



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0027815

(51)⁷ C10G 21/16; C07C 51/47; C07C 51/48; (13) B
C10G 21/28; C10G 21/27; C07C 211/63;
C10G 19/02

(21) 1-2013-01786

(22) 23/11/2011

(86) PCT/GB2011/052304 23/11/2011

(87) WO 2012/069832 31/05/2012

(30) 1020029.3 25/11/2010 GB

(45) 25/03/2021 396

(43) 25/02/2014 311A

(73) THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST (GB)

University Road, Belfast, Antrim BT7 1NN, United Kingdom

(72) HARDACRE, Christopher (GB); GOODRICH, Peter (GB); HUSSAIN, Azlan (GB);
ROONEY, David (GB).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) QUY TRÌNH LOẠI BỎ AXIT HỮU CƠ TỪ DẦU THÔ VÀ SẢN PHẨM CHUNG
CẮT TỪ DẦU THÔ, DẦU THÔ HOẶC SẢN PHẨM DẦU THÔ ĐƯỢC SẢN
XUẤT BẰNG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập tới quy trình loại bỏ axit hữu cơ từ dầu thô và các sản phẩm chung
cắt từ dầu thô bằng cách sử dụng chất lỏng ion kiềm được tạo nên. Ngoài ra, sáng chế còn
đề cập đến dầu thô và sản phẩm chung cắt dầu từ thô có hàm lượng axit giảm thu được từ
quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ axit naphtenic từ dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Axit naphtenic là axit cacboxylic được tìm thấy trong dầu thô và các loại sản phẩm chưng cất từ dầu thô khác nhau trong việc tinh chế dầu thô. Thuật ngữ “các axit naphtenic” bao gồm phần lớn các hợp chất của axit cacboxylic gồm một hoặc nhiều vòng xycloalkyl và có trọng lượng phân tử trong khoảng từ 120 đến hơn 700. Phần lớn axit naphtenic được tìm thấy trong dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có khung cacbon bao gồm 9 đến 20 nguyên tử cacbon và vòng xyclopentyl là cấu trúc vòng xycloalkyl chiếm ưu thế, mặc dù các vòng xycloalkyl, chẳng hạn như vòng xyclohexyl và vòng xycloheptyl có thể có mặt với số lượng đáng kể.

Sự có mặt của các tạp chất có độ axit trong dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô gây ra sự ăn mòn của đường ống dẫn và thiết bị chưng cất ở nhiệt độ cao sử dụng trong nhà máy lọc dầu (lớn hơn 200°C), và dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có axit có giá trị thấp hơn so với dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có độ axit thấp. Vì vậy, đòi hỏi cần có các quy trình hiệu quả để làm giảm bớt độ axit của naphtenic trong dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô.

Độ axit của dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô được đánh giá thông qua Chỉ số Axit Toàn phần (TAN - Total Acid Number) phù hợp với ASTM D0664 (American Society for Testing and Materials – Hiệp hội vật liệu và thử nghiệm Hoa kỳ, quy trình thử D0664). Chỉ số axit toàn phần là lượng miligram kali hydroxyl cần để trung hòa axit trong một gram dầu, với giá trị dư 0,5mg KOH/g là biểu thị của độ axit cao. Các giá trị TAN điển hình cho độ axit của dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô trong khoảng từ 0,5 đến 40mg KOH/g, trong khi các sản phẩm chưng cất phân đoạn có axit chẳng hạn như dầu lửa có thể có giá trị TAN trong khoảng, ví dụ như, 0,5 đến 0,8mg KOH/g.

Các quy trình khử axit khác nhau từ dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô đã được biết đến. Trong quy trình khử axit thường, một chất kiềm chẳng hạn như dung dịch Natri hydroxit hoặc dung dịch Kali hydroxit được tiếp xúc với dầu để trung hòa bất kỳ axit nào có mặt. Sản phẩm của phản ứng là pha dung dịch gồm nước, và muối kim loại kiềm. Pha dung dịch này phải bị loại bỏ từ dầu đã khử axit trước khi dầu có thể được sử dụng hoặc đem bán. Theo US 4,199,440, một vấn đề phát sinh trong hợp chất kim loại kiềm là hydrocacbon có tính chất hóa học tương tự xà bông và có xu hướng nhũ hóa, và các pha dung dịch. Nhũ tương này làm cản trở đến sự chia tách một cách hiệu quả của dầu đã khử axit và pha dung dịch.

Ví dụ khác về quy trình khử axit của dầu thô được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 00/46322. Trong đơn này, dầu thô được tiếp xúc với dung môi phân cực (ví dụ, metanol), sao cho ít nhất một phần của axit trong dầu được chiết vào dung môi như một pha chiết. Sau đó pha chiết này được tách ra khỏi dầu. Tuy nhiên, một vấn đề với quy trình này là một lượng nhất định các tạp chất chứa axit chưa được chiết vào dung môi. Vấn đề nữa là phân bố axit giữa pha dầu và chiết đòi hỏi lượng lớn dung môi phân cực và việc chiết phải lặp đi lặp lại để làm giảm bớt độ axit trong dầu tới mức có thể chấp nhận được. Điều này gây ra sự bất lợi nữa là lượng lớn dung môi phân cực phải được hoàn nguyên để tái sử dụng lại giai đoạn chiết.

Một khía cạnh của sáng chế dựa trên phát hiện rằng các chất lỏng ion được chọn cụ thể có thể được sử dụng để loại bỏ axit naphtenic từ dầu thô và các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có hiệu quả hơn các quy trình khử axit đã biết.

Chất lỏng ion là loại hợp chất mới đã được phát triển trong vài năm qua. Thuật ngữ “chất lỏng ion” như được sử dụng ở đây nói đến một dung dịch có khả năng được sản xuất bởi làm tan muối, và khi được sản xuất như vậy, nó chỉ bao gồm ion. Một chất lỏng ion có thể được tạo thành từ một chất đồng nhất bao gồm một loại cation và một loại anion, và nó có thể bao gồm một hoặc nhiều hơn một loại cation và/hoặc một hoặc nhiều hơn một loại anion. Vì vậy, một chất lỏng ion có thể bao gồm một hoặc nhiều hơn một loại cation và một loại anion. Một chất lỏng ion có thể bao gồm một loại cation và một hoặc nhiều hơn một loại anion. Hơn nữa, một chất lỏng ion có thể bao gồm nhiều loại cation và nhiều loại anion.

Thuật ngữ “chất lỏng ion” bao gồm các hợp chất có điểm nóng chảy cao và hợp chất có điểm nóng chảy thấp, ví dụ ở nhiệt độ phòng hoặc thấp hơn. Do đó, nhiều chất

lỏng ion có điểm nóng chảy thấp hơn 200°C, tốt hơn là 150°C, đặc biệt dưới 100°C, xung quanh nhiệt độ phòng (như trong khoảng 15°C đến 30°C), hoặc thậm chí dưới 0°C. Chất lỏng ion có điểm nóng chảy dưới khoảng 30°C thường được đề cập đến như “chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng” và thường được chuyển hóa từ muối hữu cơ có các cation dị vòng chứa nitơ, chẳng hạn như các cation imidazoli và pyridini. Trong chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng, cấu trúc của cation và anion ngăn cản sự hình thành cấu trúc tinh thể có thứ tự, và vì thế muối là chất lỏng ở nhiệt độ phòng.

Chất lỏng ion được biết đến rộng rãi như các dung môi, do áp suất hơi không đáng kể, ổn định nhiệt, tính dễ bốc cháy thấp và có khả năng hoàn nguyên làm chúng thân thiện với môi trường. Do số lượng lớn các kết hợp của anion/cation có sẵn, có thể điều chỉnh các tính chất vật lý của chất lỏng ion (ví dụ điểm nóng chảy, tỷ trọng, độ nhớt, và tính dễ trộn lẫn với nước hoặc dung môi hữu cơ) để phù hợp với các yêu cầu của một ứng dụng cụ thể.

Theo US 2003/0085156 chất lỏng ion có thể được sử dụng trong việc loại bỏ các hợp chất của lưu huỳnh, chẳng hạn như mecaptan, các hợp chất của lưu huỳnh, các hợp chất không chứa lưu huỳnh, thiophenyl, benzothiophenyl và dibenzothiophenyl, từ các nguyên liệu hydrocacbon bằng cách ngược dòng tiếp xúc giữa một dòng hydrocacbon và một chất lỏng ion. Trong ví dụ được bộc lộ, một lượng lớn chất lỏng ion được yêu cầu, ví dụ, 2ml chất lỏng ion cho 2ml hydrocacbon, tức là tỷ lệ 1:1.

Theo US 2006/0070919 liên quan đến xử lý các dòng tổng hợp Fischer-Tropsch và cụ thể là các loại rượu và axit tạo thành trong thời gian phản ứng. Tương tự với US 2003/0085156, một lượng lớn chất lỏng ion được yêu cầu, ví dụ, 2ml chất lỏng ion cho 4ml hydrocacbon, để có được kết quả khả quan.

Dễ dàng thấy rằng số lượng lớn như vậy là không thực tế cho ứng dụng thương mại, và quả thực là tốn kém để vận hành.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế đề xuất quy trình loại bỏ axit hữu cơ từ dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô chứa axit hữu cơ bao gồm các bước:

- (i) cho dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô chứa axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion kiềm được tạo nên có anion kiềm được chọn từ alkylcacbonat hoặc hydro cacbonat trong đó chất lỏng ion và dầu thô

và/hoặc các sản phẩm chung cất từ dầu thô được cho tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng từ lớn hơn 1:40; và

- (ii) thu dầu thô và/hoặc sản phẩm chung cất từ dầu thô có độ axit giảm được tách ra từ chất lỏng ion kiềm được tạo nên.

Ngoài ra, sáng chế cũng đề xuất dầu thô và/hoặc sản phẩm chung cất từ dầu thô được sản xuất bởi quy trình này.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Các tác giả đã thấy rằng sử dụng chất lỏng ion kiềm có anion kiềm được chọn từ alkylcacbonat hoặc hydrocacbonat cho phép dầu thô/sản phẩm chung cất từ dầu thô được xử lý hiệu quả hơn, tỷ lệ khối lượng của chất lỏng ion kiềm trên dầu thô/sản phẩm chung cất từ dầu thô cao hơn 1:40 có thể được sử dụng.

