть выбран из



и где SUPPORT и Z являются такими, как определено выше; и

R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> и R<sup>g</sup> могут быть одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода, от C<sub>1</sub> до C<sub>40</sub> алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от C<sub>3</sub> до C<sub>8</sub> циклоалкильной группы или от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещенными одной-тремя группами, вы-

бранными из от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алкокси, от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> арила, CN, OH, NO<sub>2</sub>, от C<sub>7</sub> до C<sub>30</sub> аралкила и от C<sub>7</sub> до C<sub>30</sub> алкарила, или любые два из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> и R<sup>f</sup>, присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, где q равен от 8 до 20.

Предпочтительно каждый R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> и R<sup>g</sup> независимо выбран из от C<sub>1</sub> до C<sub>20</sub> алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от C<sub>3</sub> до C<sub>6</sub> циклоалкильной группы или C<sub>6</sub> арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алкокси, от C<sub>2</sub> до C<sub>12</sub> алкоксиалкокси, от C<sub>3</sub> до C<sub>8</sub> циклоалкила, от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> арила, -CN, -OH, -SH, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>(от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub>)алкила, -OC(O)(от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub>)алкила, от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> арила и от C<sub>7</sub> до C<sub>10</sub> алкарила, и при этом один из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup> и R<sup>g</sup> может также представлять собой водород.

R<sup>a</sup> предпочтительно выбран из от C<sub>1</sub> до C<sub>30</sub> прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от C<sub>2</sub> до C<sub>20</sub> прямого или разветвленного алкила, еще более предпочтительно от C<sub>2</sub> до C<sub>10</sub> прямого или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно R<sup>a</sup> выбран из этила, н-бутила, н-гексила и н-октила. Включены дополнительные примеры, в которых R<sup>a</sup> выбран 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, содержащих группу R<sup>g</sup>, R<sup>g</sup> выбрана из от C<sub>1</sub> до C<sub>10</sub> прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от C<sub>1</sub> до C<sub>5</sub> прямого или разветвленного алкила, и наиболее предпочтительно R<sup>g</sup> представляет собой метильную группу.

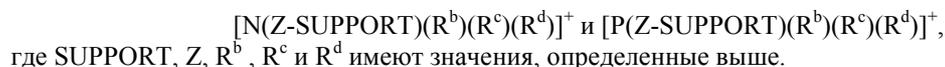
В катионах, содержащих обе, R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> группы, каждая R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> предпочтительно независимо выбрана из от C<sub>1</sub> до C<sub>30</sub> прямого или разветвленного алкила, и одна из R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> может также представлять собой водород. Более предпочтительно, одна из R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> выбрана из от C<sub>2</sub> до C<sub>20</sub> прямого или разветвленного алкила, еще более предпочтительно от C<sub>2</sub> до C<sub>30</sub> прямого или разветвленного алкила, и наиболее предпочтительно от C<sub>4</sub> до C<sub>8</sub> прямого или разветвленного алкила, и другая из R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> может быть выбрана из от C<sub>1</sub> до C<sub>10</sub> прямого или разветвленного алкила, более предпочтительно от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> прямого или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно метильной группы. В дополнительном предпочтительном варианте каждая R<sup>a</sup> и R<sup>g</sup> может быть независимо выбрана, в случае присутствия, из от C<sub>1</sub> до C<sub>30</sub> прямого или разветвленного алкила и от C<sub>1</sub> до C<sub>15</sub> алкоксиалкила.

Фрагмент Cat<sup>+</sup> для применения в настоящем изобретении может быть получен путем алкилирования, протонирования и/или ацилирования прекурсора, выбранного из имидазолов, пиридинов, пиразолов, триазолов, изотиазолов, азатиозолов, оксоимидазолов, оксазинов, оксазолинов, оксазоборолов, дитиозолов, триазолов, селенозолов, оксафосфолов, пирролов, боролов, фуранов, тиофенов, фосфолов, пентазолов, индолов, индолинов, оксазолов, изооксазолов, изотриазолов, тетразолов, бензофуранов, дибензофуранов, бензотиофенов, дибензотиофенов, тиadiaзолов, пиримидинов, пиразинов, пиридазинов, пиперазинов, пиперидинов, морфолинов, пиранов, аннолинов, фталазинов, хиназолинов, хиназалинов, хинолинов, изохинолинов, тазинов, оксазинов и азааннуленов.