Ví dụ các axit hữu cơ có thể có mặt trong dầu thô/các sản phẩm chung cất từ dầu thô bao gồm axit phenolic, axit chứa lưu huỳnh, và thông thường nhất là axit naphtenic. Tốt hơn là, quy trình của sáng chế là để loại bỏ axit naphtenic.

Quy trình theo sáng chế có hiệu quả tại các tỷ lệ khối lượng của chất lỏng ion trên dầu thô và/hoặc các sản phẩm chung cất từ dầu thô tới 1:200, và 1:300, và thậm chí lớn hơn 1:300.

Chất lỏng ion và dầu thô và/hoặc các sản phẩm chung cất từ dầu thô có thể tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng từ 1:850, và từ 1:100, và cũng từ 1:150.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, ion kiềm được chọn từ alkylcacbonat. Tốt hơn nữa nhóm alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và/hoặc bổ sung có thể được thể hoặc không được thể.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, nhóm alkyl là nhóm không được thể.

Theo một phương án ưu tiên khác của sáng chế, alkyl là nhóm mạch không mạch nhánh.

Theo một phương án ưu tiên nữa của sáng chế, alkyl là nhóm không được thể và không mạch nhánh.

Theo các phương án của sáng chế, nhóm alkyl có thể có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt nhất là từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Các nhóm alkyl có thể được chọn từ một hoặc nhiều metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl và/hoặc detyl.

Đặc biệt tốt hơn là metyl, etyl, propyl, butyl và pentyl.

Theo một phương án ưu tiên khác các nhóm alkyl được chọn từ metyl và etyl.

Cần được hiểu rằng các nhóm alkyl mạch nhánh chẳng hạn như iso-propyl, iso-butyl, sec-butyl và/hoặc tert-butyl cũng có thể được sử dụng.

Nền phù hợp để sử dụng theo sáng chế có thể được chọn từ silic oxit, nhôm oxit, cacbon, ziricon oxit, nhôm oxit-silic oxit, hoặc zeolit. Tốt hơn là, nền là silic oxit.

Các quy trình tạo nền cho một chất lỏng ion trên một vật liệu nền đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này, chẳng hạn như, trong Patent Mỹ số US 2002/0169071, US 2002/0198100 và US 2008/0306319. Điển hình là, chất lỏng ion kiềm có thể được hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học trên vật liệu nền, tốt hơn là hấp phụ hóa học. Các chất lỏng ion cũng có thể liên kết hóa trị với vật liệu nền như mô tả chi tiết hơn nữa dưới đây.

Theo quy trình của sáng chế, chất lỏng ion có thể được hấp phụ trên nền theo tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion/nền trong khoảng từ 10:1 đến 1:10, tốt hơn là theo tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion/nền từ 1:2 đến 2:1.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình loại bỏ axit hữu cơ như đã mô tả trên đây, tốt hơn là axit naphtenic, từ dầu thô và/hoặc các sản phẩm chưng cất từ dầu thô chứa các axit hữu cơ, bao gồm các bước:

- (i) cho dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô chứa các axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion kiềm có anion kiềm được chọn từ alkylcacbonat (như mô tả trên) và hydrocacbonat, và trong đó chất lỏng ion và dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô được tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng trong khoảng từ hơn 1:40; và
- (ii) thu dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô có độ axit giảm được tách ra từ nền của chất lỏng ion kiềm được tạo nền.

Theo khía cạnh khác, tỷ lệ khối lượng của chất lỏng ion kiềm với dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô có thể lên tới 1:100, và 1:125, và thậm chí tới 1:150. Chất lỏng ion và dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô có thể tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng từ 1:50, và từ 1:75, và cũng từ 1:100.

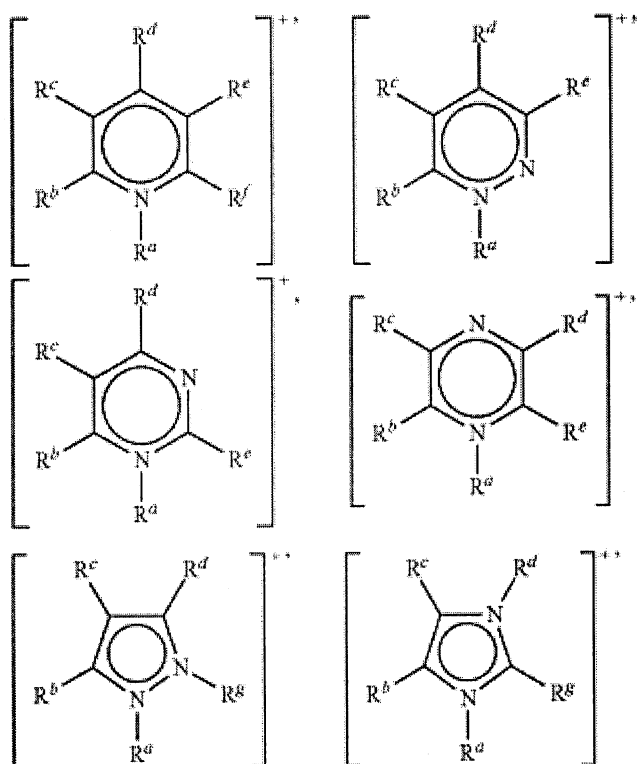
Quy trình của sáng chế như được mô tả ở đây là thu được dầu thô/các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có giá trị TAN nhỏ hơn 0,25 mg/g, tốt hơn là nhỏ hơn 0,2 mg/g,

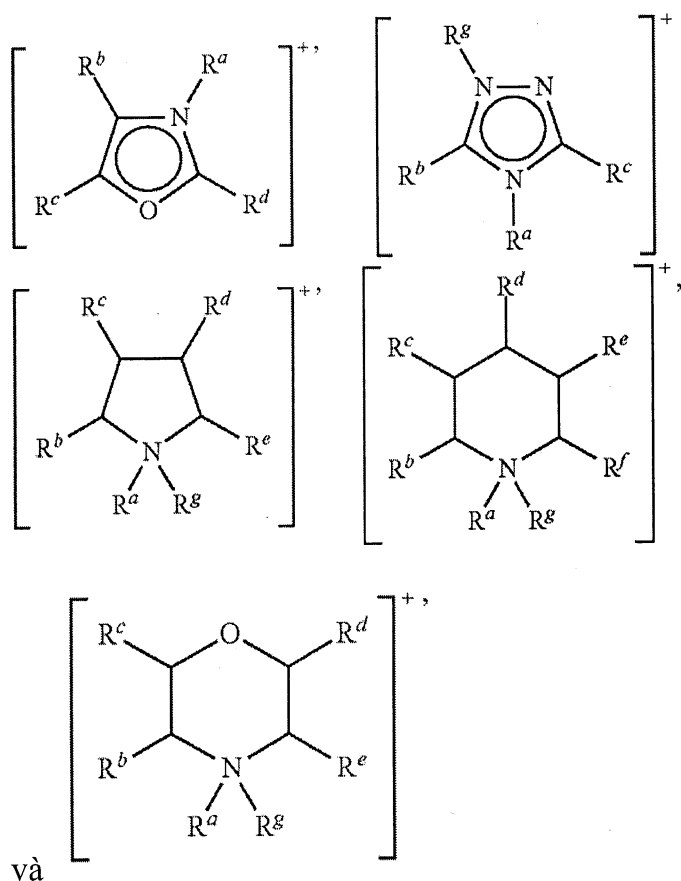
tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,1 mg/g, vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,075 mg/g và tốt nhất là nhỏ hơn 0,05mg/g.

Theo khía cạnh khác, chất lỏng ion kiềm tốt hơn là có điểm nóng chảy thấp hơn 150°C và tốt hơn nữa là thấp hơn 100°C. Theo cách tùy chọn, một ion có điểm nóng chảy cao, nghĩa là lớn hơn 20°C, tốt hơn là lớn hơn 100°C và tốt hơn nữa là lớn hơn 150°C có thể được sử dụng khi cho tiếp xúc một chất lỏng ion rắn với dầu thô/sản phẩm chưng cất từ dầu thô.

Trong quy trình của sáng chế, chất lỏng ion kiềm có thể chứa một cation được chọn hoặc thu được từ nhóm bao gồm: amoni, azaanuleni, azathiazoli, benzimidazoli, benzofurani, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, pentazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, selenozoli, sulfoni, tetrazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, thiopheni, triazadexeni, triazini, triazoli, và iso-triazoli.

Theo một phương án của sáng chế, cation có thể được chọn từ nhóm bao gồm:





và

trong đó: mỗi nhóm R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C_1 đến C_{30} , nhóm xycloalkyl C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl C_6 đến C_{10} , trong đó nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl này không được thế hoặc được thế bằng một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy C_2 đến C_{12} , xycloalkyl C_3 đến C_8 , aryl C_6 đến C_{10} , -CN, -OH, -SH, -NO₂, aryl C_6 đến C_{10} và alkaryl C_7 đến C_{10} , -CO₂alkyl(C_1 đến C_6), -OC(O)alkyl(C_1 đến C_6), hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^b , R^c , R^d , R^e và R^f liên kết với các nguyên tử cacbon liền kề tạo thành chuỗi metylen - (CH₂)_q- trong đó q là từ 3 đến 6.

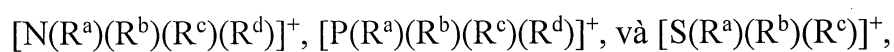
Tốt hơn là, R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g được chọn độc lập nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{20} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_6 , hoặc nhóm aryl C_6 , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl đã nêu không được thế hoặc có thể được thế bởi 1 đến 3 nhóm được chọn từ: alkoxy C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy C_2 đến C_{12} , xycloalkyl C_3 đến C_8 , aryl C_6 đến C_{10} , -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂alkyl(C_1 đến C_6), -OC(O)alkyl(C_1 đến C_6), aryl C_6 đến C_{10} và alkaryl C_7 đến C_{10} , và trong đó một trong những R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g cũng có thể là hydro.

R^a tốt hơn là được chọn từ alkyl C_1 đến C_{30} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn là alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{20} , tốt hơn nữa là, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{10} , và tốt nhất là R^a được chọn từ etyl, n-butyl, n-hexyl và n-octyl. Các ví dụ nữa bao gồm, trong đó R^a được chọn từ metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-dexyl, n-undexyl, n-dodexyl, n-tridexyl, n-tetradexyl, n-pentadexyl, n-hexadexyl, n-heptadexyl và n-octadexyl.

Trong các cation chứa nhóm R^g , R^g tốt hơn là được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{10} , tốt hơn nữa là, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_5 , và tốt nhất là R^g là nhóm metyl.

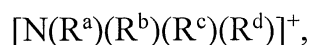
Trong các cation chứa cả nhóm R^a và nhóm R^g , R^a và R^g mỗi nhóm tốt hơn là độc lập được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{30} , và một trong R^a và R^g cũng có thể là hydro. Tốt hơn nữa là, một trong số R^a và R^g có thể được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{20} , tốt hơn nữa là alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{10} , và tốt nhất là alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_4 đến C_8 , và nhóm còn lại trong R^a và R^g có thể được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{10} , tốt hơn nữa là, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_5 , và tốt nhất là một nhóm metyl. Theo phương án ưu tiên khác của sáng chế, mỗi R^a và R^g có thể được chọn một cách độc lập, khi có mặt, từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{30} và alkoxyalkyl từ C_1 đến C_{15} .

Theo một phương án khác của sáng chế, cation có thể được chọn từ nhóm bao gồm:



trong đó: R^a , R^b , R^c và R^d như định nghĩa ở trên.

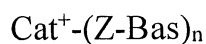
Tốt hơn là cation được chọn từ:



trong đó: R^a , R^b , R^c và R^d là mỗi nhóm độc lập được chọn từ alkyl từ C_1 đến C_8 , bao gồm alkyl C_2 , C_4 và C_6 .

Trong quy trình của sáng chế, thuật ngữ “dầu thô hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô” ngụ ý bao gồm khí dầu hỏa thô hóa lỏng, xăng, khí dầu, dầu mỏ, dầu lửa, dầu diezen, dầu madut, nhiên liệu phản lực, dầu sưởi dùng cho gia đình, dầu bôi trơn hoặc dầu parafin, hoặc hỗn hợp của chúng.

Trong quy trình của sáng chế, chất lỏng ion kiềm có thể chứa thêm một cation kiềm có công thức:



trong đó: Cat^+ là gốc tích điện dương;

Bas là gốc bazơ;

Z là liên kết hóa trị nối Cat^+ và Bas , hoặc là một nhóm liên kết hóa trị II;

và n là một số nguyên từ 1 đến 3, và tốt nhất n là 1.

Thích hợp là, Bas bao gồm ít nhất một nitơ kiềm, phospho, lưu huỳnh, hoặc nguyên tử oxy, tốt hơn là, ít nhất một nguyên tử nitơ kiềm.

Bas có thể bao gồm một hệ nhân dị vòng bao gồm một nguyên tử nitơ kiềm, một pyrrolidin hoặc một vòng pyrrolidin.

Tốt hơn là, Bas được chọn từ $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$, $-\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ và $-\text{S}(\text{R}^3)$. Bas cũng có thể là $-\text{O}(\text{R}^3)$. Thích hợp là, R^1 và R^2 độc lập được chọn từ hydro, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, xycloalkyl, aryl và aryl được thế, hoặc, trong trường hợp là nhóm $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$, R^1 và R^2 cùng với nguyên tử nitơ nằm giữa tạo thành một phần của một dị vòng. Thích hợp là R^3 được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, xycloalkyl, aryl và aryl được thế.

Tốt hơn là R^1 , R^2 và R^3 được chọn từ metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-hexyl, xyclohexyl, benzyl và phenyl hoặc, trong trường hợp là nhóm $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$, R^1 và R^2 cùng là nhóm tetrametylen và pentametylen được thế tùy ý bởi một hoặc nhiều nhóm alkyl C_{1-4} .

Tốt hơn là gốc bazơ là “nhóm bazơ không tự do” nghĩa là một nhóm chức đóng vai trò như một bazơ và do sự cản trở không gian, không có liên kết hóa học đến bất kỳ thành phần nào của đầu (khác với sự chấp nhận một proton trong phản ứng thông thường của một axit Brønsted với một bazơ Brønsted). Các nhóm bazơ không tự do thích hợp bao gồm $-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ và $-\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$. Tốt hơn là, nhóm bazơ tự do có tính ái nhân thấp hơn (hoặc sự cản trở không gian lớn hơn) so với $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Trong phạm vi của sáng chế, nhóm $-\text{OH}$ không được coi như là một bazơ do gặp khó khăn khi thêm một proton vào. Vì vậy, Bas như định nghĩa ở đây không bao gồm $-\text{OH}$, và theo một phương án ưu tiên, là không bao gồm $-\text{O}(\text{R}^3)$.

Z có thể là gốc hữu cơ hóa trị hai có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là, 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Gốc hữu cơ Z hóa

trị hai này có thể là có mạch nhánh hoặc không có mạch nhánh. Gốc hữu cơ Z hóa trị hai này có thể được thế hoặc không được thế. Tốt hơn là, các liên kết hóa trị này là trên các nguyên tử cacbon khác nhau của gốc hữu cơ Z hóa trị II.

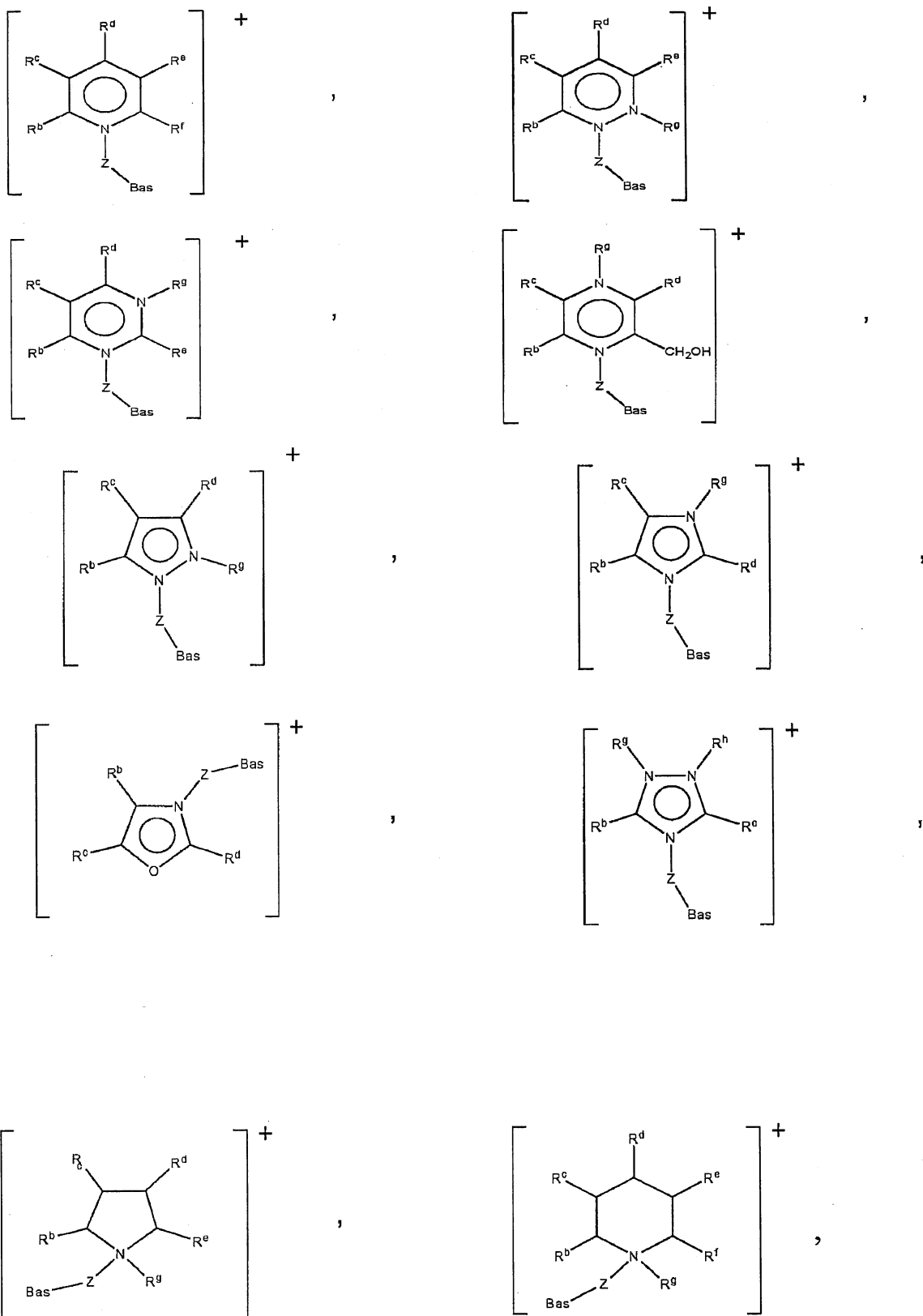
Phù hợp là, gốc hữu cơ Z hóa trị hai là gốc chất béo hóa trị hai (chẳng hạn như, alkylen, alenylen, xycloalkylen, oxyalkylen, oxyalkylenoxy, alkylenoxylalkylen hoặc polyoxyalkylen) hoặc một gốc thơm hóa trị hai (ví dụ như, arylen, alkylenarylen hoặc alkylenarylenalkylen).

Tốt hơn Z là:

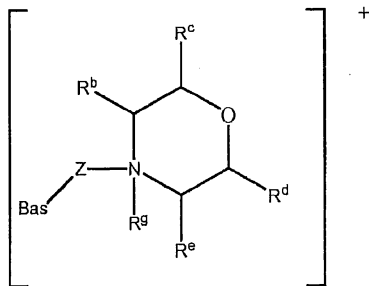
- (a) gốc alkylen hóa trị hai được chọn từ: $-(CH_2-CH_2)-$, $(CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH(CH_3))-$, và $-(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3))-$;
- (b) gốc alkylenoxylalkylen hóa trị hai được chọn từ: $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2)-$, và $-(CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3))-$;
- (c) gốc polyoxyetylen hóa trị hai được chọn từ: $-(CH_2CH_2O)_n-$ trong đó n là dãy số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 9 hoặc $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$ trong đó m là dãy số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 6; và
- (d) gốc alkylenarylen hoặc một gốc alkylenarylenalkylen hóa trị hai được chọn từ: $-(CH_2-C_6H_4)-$, và $-(CH_2-C_6H_4-CH_2)-$.