В соответствии с настоящим изобретением фрагмент Cat<sup>+</sup> может также представлять собой ациклический органический ион.

В случае, когда фрагмент Cat<sup>+</sup> является ациклическим, он предпочтительно содержит или состоит из группы, выбранной из амина, амидино, имино, гуанидино, фосфино, арсино, стибино, алкоксиалкила, алкилтио, алкилселено и фосфинимино.

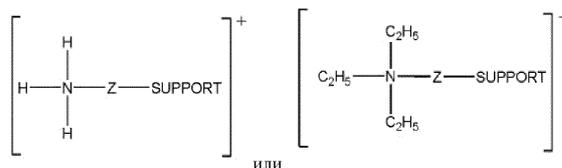
В случае, когда фрагмент Cat<sup>+</sup> является ациклическим, [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] предпочтительно выбран из



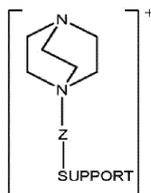
Более предпочтительно R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> могут быть одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода, от C<sub>1</sub> до C<sub>20</sub> алкильной группы с прямой или разветвленной цепью. Даже более предпочтительно R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода, от C<sub>1</sub> до C<sub>10</sub> алкильной группы с прямой или разветвленной цепью.

Примеры подходящих алкильных групп включают метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил и/или децил. Одна предпочтительная группа из алкильных групп включает метил, этил, пропил и/или бутил.

Даже более предпочтительно [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] выбран из



где SUPPORT и Z являются такими, как определено выше. В соответствии с настоящим изобретением [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] может также представлять собой



где SUPPORT и Z являются такими, как определено выше.

Легко понять, что [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] [X<sup>-</sup>] может применяться 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 получение сырой нефти/дистиллята сырой нефти с уменьшенным содержанием 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 с помощью примеров.

### Примеры

#### Тестируемые нефти

Нефти, использованные в примерах ниже, представляют собой следующие:

Модельная нефть (додекан с присадкой из нафтеновых кислот, TAN 2,00 мг/г KOH) и

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

#### Ионные жидкости

Серии алкилкарбонатных и гидрокарбонатных ионных жидкостей на основе катиона тетраалкиламмония были выбраны для экстракции нафтеновых кислот из модельной и сырой нефти. Ионные жидкости получали с использованием известных способов.

#### Экспериментальные методики

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

В сосуд для образцов, содержащий 100 г модельной/сырой нефти (TAN 2.00 мг KOH/г и TAN 3.91, соответственно), добавляли определенную массу ионной жидкости. Полученную смесь перемешивали в течение требуемого промежутка времени при определенной температуре. В случае экстракций в системе жидкость-жидкость и твердое тело-жидкость образец центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин. После разделения фаз ~5.00-10.00 г модельной/сырой нефти отбирали и анализировали путем титрования.

##### Общая методика рециркуляции ионных жидкостей и твердых систем

После разделения фаз к полученному нижнему слою добавляли 10 мл воды, насыщенной CO<sub>2</sub>. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин и затем мутный раствор центрифугировали при 3000 об/мин в течение 60 мин. В случае экстракций ионной жидкости верхний слой фазы нефти удаляли и нижнюю водную фазу сушили с получением ионной жидкости, которую рециклировали в соответствии с указанной выше общей методикой. В случае нанесенных на носитель ионных жидких систем обе фазы, нефтяную и водную, удаляли перед сушкой твердого вещества до рециркуляции.

##### Не нанесенные на носитель основные ионные жидкости

Две основные ионные жидкости на основе метилкарбоната и гидрокарбоната были протестированы на образцах сырой нефти, и результаты показаны в табл. 1 ниже.