Gốc Cat⁺ có thể bao gồm vòng cấu trúc dị vòng được chọn từ imidazoli, pyridini, pyrazoli, thiazoli, isothiazolini, azathiazoli, oxothiazoli, oxazini, oxazoli, oxaboroli, dithiazoli, triazoli, selenozoli, oxaphospholi, pyroli, boroli, furani, thiopheni, phospholi, pentazoli, indoli, indolini, oxazoli, isooxazoli, isotriazoli, tetrazoli, benzofurani, dibenzofurani, benzothiopheni, dibenzothiopheni, thiadiazoli, pyrimidini, pyrazini, pyridazini, piperazini, piperidini, morpholini, pyrani, anolini, phtalazini, quinazolini, quinazolini, quinolini, isoquinolini, thazini, oxazini and azaanuleni.

Các ví dụ của Cat⁺-Z-Bas là cấu trúc vòng dị vòng bao gồm:

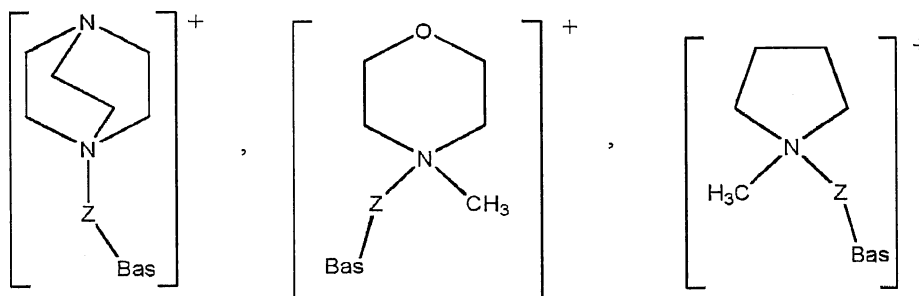


và

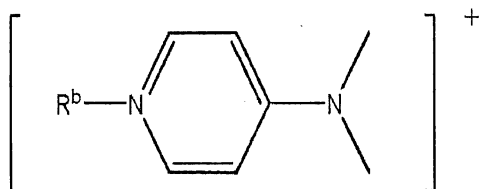


trong đó: Bas và Z như định nghĩa ở trên; và R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g và R^h độc lập được chọn từ hydro, từ nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{40} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl từ C_6 đến C_{610} , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl nêu trên không được thế hoặc có thể được thế bởi từ 1 đến 3 nhóm được chọn từ alkoxy từ C_1 đến C_6 , nhóm aryl C_6 đến C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralkyl từ C_7 đến C_{30} và alkaryl từ C_7 đến C_{30} , hoặc bất kỳ hai trong số R^b , R^c , R^d , R^e và R^f liên kết với các nguyên tử cacbon liền kề trong cấu trúc vòng tạo thành một chuỗi metylen $-(CH_2)-$ trong đó p là số nguyên từ 3 đến 5.

Trong $Cat^+-Z-Bas$ được ưu tiên, Cat^+ là cấu trúc dị vòng, bao gồm:

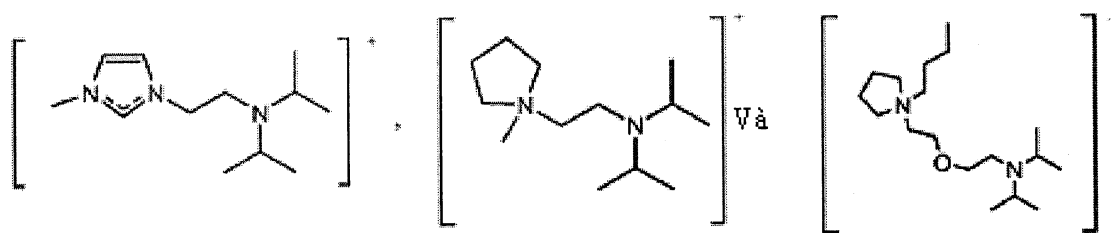


và



trong đó: Bas, Z và R như định nghĩa ở trên.

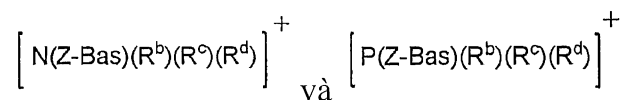
Được ưu tiên đặc biệt là Cat^+ là cấu trúc dị vòng và Bas là nhóm amino bị án ngữ không gian, ví dụ như:



Gốc Cat^+ có thể thu được từ quá trình alkyl hóa, proton hóa và/hoặc axyl hóa của tiền chất được chọn từ các imidazol, pyridin, pyrazol, thiazol, isothiazol, azathiazol, oxothiazol, oxazin, oxazolin, oxazoborol, dithiazol, triazol, selenozol, oxaphosphol, pyrrol, borol, furan, thiophen, phosphol, pentazol, indol, indolin, oxazol, isooxazol, isotriazol, tetrazol, benzofuran, dibenzofuran, benzothiophen, dibenzothiophen, thiadiazol, pyrimidin, pyrazin, pyridazin, piperazin, piperidin, morpholen, pyran, anolin, phtalzin, quinazolin, quinoxalin, quinolin, isoquinolin, thazin, oxazin, và azaanulen.

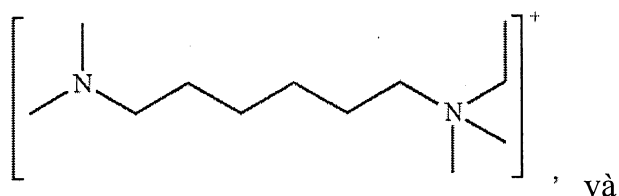
Gốc Cat^+ cũng có thể là gốc hydrocacbyl không vòng. Tốt hơn là, gốc hydrocacbyl không vòng này bao gồm một nhóm được chọn từ amino, amidino, imino, guanidino, phosphino, arsino, stibino, alkoxyalkyl, alkylthio, alkylseleno và phosphinimino.

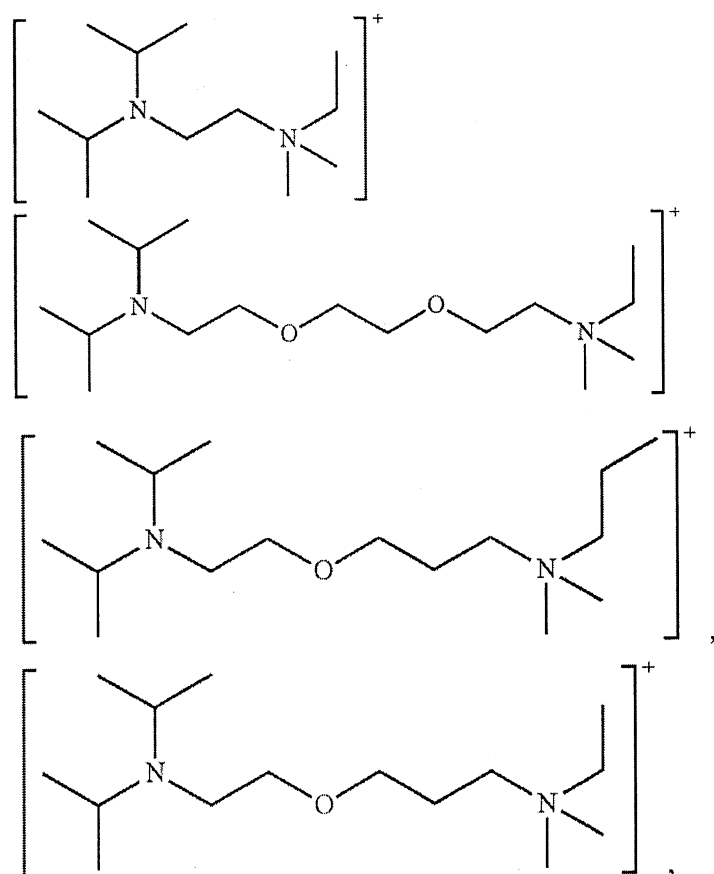
Khi gốc Cat^+ là hydrocacbyl không vòng, $[\text{Cat}^+ - \text{Z} - \text{Bas}]$ tốt hơn là được chọn từ:



trong đó: Bas, Z, R^b , R^c , và R^d như định nghĩa ở trên. Được ưu tiên đặc biệt hơn là R^b , R^c , và R^d độc lập được chọn từ metyl và etyl.

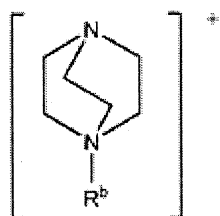
Các ví dụ về $[\text{Cat}^+ - \text{Z} - \text{Bas}]$ được ưu tiên của nhóm này bao gồm:





trong đó Bas là nhóm amino bị ấn ngữ không gian, $-N(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2^-$.

$[\text{Cat}^+ - \text{Z} - \text{Bas}]$ cũng có thể là:



trong đó: R^b được định nghĩa như ở trên.

Trường hợp chất lỏng ion kiềm không được tạo nên, tốt hơn là không trộn lẫn với dầu. Không trộn lẫn được với dầu có nghĩa là chất lỏng ion kiềm bị hòa tan trong pha dầu đã tinh chế ở nồng độ thấp hơn 50 ppm, tốt hơn là thấp hơn 30 ppm, tốt hơn nữa là thấp hơn 20 ppm, tốt nhất là thấp hơn 10ppm, ví dụ như thấp hơn 5 ppm. Vì vậy, tính tan của chất lỏng ion kiềm là hoàn toàn thích hợp do vậy chất lỏng ion là không trộn lẫn được với dầu. Do vậy, độ hoàn tan của chất lỏng ion kiềm cũng có thể hoàn toàn thích hợp như chất lỏng ion kiềm hoặc không hòa tan được hoặc hòa tan được với nước. Sự không hòa tan được trong nước có nghĩa là chất lỏng ion kiềm có

tính tan trong nước thấp hơn 50 ppm, tốt hơn là thấp hơn 30 ppm, tốt hơn nữa là thấp hơn 20ppm, tốt nhất là thấp hơn 10 ppm, ví dụ như thấp hơn 5 ppm.

Thích hợp là, các bước tiếp xúc (i) của quy trình theo sáng chế được thực hiện ở nhiệt độ xung quanh 150°C. Thích hợp là, các bước tiếp xúc (i) được thực hiện ở áp suất trong khoảng từ 0,1 MPa tuyệt đối đến 10 MPa tuyệt đối (1 bar tuyệt đối đến 100 bar tuyệt đối).

Trường hợp chất lỏng ion không được tạo nên, bước (i) có thể thực hiện bởi sự tiếp xúc của dầu với chất lỏng ion kiềm trong một cái bình trong đó hỗn hợp thu được được khuấy, ví dụ, bởi máy khuấy cơ, máy khuấy siêu âm, máy khuấy điện từ hoặc sục khí tro qua hỗn hợp này. Tỷ lệ thể tích thích hợp của chất lỏng ion kiềm với dầu trong bước tách chiết trong khoảng từ trên 1:40 đến 1:300, và có thể được tiếp xúc theo 1 tỷ lệ thể tích là 1:50, tốt hơn là 1:100. Bước trộn có thể kéo dài từ 1 phút đến 60 phút, tốt hơn là từ 2 đến 30 phút, tốt hơn nữa là từ 5 đến 20 phút và tốt nhất là từ 8 đến 15 phút.

Cần hiểu rằng, trong quy trình (nghĩa là các chất lỏng ion được tạo nên và không được tạo nên) của sáng chế, không đòi hỏi lượng phân tử gam của chất lỏng ion được sử dụng trong các bước tiếp xúc (i) ít nhất là tương đương với lượng phân tử gam của các axit hữu cơ trong dầu.

Khi chất lỏng ion kiềm là loại tan trong nước, và dầu cần xử lý sử dụng quy trình theo sáng chế có lượng nước cao, có thể cần thiết loại nước khỏi dầu trước khi cho dầu tiếp xúc với chất lỏng ion kiềm trong các bước (i). Nước có thể được tách ra từ dầu trong, ví dụ, một thiết bị tách hoặc thiết bị đông tụ. Tốt hơn là, nồng độ nước trong dầu thấp hơn 0,5 % thể tích của dầu, ví dụ, thấp hơn 0,25% thể tích của dầu.

Nước được loại bỏ trong quá trình tiền xử lý dầu có thể chứa các axit hữu cơ có thể được loại bỏ bằng các chất lỏng ion kiềm. Vì thế, sáng chế cũng đề cập đến một quy trình có thể loại bỏ các axit hữu cơ từ những dòng chất lỏng sử dụng các chất lỏng ion kiềm. Quy trình như vậy vô cùng hữu ích trong việc bảo đảm các dòng nước thải từ các nhà máy chế biến dầu về căn bản được loại bỏ các chất gây ô nhiễm có khả năng gây hại cho môi trường.

Khi chất lỏng ion không hòa tan trong nước, tin rằng bất kỳ lượng nước nào có mặt trong hỗn hợp (sinh ra từ dầu) có thể có lợi ích trong việc đạt được sự chia tách sạch của chất lỏng ion kiềm không được tạo nên từ dầu đã được xử lý trong bước (ii). Vì vậy không cần thiết để khử nước trong dầu trước bước (i).

Đối với các chất lỏng ion kiềm không được tạo nền, bước (ii) có thể được thực hiện bởi việc tách do trọng lực, (chẳng hạn như trong một đơn vị lắng) khi dầu đã được xử lý là pha cao hơn và chất lỏng ion là pha thấp hơn trong đơn vị lắng. Trường hợp chất lỏng ion kiềm không được tạo nền không tan được trong nước, sự có mặt của nước sẽ cho kết quả một hỗn hợp 3 pha, dầu đã được xử lý thường là pha trên, nước pha giữa và chất lỏng ion có các axit hữu cơ ở pha thấp hơn trong đơn vị lắng. Các pha này cũng có thể được tách ra trong bước (ii) sử dụng, ví dụ, dụng cụ lắng gạn, hydrocyclon, thiết bị kết tụ tĩnh điện hoặc máy ly tâm. Bước (i) tiếp theo là bước (ii) có thể được lặp đi lặp lại nhiều lần, tốt hơn là từ 2 đến 6, ví dụ như từ 2 đến 4 lần, cho đến khi mức các axit hữu cơ trong dầu được giảm bớt đến một giá trị có thể chấp nhận được.

Các bước (i) và (ii) cũng có thể được tiến hành cùng nhau trong cột tách ngược dòng. Dầu bị nhiễm với các axit chứa chất hữu cơ (sau đây gọi là “dòng cấp dầu”) thường được đưa vào tại đáy hoặc gần đáy của cột tách ngược dòng và chất lỏng ion kiềm (sau đây gọi là “dòng cấp chất lỏng ion kiềm”) tại đỉnh hoặc gần đỉnh cột tách ngược dòng. Pha dầu đã được làm giảm lượng axit (sau đây gọi là “dòng sản phẩm dầu”) được rút ra khỏi đỉnh cột và pha chiết của chất lỏng ion kiềm chứa các axit đã tách chiết (sau đây gọi là “dòng chiết”) được rút ra tại đáy hoặc gần đáy cột. Tốt hơn là, cột tách ngược dòng có một khu vực bể chứa để thu thập pha chất lỏng ion kiềm tách chiết. Tốt hơn là, dòng cấp dầu được đưa tới cột tách ngược dòng ngay trên khu vực bể chứa. Nhiều cột tách ngược dòng có thể được sử dụng, ví dụ 2 đến 6, tốt hơn là 2 đến 3 cột sắp xếp thành dãy. Tốt hơn là, cột tách ngược dòng được chèn bằng một vật liệu chèn có cấu trúc, ví dụ, các vòng Raschig thủy tinh, do đó làm tăng lưu lượng đường chảy của dầu và chất lỏng ion kiềm qua cột. Theo cách tùy chọn, cột tách ngược dòng có thể gồm nhiều khay.

Các bước (i) và (ii) cũng có thể được thực hiện cùng nhau trong một máy tách ly tâm tiếp xúc, ví dụ, một máy tách ly tâm tiếp xúc như mô tả trong US 4,959,158, US 5,571,070, US 5,591,340, US 5,762,800, Công bố đơn quốc tế số WO 99/12650, và WO 00/29120. Các máy tách ly tâm tiếp xúc thích hợp bao gồm các loại do công ty Costner Industries Nevada, Inc. cung cấp. Dầu bị nhiễm axit chứa chất hữu cơ và chất lỏng ion kiềm có thể được đưa vào trong vùng hỗn hợp hình khuyên của máy tách ly tâm tiếp xúc với thiết bị chia tách. Tốt hơn là, dầu bị nhiễm các axit chứa chất hữu cơ,

và chất lỏng ion kiềm được đưa vào một vùng trộn hình khuyên của máy tách ly tâm tiếp xúc. Tốt hơn là, dầu, các axit chứa chất hữu cơ và chất lỏng ion kiềm được đưa vào vùng trộn hình khuyên dưới dạng các dòng tách biệt. Dầu và chất lỏng ion kiềm được trộn nhanh trong vùng trộn hình khuyên sao cho ít nhất một phần các axit chứa chất hữu cơ được chiết khỏi dầu vào chất lỏng ion kiềm. Hỗn hợp thu được sau đó được chuyển đến vùng tách, trong đó một lực ly tâm được đưa vào hỗn hợp để tạo ra sự phân tách sạch của một pha tách dầu và pha chiết chất lỏng ion kiềm. Tốt hơn là, nhiều máy ly tâm tiếp xúc được sử dụng nối tiếp nhau, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 6, ví dụ 2 đến 3. Tốt hơn là, dòng cấp dầu được đưa liên tiếp vào máy tách ly tâm tiếp xúc đầu tiên, trong khi dòng chất lỏng ion kiềm được đưa liên tiếp vào máy tách ly tâm tiếp xúc cuối cùng, như vậy dầu có hàm lượng axit chứa chất hữu cơ giảm dần được chuyển liên tiếp từ máy tách ly tâm tiếp xúc đầu tiên tới máy tách ly tâm tiếp xúc cuối cùng trong khi chất lỏng ion kiềm có hàm lượng axit chứa chất hữu cơ tăng dần được chuyển liên tiếp từ máy tách ly tâm tiếp xúc cuối cùng tới máy tách ly tâm tiếp xúc đầu tiên. Như vậy, pha chiết chất lỏng ion kiềm được đưa ra từ máy tách ly tâm tiếp xúc đầu tiên và pha dầu có nồng độ axit giảm được đưa ra từ máy tách ly tâm tiếp xúc cuối cùng liên tục từng đợt.

Pha dầu có nồng độ axit giảm (dòng sản phẩm dầu) được phân lập từ bước (ii) có thể được sử dụng ngay hoặc có thể được xử lý tiếp, ví dụ, qua chưng cất phân đoạn. Nếu cần thiết, bất kỳ chất lỏng ion kiềm không được tạo nên nào còn dư có mặt trong dầu đã xử lý có thể được thu lại bằng cách đưa dòng sản phẩm dầu qua cột silic oxit như vậy chất lỏng ion kiềm còn dư được hấp phụ vào cột silic oxit. Chất lỏng ion kiềm được hấp phụ sau đó được rửa từ cột silic oxit sử dụng dung môi cho chất lỏng ion kiềm và chất lỏng ion kiềm có thể được thu lại bằng việc tách ra khỏi dung môi ở áp suất thấp. Ngoài ra, dầu có thể được loại ra khỏi chất lỏng ion còn lại qua công đoạn cất phân nhẹ bằng khí nóng, chẳng hạn dùng khí nitơ nóng.

Đối với các chất lỏng ion kiềm được tạo nên, bước tiếp xúc bước (i) và bước tách (ii) cũng có thể được tiến hành cùng nhau bằng cách đưa dầu qua một cột đã nạp chất lỏng ion kiềm được tạo nên (tức là một sắp xếp dạng lớp đã nạp sẵn). Như vậy, dầu chứa axit chứa chất hữu cơ có thể chảy qua cột chứa chất lỏng ion được tạo nên. Các axit chứa chất hữu cơ sẽ tạo liên kết với chất lỏng ion kiềm được tạo nên và dầu

có lượng axit giảm sẽ được loại khỏi cột. Hơn nữa, hoặc theo cách tùy chọn, sự sắp xếp dạng lớp cố định có nhiều tấm và/hoặc khay có thể được áp dụng.