Таблица 1. Результирующее значение TAN при экстракции ~100 г сырой нефти с [N<sub>1,2,2,2</sub>][MeCO<sub>3</sub>] и [N<sub>1,2,2,2</sub>][HCO<sub>3</sub>]

| No | Ионная жидкость                             | Масса ионной жидкости | Количество ионной жидкости | Массовое соотношение нефть:ионная жидкость | Сырая нефть. Результирующее значение TAN |
|----|---------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
|    |                                             | (г)                   | (ммоль)                    |                                            |                                          |
| 1  | [N <sub>1,2,2,2</sub> ][MeCO <sub>3</sub> ] | 1.38                  | 7.2                        | 72                                         | <0.1                                     |
| 2  | [N <sub>1,2,2,2</sub> ][HCO <sub>3</sub> ]  | 1.27                  | 7.2                        | 79                                         | <0.1                                     |

Результаты ясно показывают, что для обеих, металльной и гидрокарбонатной, систем массовое соотношение IL:OIL (ионная жидкость:нефть) ~1:75 может уменьшать содержание нафтеновых кислот в сыром веществе до уровня ниже 0.1 мг/г.

Аналогичные результаты были получены в тестах с использованием ионных жидкостей [N<sub>1,4,4,4</sub>][HCO<sub>3</sub>] и [N<sub>1,4,4,4</sub>][MeCO<sub>3</sub>].

### Рециркуляция не нанесенных на носитель основных ионных жидкостей

Применение ионных жидкостей в качестве реагентов для удаления нефтяных кислот из нефти дополнительно изучали путем подвергания этих реагентов рециркуляции.

Табл. 2 (ниже) демонстрирует преимущества регенерации путем промывки угольной кислотой в соответствии с аспектом настоящего изобретения в сравнении со способом без регенерации. Используются две основные ионные жидкости, полученные из метила и гидрокарбоната.

Таблица 2. Сравнение рециркуляции с регенерацией и без регенерации  $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$  и  $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$  по результирующим значениям TAN для сырой нефти

| Ионная жидкость<br>ммоль | 7.2 | Нерегенерированная (мг/г<br>KOH) | Промывка угольной<br>кислотой (мг/г KOH) |
|--------------------------|-----|----------------------------------|------------------------------------------|
| $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$  |     | <0.1 3.9                         | <0.1 0.45                                |
| $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$   |     | <0.1 3.87                        | <0.1 0.23                                |

В обеих исследованных ионных жидкостях результирующее значение TAN не показывает уменьшения в том случае, когда алкилкарбонатная ионная жидкость рециркулируется без регенерации. Напротив, использование регенерации угольной кислотой алкилкарбонатных ионных жидкостей приводит к сохранению хорошей активности.

Результаты демонстрируют недорогой и простой способ рециркуляции основной ионной жидкости. Нанесенные на носитель основные ионные жидкости

Ионные жидкости  $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$ ,  $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$  и  $[N_{1,4,4,4}][MeCO_3]$  наносили на силикагель (IL:SiO<sub>2</sub> в массовом соотношении 1:2) путем влажного импрегнирования и показатели сравнивали при различных массовых соотношениях ионной жидкости к нефти (см. табл. 3 ниже).

Таблица 3. Результирующие значения TAN при экстракции ~100 г модельной нефти при 20°C для различных нанесенных на силикагель ионных жидкостей

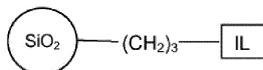
| No | Ионная жидкость         | Масса ионной жидкости (г) | Количество ионной жидкости (ммоль) | Массовое соотношение нефть:ионная жидкость | Модельная нефть. Результирующее значение TAN |
|----|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1  | $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$  | 0.635                     | 3.5                                | 157                                        | <0.1                                         |
| 2  | $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$ | 0.69                      | 3.6                                | 145                                        | <0.1                                         |
| 3  | $[N_{1,4,4,4}][MeCO_3]$ | 0.98                      | 3.6                                | 102                                        | <0.1                                         |

Результаты в табл. 3 демонстрируют, что нанесенные на носитель основные ионные жидкости также могут применяться для удаления нефтяной кислоты.

### Ковалентно связанные ионные жидкости

Использование ковалентно связанных ионных жидкостей для твердофазной адсорбции нефтяных кислот также изучали с использованием ковалентно связанных ионных жидкостей, таких как алкиламинопропиловый силикагель (см. Структуру 1 ниже), при этом результаты показаны в табл. 4 (также ниже).

Структура 1. Структура ковалентно связанного аминопропилового силикагеля



Как было отмечено в отношении физически адсорбированных нанесенных на носитель основных ионных жидкостей, химически адсорбированные нанесенные на носитель ионные жидкости также показали уменьшение содержания нефтяных кислот в обеих системах, модельной нефти и сырой нефти. Главным преимуществом этой системы является то, что аминопропиловые силикагели сводят к нулю выщелачивание реагента в объем нефти.

Таблица 4. Остаточное значение TAN после экстракции жидкой фазы при использовании ковалентно связанных основных ионных жидкостей

| Нанесенная ионная жидкость (0.25 г) | N нагрузка (ммоль/г) | TAN Модельная нефть* | TAN Сырая нефть* |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| $[SiO_2-NH_3][HCO_3]$               | 1.01                 | <0.1                 | 3.37             |
| $[SiO_2-Net_3][HCO_3]$              | 0.98                 | 0.18                 | 3.13             |

\*Реакции выполняли с использованием 7 г нефти

### Рециркуляция основных твердых веществ

Аналогично экспериментам по рециркуляции основной ионной жидкости регенерация химически адсорбированной основной ионной жидкости может быть также достигнута при использовании угольной кислоты (см. табл. 5 ниже).

Таблица 5. Рециркуляция ковалентно связанной основной ионной жидкости/модельной нефти с использованием промывок угольной кислотой

| Силикагель, 0.25 г                                       | Нерегенерированная |       | Промывка угольной кислотой |       |
|----------------------------------------------------------|--------------------|-------|----------------------------|-------|
|                                                          | TAN 1              | TAN 2 | TAN 1                      | TAN 2 |
| [SiO <sub>2</sub> -Net <sub>3</sub> ][HCO <sub>3</sub> ] | 0.12               | 1.83  | 0.17                       | 0.31  |

Связь IL [SiO<sub>2</sub>-Net<sub>3</sub>][HCO<sub>3</sub>] показывает сходную активность после регенерации по сравнению с начальными экспериментами. Напротив, при отсутствии регенерации экстракционная способность этих твердых веществ значительно снижается.

### Выводы

Использование выбранных алкилкарбонатных или гидрокарбонатных основных ионных жидкостей по настоящему изобретению позволяет снизить уровни TAN у сырой нефти до значения <0.1 при отношении OIL:IL (нефть:ионная жидкость) до ~80.

Твердые носители этих ионных жидкостей, такие как, например, алкиламмоний и алкилкарбонаты, также обеспечивают значительное уменьшение содержания нафтеновой кислоты.

Ковалентно связанные ионные жидкости также могут применяться в качестве нанесенных на носитель реагентов для удаления нафтеновых кислот из сырой нефти.

Оба реагента, нанесенная на носитель ионная жидкость и ковалентно связанные основные ионные жидкости, могут быть эффективно рециркулированы после простой регенерации с использованием угольной кислоты.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с нанесенной на носитель основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из гидрокарбоната или C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-алкилкарбоната, при этом ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют при массовом соотношении большем чем 1:40; и

(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, имеющего уменьшенную кислотность, который отделяют от нанесенной на носитель основной ионной жидкости.

2. Способ по п.1, в котором ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют в массовом соотношении до 1:300, например в массовом соотношении до 1:200.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют в массовом соотношении от 1:50, например в массовом соотношении от 1:100.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором основной анион выбран из алкилкарбонатных анионов, при этом алкильная группа алкилкарбонатного аниона содержит от 1 до 20 атомов углерода.