Điều sẽ được chú ý, và là phương án nữa của sáng chế, là dầu thô và/hoặc các sản phẩm chưng cất từ dầu thô có lượng axit hữu cơ đã làm giảm có thể được tách ra từ chất lỏng ion kiềm chứa các axit hữu cơ bằng biện pháp chiết lỏng – lỏng.

Các chất lỏng phù hợp cho quy trình này bao gồm các chất lỏng tạo ra hỗn hợp hai pha với dầu thô và/hoặc các sản phẩm chưng cất từ dầu thô. Các ví dụ không mang ý nghĩa giới hạn của các chất lỏng phù hợp bao gồm nước, các dung dịch nước và các loại rượu. Tốt hơn nữa là, các loại rượu có thể được chọn từ metanol và etanol. Tốt hơn nữa là, chất lỏng có thể được chọn từ nước và nước mặn.

Quy trình tách này cũng được áp dụng cho các chất lỏng ion nói chung, và đặc biệt là cho các anion được chọn từ serinat, prolinat, histidinat, threoninat, valinat, asparaginat, taurinat và lysinat.

Điều được đánh giá cao là quy trình theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để loại bỏ các axit hữu cơ từ lượng nước bất kỳ nào có mặt trong dòng hydrocacbon. Theo cách này, một hướng khác của sáng chế là quy trình loại bỏ các axit hữu cơ từ dòng nước có chứa các axit hữu cơ bao gồm các bước:

- (i) cho dòng nước chứa các axit hữu cơ tiếp xúc với một chất lỏng ion kiềm (được tạo nên hoặc không được tạo nên) như được định nghĩa ở phần trước; và
- (ii) thu được sản phẩm là dòng nước có độ axit giảm được tách từ chất lỏng ion.

Dòng nước chứa các axit hữu cơ và chất lỏng ion kiềm có thể tiếp xúc theo một tỷ lệ khối lượng khoảng từ lớn hơn 1:40. Các tỷ lệ khối lượng thích hợp theo khía cạnh này của sáng chế bao gồm các tỷ lệ đã xác định ở trên của quy trình loại bỏ các axit hữu cơ từ dầu thô/các sản phẩm chưng cất từ dầu thô.

Ngoài ra, các phương án của quy trình loại bỏ các axit hữu cơ từ dầu thô/các sản phẩm chưng cất từ dầu thô nêu trên cũng áp dụng được cho phương án này.

Tốt nhất là, các axit hữu cơ được loại bỏ từ các axit cacboxylic.

Các chất lỏng ion phù hợp khác được sử dụng theo hướng này của sáng chế bao gồm các loại có các anion kiềm được chọn từ serinat, prolinat, histidinat, threoninat, valinat, asparaginat, taurinat và lysinat.

Ngoài ra, các quy trình của sáng chế có thể còn bao gồm bước thu lại chất lỏng ion kiềm. Việc thu lại chất lỏng ion kiềm ưu tiên bao gồm việc thu lại chất lỏng ion từ các axit hữu cơ bằng quy trình hoàn nguyên.

Quy trình hoàn nguyên tốt nhất bao gồm:

- (a) cho chất lỏng ion kiềm tiếp xúc với axit có pKa nhỏ hơn 6,75.

Quy trình tái sinh tốt hơn nữa bao gồm các bước:

- (b) cho hỗn hợp của bước (a) tiếp xúc với dung môi không trộn lẫn được với chất lỏng ion kiềm; và
- (c) tách dung môi từ chất lỏng ion.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đề xuất quy trình hoàn nguyên chất lỏng ion kiềm từ dầu thô/các sản phẩm chưng cất từ dầu thô bao gồm các bước:

- (a) cho chất lỏng ion kiềm tiếp xúc với axit có pKa nhỏ hơn 6,75;
- (b) cho hỗn hợp của bước (a) tiếp xúc với dung môi không trộn lẫn được với chất lỏng ion kiềm; và
- (c) tách dung môi từ chất lỏng ion.

Tốt nhất là, pKa của axit nhỏ hơn 6,25.

Các axit phù hợp để sử dụng trong quy trình hoàn nguyên là pKa đáp ứng yêu cầu ở trên. Tốt nhất là, axit là axit cacbonic.

Các quy trình hoàn nguyên thích hợp khác bao gồm:

- (1) chiết các axit chứa chất hữu cơ vào dung môi không trộn lẫn được với dung dịch ion kiềm;
- (2) làm bốc hơi nước của các axit tại áp suất làm giảm và tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân hủy của chất lỏng ion kiềm, tốt nhất là, nhiệt độ thấp hơn 200°C;
- (3) gây phản ứng của các axit trong chất lỏng ion kiềm để tạo ra: (i) các sản phẩm không hòa tan được trong chất lỏng ion kiềm, (ii) các sản phẩm được chiết dễ dàng hơn vào trong dung môi mà không trộn lẫn được với dung dịch ion kiềm, hoặc (iii) các sản phẩm dễ bay hơi mà được tách dễ dàng hơn từ chất lỏng ion kiềm;
- (4) cất nhẹ bằng khí trong đó khí nóng, chẳng hạn như dòng khí nitơ được chuyển qua chất lỏng ion làm bay hơi các axit.
- (5) chiết các axit với một chất lưu siêu tới hạn, ví dụ, cacbon dioxit hóa lỏng; và

(6) tách lớp màng (các hệ nền polyme, gốm, zeolit và lỏng-lỏng) trong đó màng có khả năng cho thấm axit một cách chọn lọc; và các kết hợp của các phương pháp này.

Tốt nhất là các axit chứa chất hữu cơ chứa trong pha chiết chất lỏng ion đã được tách được phản ứng với hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 như vậy ít nhất một phần của các axit, tốt nhất là hầu hết tất cả các axit, được chuyển đổi thành các muối trung hòa Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 của chúng trong chất lỏng ion kiềm. Ví dụ, pha chiết chất lỏng ion kiềm có thể được tiếp xúc với hydroxit kim loại rắn Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2. Không muốn bị tác động bởi bất kỳ lý thuyết nào, tác giả tin tưởng rằng các muối trung hòa hình thành từ phản ứng của axit Brønsted và bazơ Brønsted có thể kết tủa từ chất lỏng ion kiềm và vì thế có thể sẵn sàng được tách ra từ đó. Theo cách có lựa chọn, trường hợp chất lỏng ion không hòa tan được trong dung môi phân cực, các muối trung hòa có thể được chiết ra từ pha chiết chất lỏng ion kiềm vào dung môi phân cực. Sự không hòa tan được trong dung môi phân cực có nghĩa là chất lỏng ion kiềm có tính tan được trong dung môi phân cực thấp hơn 50 ppm, tốt hơn là, thấp hơn 30 ppm, tốt hơn nữa là, thấp hơn 20 ppm, tốt nhất là, thấp hơn 10 ppm, ví dụ, thấp hơn 5 ppm. Các dung môi phân cực thích hợp bao gồm nước và các dung dịch hữu cơ phân cực chẳng hạn như C_1 đến C_6 rượu béo, đặc biệt là, metanol hoặc etanol. Trường hợp chất lỏng ion kiềm không hòa tan được trong dung môi phân cực, ưu tiên tiếp xúc pha chiết chất lỏng ion kiềm với một dung dịch của hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 trong dung môi phân cực do vậy tạo ra một pha chất lỏng ion kiềm có lượng axit chứa chất hữu cơ đã được làm giảm và pha chiết dung môi phân cực chứa các muối trung hòa kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2. Trường hợp dung môi phân cực là dung môi hữu cơ phân cực, tỷ lệ thể tích của dung môi hữu cơ với chất lỏng ion kiềm điển hình là thấp hơn 1:1, tốt hơn là thấp hơn tỷ lệ 0,5:1, tốt hơn là thấp hơn tỷ lệ 0,25:1, ví dụ, chẳng hạn như thấp hơn tỷ lệ 0,1:1. Dung môi hữu cơ phân cực sau đó có thể được thu hồi từ sự bay hơi của dung môi ở áp suất thấp để lại một lượng dư chất rắn bao gồm muối kim loại trung hòa Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2. Vì vậy, tốt hơn là tiếp xúc pha chiết chất lỏng ion kiềm với lượng dung dịch tối thiểu của hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 trong dung môi hữu cơ phân cực. Tốt nhất dung môi phân cực là nước tạo ra trong dòng nước thải chứa các muối kim loại trung hòa Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 của axit. Trường hợp quy trình theo sáng chế được áp dụng ngoài biển

trên giàn khoan sản xuất hydrocacbon, nước tốt nhất là nước biển và dòng nước thải có thể được dùng để, ví dụ, phun vào vùng rỗng ngầm dưới đất (vùng chứa nước thải). Do đó, một lượng lớn nước có thể được sử dụng thay cho dung môi hữu cơ phân cực.

Hydroxit kim loại Nhóm 1 có thể được chọn từ Lithi hydroxit, natri hydroxit, và kali hydroxit. Tốt nhất là hydroxit kim loại Nhóm IIA được chọn từ bari hydroxit, magie hydroxit, và canxi hydroxit, tốt nhất là canxi hydroxit. Các hỗn hợp của hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 có thể được sử dụng. Tuy nhiên, ưu tiên sử dụng muối kim loại Nhóm 2 hoặc hỗn hợp của nó do có rủi ro là các muối kim loại Nhóm 2 của các axit tạo ra xà phòng có thể gây cản trở cho sự tách của dung môi phân cực từ dung dịch ion kiềm. Đặc biệt tốt hơn là canxi hydroxit.

Dự tính rằng, trường hợp dầu được xử lý là hydrocacbon được sản xuất ngoài khơi từ chỗ chứa hydrocacbon, chất lỏng ion kiềm có thể tiếp xúc với nước mặn, chẳng hạn như nước biển hoặc nước được sản xuất trên giàn khai thác nơi nước biển có độ pH được điều chỉnh sử dụng bazơ, để đạt được giá trị thấp nhất là 8, tốt nhất thấp nhất là 10 trong suốt bước tiếp xúc. Nước biển chứa các ion kim loại Nhóm 1 và Nhóm 2 có nguồn gốc tự nhiên với số lượng đủ để tạo phức với các axit chứa chất lỏng ion kiềm.

Diễn hình là, độ pH của nước mặn có thể được điều chỉnh tới một giá trị trong khoảng từ 10 đến 12 sao cho độ pH của nước mặn sau khi trung hòa axit trong khoảng 4 đến 9. Độ pH của nước biển có thể được điều chỉnh sử dụng hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2, chẳng hạn như natri hydroxit.