5. Способ по п.4, в котором алкильная группа выбрана из одного или нескольких из метила, этила, пропила, бутила, пентила, гексила, гептила, октила, нонила и/или децила, например из метилкарбоната и этилкарбоната.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором носитель выбран из диоксида кремния, оксида алюминия, углерода, диоксида циркония, оксида алюминия-диоксида кремния или цеолита.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ионную жидкость адсорбируют на носитель при массовом соотношении ионная жидкость:носитель от 10:1 до 1:10, к примеру при массовом соотношении ионная жидкость:носитель от 1:2 до 2:1.

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

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с основной ионной жидкостью, имеющей основной анион, выбранный из гидрокарбоната или C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-алкилкарбоната, и при этом ионная жидкость и сырая нефть и/или дистиллят сырой нефти контактируют в массовом соотношении большем чем 1:40; и

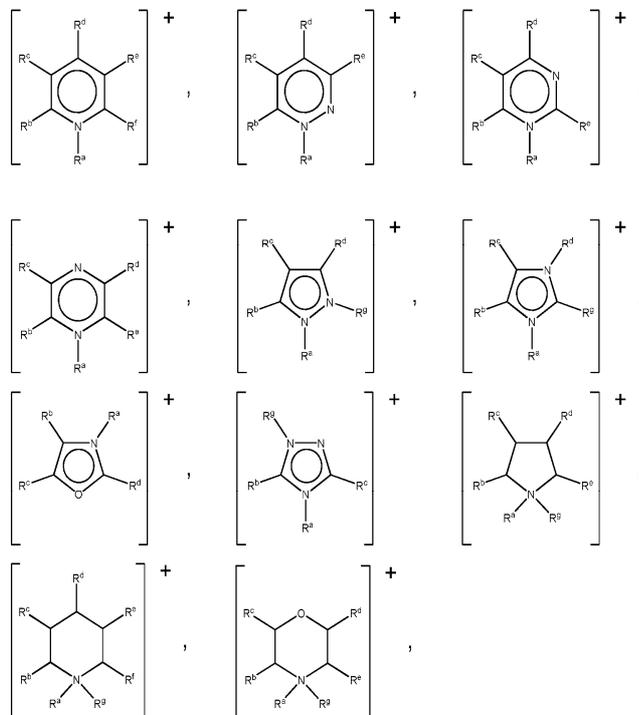
(ii) получение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, имеющего пониженную кислотность, который отделяют от основной ионной жидкости.

9. Способ по п.8, в котором основной анион выбран из алкилкарбонатных анионов, как описано в п.4.

10. Способ по п.1 или 8, в котором органические кислоты представляют собой нафтеновые кислоты.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором основная ионная жидкость содержит катион, выбранный или полученный из группы, состоящей из аммония, азааннуления, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотриазолия, боролия, циннолина, диазабициклодесения, диазаби-

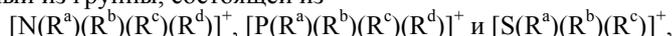
циклононения, диазабигциклоундецена, дитиазолия, фурания, имидазолия, индазолия, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолия, хинолия, изохинолия, хиноксалиния, селенозолия, сульфония, тетразолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, тиофения, триазадецена, триазиния, триазолия и изотриазолия, например катион, выбранный из группы, состоящей из



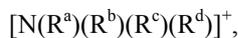
И

где каждый  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  независимо выбран из водорода, от  $C_1$  до  $C_{30}$  алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкильной группы или от  $C_6$  до  $C_{10}$  арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из от  $C_1$  до  $C_6$  алкокси, от  $C_2$  до  $C_{12}$  алкокси-алкокси, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкила, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ , от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила и от  $C_1$  до  $C_{10}$  алкарила,  $-CO_2$  (от  $C_1$  до  $C_6$ ) алкила,  $-OC(O)$  (от  $C_1$  до  $C_6$ ) 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,

или катион, выбранный из группы, состоящей из

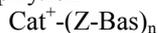


где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  имеют значения, как определено в п.11, и более предпочтительно в котором  $[Cat^+]$  выбран из



где каждый  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  независимо выбран из от  $C_1$  до  $C_8$  алкила.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ионная жидкость дополнительно содержит основной катион, представленный формулой



в которой  $Cat^+$  представляет собой положительно заряженный фрагмент;

$Bas$  представляет собой основной фрагмент;

$Z$  представляет собой ковалентную связь, соединяющую  $Cat^+$  и  $Bas$  или двухвалентную связующую группу и

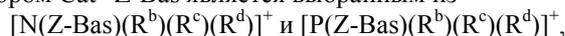
$n$  представляет собой целое число от 1 до 3,

и, к примеру, в котором  $n$  равен 1; и/или в котором  $Bas$  включает гетероциклическую кольцевую систему, содержащую основной атом азота, и предпочтительно в котором  $Bas$  представляет 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 выбраны из водорода, алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, или, в случае группы  $-N(R^1)(R^2)$ ,  $R^1$  и  $R^2$  вместе с промежуточным атомом азота образует часть гетероциклического кольца, и  $R^3$  выбран из алкила, циклоалкила, арила и замещенного арила, и более конкретно, в котором  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  выбраны из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, трет-бутила, н-пентила, н-гексила, циклогексила, бензила и фенила, или, в случае группы  $-N(R^1)(R^2)$ ,  $R^1$  и  $R^2$  вместе представляют тетраметиленовую или пентаметиленовую



ми, выбранными из от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub> алкокси, от C<sub>2</sub> до C<sub>10</sub> арила, CN, OH, NO<sub>2</sub>, от C<sub>7</sub> до C<sub>30</sub> аралкила и от C<sub>7</sub> до C<sub>30</sub> алкарила, или любые два из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> и R<sup>f</sup>, присоединенные к соседним атомам углерода на кольцевой структуре, образуют метиленовую цепь -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, где q представляет собой целое число от 3 до 5.

14. Способ по п.12, в котором Cat<sup>+</sup>-Z-Bas является выбранным из



где Bas и Z имеют значения, определенные в п.12, и

каждый из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> независимо выбран из метила и этила.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором материал, подвергающийся нейтрализации кислоты, представляет собой сырую нефть или дистиллят сырой нефти, выбранный из сжиженного нефтяного газа, бензина, газойля, дизельного топлива, реактивного топлива, керосина, печного топлива и их смесей.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырая нефть или дистиллят сырой нефти, имеющий уменьшенное содержание кислоты, отделяется от основной ионной жидкости, содержащей органические кислоты, путем жидкость-жидкостной экстракции.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий восстановление основной ионной жидкости и необязательно включающий восстановление основной ионной жидкости из органической кислоты с помощью процесса регенерации, например, в котором способ регенерации включает

приведение в контакт основной ионной жидкости с кислотой, имеющей рКа меньше чем 6.75; и

необязательно дополнительно включает следующие стадии:

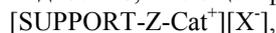
приведение в контакт смеси, полученной на стадии (а), с растворителем, который не смешивается с основной ионной жидкостью; и

отделение растворителя от ионной жидкости.

18. Способ по п.17, в котором рКа кислоты меньше чем 6.25.