Trường hợp chất lỏng ion kiềm không hòa tan trong dung môi phân cực, dự kiến rằng dầu có chứa các axit có chứa chất hữu cơ, chất lỏng ion kiềm và dung dịch của hydroxit kim loại Nhóm 1 và /hoặc 2 trong dung môi phân cực (tốt nhất là nước hoặc metanol) có thể được pha trộn với nhau trong bình khuấy tiếp theo bởi bước tách pha dầu đã giảm hàm lượng axit có chứa chất hữu cơ, pha dung môi phân cực chứa muối trung hòa của axit Nhóm 1 và/hoặc 2 và pha chất lỏng ion kiềm. Cũng dự kiến rằng dầu có chứa các axit hữu cơ có thể tiếp xúc với các chất lỏng ion kiềm và dung dịch hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 trong dung môi phân cực (tốt nhất là nước hoặc metanol) trong một cột chiết ngược dòng. Ví dụ, dầu có chứa các axit chứa chất hữu cơ và một dung dịch nước của hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc 2 có thể được đưa vào tại đáy hoặc gần đáy của cột và các chất lỏng ion kiềm tại đỉnh hoặc

hoặc gần đỉnh cột. Như vậy, dầu có hàm lượng axit giảm được đi ra tại đỉnh hoặc gần đỉnh cột, chất lỏng ion kiềm đi ra tại đáy hoặc gần đáy cột và dung dịch nước của muối kim loại trung hòa Nhóm 1 và/hoặc 2 của các axit từ vị trí giữa. Theo cách tùy chọn, một dung dịch hydroxit kim loại Nhóm 1 và /hoặc 2 trong metanol có thể được đưa vào cột tại đáy hoặc gần đáy cột, và tùy thuộc vào mật độ của dầu, dung dịch muối kim loại trung hòa Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 của các axit trong metanol có thể được đưa ra từ đỉnh hoặc gần đỉnh cột trong khi dầu đã được làm giảm hàm lượng axit có chứa chất hữu cơ được đưa ra từ một vị trí giữa hoặc dầu đã được làm giảm hàm lượng axit có thể được đưa ra từ đỉnh hoặc gần đỉnh cột và các dung dịch muối kim loại trung hòa Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 của các axit được đưa ra từ vị trí giữa.

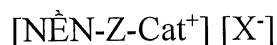
Cũng được dự kiến là chất lỏng ion kiềm có chứa các axit có chứa chất hữu cơ có thể tiếp xúc với C₁ đến C₆ rượu béo với sự có mặt của một chất xúc tác este hóa (ví dụ, chất xúc tác este hóa không đồng nhất hay đồng nhất) trong các điều kiện hiệu quả để chuyển đổi ít nhất một phần của các axit vào este tương ứng của chúng.

Các dẫn xuất este này dễ bay hơi hơn so với axit và do đó có thể được tách dễ dàng khỏi chất lỏng ion kiềm, ví dụ như bằng sự hóa hơi tại áp suất thấp và ở nhiệt độ dưới 150°C.

Chất lỏng ion kiềm được tạo nên có thể được tái sinh bằng cách đưa một dung dịch hydroxit kim loại Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 trong một dung môi phân cực qua cột do vậy các axit được chuyển đổi thành muối trung hòa tương ứng của chúng và được rửa sạch khỏi cột bởi dung môi phân cực. Phù hợp là, dung môi phân cực là nước hoặc C₁ đến C₆ rượu béo hoặc hỗn hợp của nó. Tốt hơn là, dung môi hữu cơ phân cực là nước, metanol hoặc etanol. Trường hợp chất lỏng ion kiềm được hấp phụ vật lý trên cột silic oxit, chất lỏng ion kiềm nên là loại không hòa tan trong dung môi phân cực sao cho chất lỏng ion kiềm không bị cất nhẹ khỏi cột. Trường hợp dung môi cực là nước, dòng nước thải sinh ra có thể được chuẩn bị để, ví dụ, phun vào vùng rỗng ngầm dưới đất (vùng chứa nước thải). Trong trường hợp dung môi hữu cơ phân cực là metanol hoặc etanol, dung môi này có thể được đưa ra khỏi muối trung hòa ở áp suất thấp.

Trong một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình loại bỏ các axit hữu cơ từ dầu thô và/hoặc một sản phẩm chưng cất từ dầu thô có chứa các axit hữu cơ bao gồm các bước:

a. cho dầu thô và/hoặc các sản phẩm chưng cất dầu thô có chứa các axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion liên kết hóa trị có công thức:

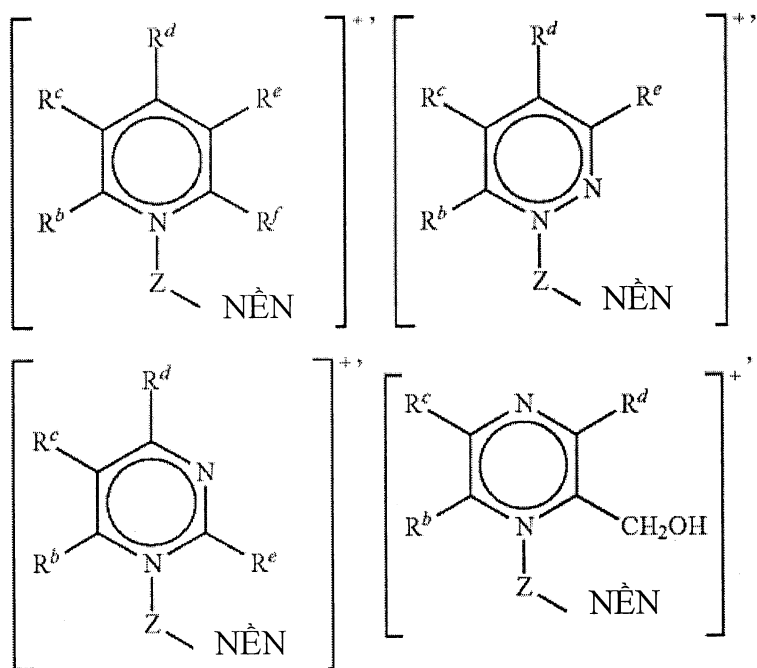


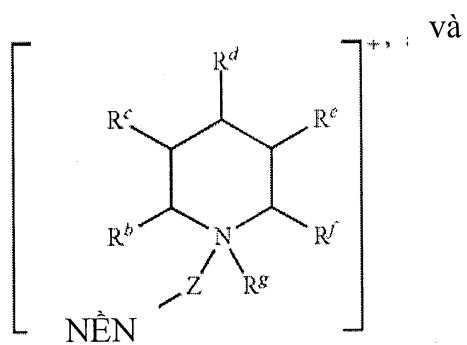
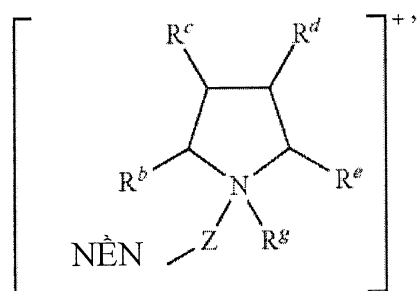
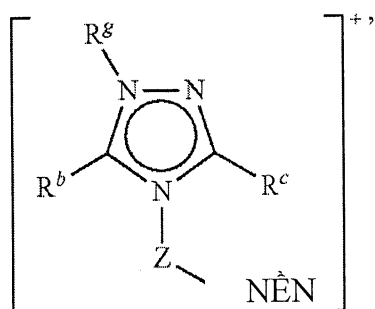
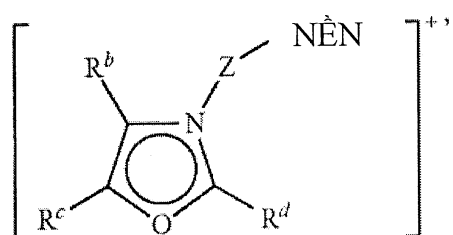
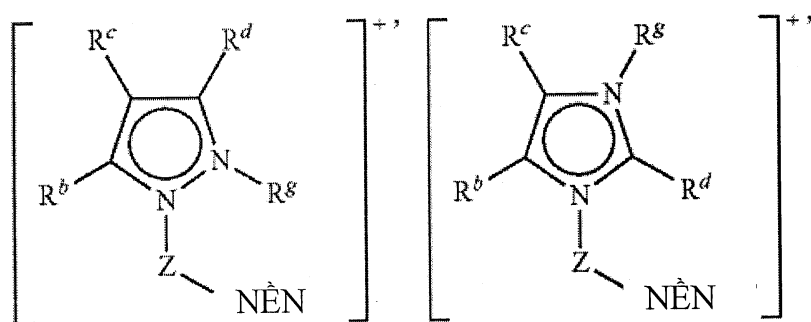
trong đó: N $\ddot{\text{N}}\text{N}$ là nền rắn, ưu tiên được chọn từ silic oxit, nhôm oxit, carbon, ziricon oxit, nhôm-silic và zeolit;
Z là nhóm liên kết hóa trị II;
[Cat⁺] là gốc cation; và
[X⁻] là anion được chọn từ alkylcarbonat (như đã mô tả ở trên) và hydro cacbonat; và

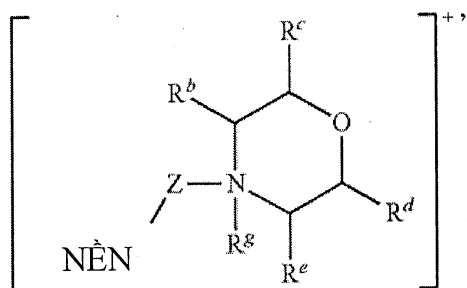
b. tách dầu thô và/hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô có nồng độ axit giảm từ chất lỏng ion rắn có nền rắn.

Gốc Cat⁺ có thể bao gồm hoặc chứa một cấu trúc nhân dị vòng được chọn từ imidazoli, pyridini, pyrazoli, thiazoli isothiazolini, azathiozoli, oxothiazoli, oxazini, oxazoli, oxaboroli, dithiazoli, triazoli, selenozoli, oxaphospholi, pyroli, boroli, furani, thiopheni, phospholi, pentazoli, indoli, indolini, oxazoli, isooxazoli, isotriazoli, tetrazoli, benzofurani, dibenzofurani, benzothiopheni, dibenzothiopheni, thiadiazoli, pyrimidini, pyrazini, pyridazini, piperazini, piperidini, morpholini, pyrani, anolini, phtalazini, quinazolini, quinazalini, quinolini, isoquinolini, thazini, oxazini và azaanuleni.