19. Способ по п.1, предназначенный для удаления органических кислот из сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, содержащего органические кислоты, с нанесенной на носитель ионной жидкостью, имеющей формулу



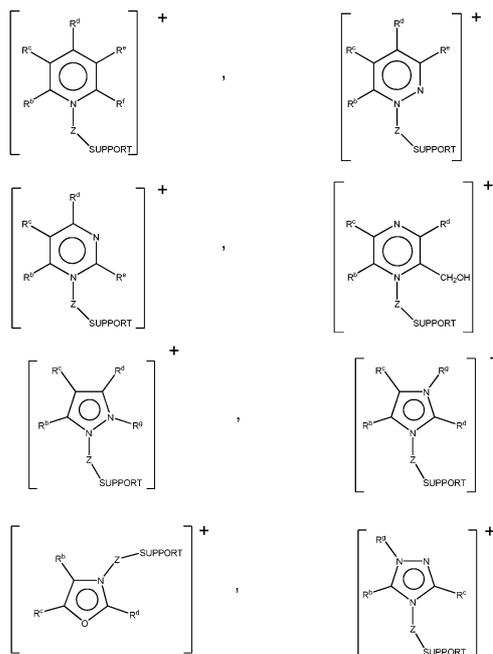
в которой SUPPORT представляет собой твердый носитель;

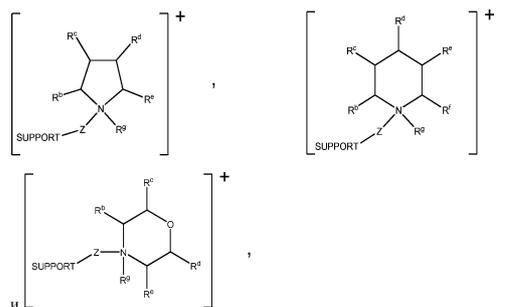
Z представляет собой двухвалентную связующую группу (такую как группы, описанные в п.12);

[Cat<sup>+</sup>] представляет собой катионный фрагмент и

[X<sup>-</sup>] представляет собой анион, выбранный из алкилкарбонатов (таких, которые описаны в п.4 или 5) и гидрокарбоната; и

(ii) отделение продукта сырой нефти и/или дистиллята сырой нефти, имеющего пониженную кислотность, от нанесенной на твердый носитель ионной жидкости, при этом [SUPPORT-Z-Cat<sup>+</sup>] может быть выбран из

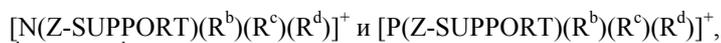




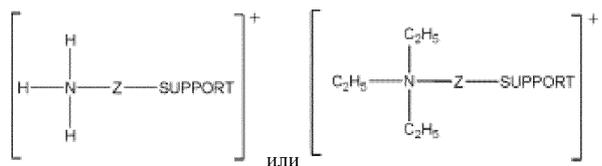
где SUPPORT и Z имеют значения, определенные в п.19; и

$R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  могут быть одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода, от  $C_1$  до  $C_{40}$  алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, от  $C_3$  до  $C_8$  циклоалкильной группы или от  $C_6$  до  $C_{10}$  арильной группы, при этом указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из от  $C_1$  до  $C_6$  алкокси, от  $C_6$  до  $C_{10}$  арила, CN, OH,  $NO_2$ , от  $C_7$  до  $C_{30}$  аралкила и от  $C_7$  до  $C_{30}$  алкарила, или любые два из  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  и  $R^f$ , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь  $-(CH_2)_q-$ , в которой q равен от 8 до 20,

или является ациклическим и содержит или состоит из групп, выбранных из amino, амидино, имино, гуанидино, фосфино, арсино, стибино, алкоксиалкила, алкилтио, алкилселено и фосфинимино, и может быть выбран из

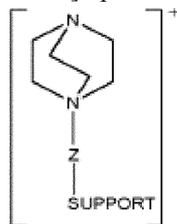


где SUPPORT, Z,  $R^b$ ,  $R^c$  и  $R^d$  имеют значения, определенные в п.19, и предпочтительно в котором  $[SUPPORT-Z-Cat^+]$  выбран из



где SUPPORT и Z имеют значения, определенные в п.19.

20. Способ по п.19, в котором  $[SUPPORT-Z-Cat^+]$  представляет собой



где SUPPORT и Z имеют значения, определенные в п.19.

21. Способ по п.19, в котором твердый носитель выбран из диоксида кремния, оксида алюминия, углерода, диоксида циркония, оксида алюминия-диоксида кремния и цеолита.