Tốt hơn là, [N $\ddot{\text{N}}\text{N}$ -Z-Cat⁺] theo sáng chế có thể được chọn từ:







Trong đó: NEN và Z được định nghĩa ở trên; và

R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{40} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_8 hoặc nhóm aryl từ C_6 đến C_{10} , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc nhóm aryl là không thể được hoặc có thể được thế bằng một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , aryl từ C_6 đến C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralkyl từ C_7 đến C_{30} và alkaryl từ C_7 đến C_{30} , hoặc bất kỳ hai trong số R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g gắn với các nguyên tử cacbon liên kề tạo thành chuỗi metylen $-(\text{CH}_2)_q-$ trong đó q là từ 8 đến 20.

Tốt nhất là, mỗi R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g được độc lập lựa chọn từ nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{20} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_6 , hoặc nhóm aryl C_6 , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl là không thể được hoặc có thể được thế bằng một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , -CN, -OH, -SH, - NO_2 , - $\text{CO}_2\text{alkyl}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_6)$, - $\text{OC}(\text{O})\text{alkyl}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_6)$, aryl từ C_6 đến C_{10} và alkaryl từ C_7 đến C_{10} , và trong đó một trong số R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g cũng có thể là hydro.

R^a được lựa ưu tiên chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C_1 đến C_{30} , tốt hơn nữa là alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{20} , tốt hơn nữa là, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_2 đến C_{10} , và tốt nhất là R^a được chọn từ etyl, n-butyl, n-hexyl và n-octyl. Các ví dụ khác nữa bao gồm R^a được chọn từ metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-Nonyl, n-dexyl, n-undexyl, n-dodexyl, n-tridexyl, n-tetradexyl, n-pentadexyl, n-hexadexyl, n-heptadexyl và n-octadexyl.

Trong các cation bao gồm nhóm R^9 , R^9 được ưu tiên chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{10} , tốt hơn nữa là từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_5 , và tốt nhất là R^g là nhóm methyl.

Trong các cation gồm cả nhóm R^a và nhóm R^g , R^a và R^g tốt nhất là mỗi nhóm độc lập được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C_1 đến C_{30} và một trong số R^a và R^g cũng có thể là hydro. Tốt hơn nữa là, một trong số R^a và R^9 có thể được chọn từ C_2 đến C_{20} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn nữa là, C_2 đến C_{20} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt nhất là từ C_4 đến C_8 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và nhóm còn lại trong số R^a và R^9 có thể được chọn từ C_1 đến C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn nữa là từ C_1 đến C_5 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt nhất là nhóm methyl. Trong một phương án ưu tiên nữa, mỗi nhóm R^a và R^9 có thể được chọn độc lập, khi có mặt, từ C_1 đến C_{30} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh và C_1 đến C_{15} alkoxyalkyl.

Gốc Cat^+ sử dụng theo sáng chế có thể thu được bằng cách alkyl hóa, proton hóa và/hoặc axyl hóa của một tiền chất được chọn từ các imidazol, pyridin, pyrazol, thiazol, isothiazol, azathiazol, oxothiazol, oxazin, oxazolin, oxazaborol, dithiazol, triazol, selenozol, oxaphosphol, pyrol, borol, furan, thiophen, phosphol, pentazol, indol, indolin, oxazol, isooxazol, isotriazol, tetrazol, benzofuran, dibenzofuran, benzothiophen, dibenzothiophen, thiadiazol, pyrimidin, pyrazin, pyridazin, piperazin, piperidin, morpholin, pyran, anolin, phtalazin, quinazolin, quinazalin, quinolin, isoquinolin, thazin, oxazin, và azaanulen.

Theo sáng chế, gốc Cat^+ cũng có thể là ion hữu cơ không vòng.

Trường hợp gốc Cat^+ là không vòng, nó tốt nhất là bao gồm hoặc chỉ bao gồm nhóm được chọn từ amin amidin, imino, guanidino, phosphino, arsino, stibino, alkoxyalkyl, alkylthio, alkylseleno và phosphinimino.

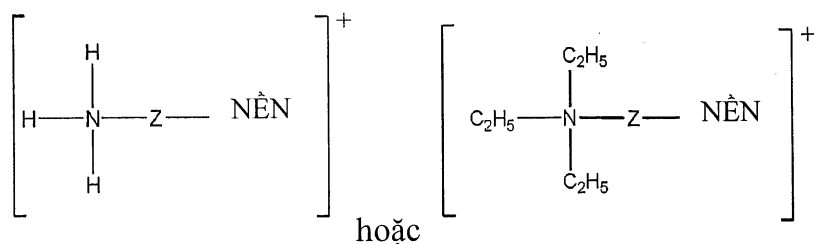
Trường hợp gốc Cat^+ là không vòng, $[N\bar{E}N-Z-Cat^+]$ tốt nhất là được chọn từ: $N(Z-N\bar{E}N)(R^b)(R^c)(R^d)$ và $P(Z-N\bar{E}N)(R^b)(R^c)(R^d)$ trong đó: $N\bar{E}N$, Z , R^b , R^c , và R^d đã được định nghĩa ở trên.

Tốt hơn là R^b , R^c và R^d có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm độc lập được chọn từ hydro, C_1 đến C_{20} , nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Tốt hơn

nữa là, R^b , R^c và R^d là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{10} .

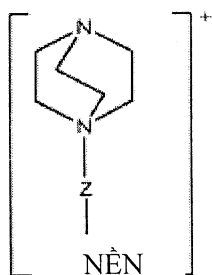
Các ví dụ về các nhóm alkyl thích hợp bao gồm methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl và/hoặc dextyl. Nhóm được ưu tiên trong các nhóm alkyl bao gồm methyl, ethyl, propyl và/hoặc butyl.

Ưu tiên hơn là, $[N\bar{E}N-Z-Cat^+]$ được chọn từ:



trong đó: $N\bar{E}N$ và Z được định nghĩa ở trên.

Theo sáng chế, $[N\bar{E}N-Z-Cat^+]$ cũng có thể là:



trong đó: $N\bar{E}N$ và Z được định nghĩa ở trên.

Có thể thấy rằng $[N\bar{E}N-Z-Cat^+][X^-]$ có thể được sử dụng phù hợp với một hoặc nhiều quy trình đã nêu ở trên và/hoặc được hoàn nguyên phù hợp với một hoặc nhiều quy trình hoàn nguyên đã được nêu trên.

Các quy trình theo sáng chế tạo ra sản phẩm dầu thô/sản phẩm chưng cất từ dầu thô có hàm lượng axit giảm.

Các quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện trên giàn khoan ngoài khơi, trong nhà máy lọc dầu, hoặc trong khi dầu đang được vận chuyển, ví dụ như trong tàu chở dầu trên biển.

Sáng chế sẽ được mô tả thêm bằng các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dầu thử nghiệm

Các loại dầu được sử dụng trong các ví dụ dưới đây là:

- Dầu mẫu (dodecan pha với axit naphtenic, TAN 2,00mg/g KOH);
- và
- Dầu thô (dầu thô Chad (TAN 3,91mg/g KOH))

Chất lỏng ion

Nhiều chất lỏng ion alkylcacbonat và hydrocacbonat dựa trên cation tetraalkylamoni đã được chọn để chiết các axit naphtenic từ dầu mẫu và dầu thô. Các chất lỏng ion được sản xuất sử dụng các quy trình đã biết.

Quy trình thực nghiệm

Quy trình chung cho việc loại bỏ các axit naphtenic sử dụng bazơ với dầu mẫu/dầu thô trong chiết xuất rắn-lỏng hoặc lỏng-lỏng.

Cho một khối lượng xác định của chất lỏng ion vào một lọ mẫu có chứa 100g dầu mẫu/dầu thô (có TAN 2,00mg/g KOH và TAN 3,91mg/g KOH tương ứng). Hỗn hợp thu được được khuấy trong một khoảng thời gian và ở nhiệt độ xác định. Đối với chiết xuất lỏng-lỏng và rắn-lỏng, mẫu được ly tâm ở 3000 rpm trong 10 phút. Sau khi tách các pha, khoảng từ 5,00 đến 10,00 g của dầu mẫu/dầu thô được lấy ra và phân tích bằng chuẩn độ.

Quy trình chung cho việc hoàn nguyên các chất lỏng ion và các hệ rắn

Sau khi chiết pha, thêm 10ml nước bão hòa với CO₂ vào lớp dưới đã thu được. Khuấy trong mười phút và sau đó dung dịch đục được ly tâm ở 3000rpm trong 60 phút. Để thu chiết xuất chất lỏng ion pha dầu trên được loại bỏ và pha nước thấp hơn được làm khô để lại những chất lỏng ion được tái sử dụng theo quy trình chung nêu trên. Để thu các hệ chất lỏng ion được tạo nên, cả pha dầu và pha nước được loại bỏ trước khi làm khô chất rắn để tái sử dụng.

Các chất lỏng ion kiềm không được tạo nên

Hai chất lỏng ion kiềm có được từ metylcacbonat và hydrocacbonat đã được thử nghiệm với các mẫu dầu thô, và kết quả được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Kết quả số TAN khi tách ~ 100g dầu thô với $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$ và $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$

Thứ tự	IL	Khối lượng IL(g)	mMol của IL	Tỷ lệ khối lượng DẦU/IL	Kết quả TAN Dầu Thô
1	$[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$	1,38	7,2	72	<0,1
2	$[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$	1,27	7,2	79	<0,1

Các kết quả chứng minh rõ ràng rằng cho cả hệ metyl và hydrocacbonat một tỷ lệ khối lượng IL:DẦU là khoảng 1:75 có khả năng làm giảm axit naphtenic trong dầu thô xuống dưới 0,1mg/g.

Các kết quả tương tự đã thu được để thử nghiệm bằng cách sử dụng các chất lỏng ion $[N_{1,4,4,4}][HCO_3]$, $[N_{1,4,4,4}][MeCO_3]$.

Tái sử dụng chất lỏng ion kiềm không được tạo nên

Việc áp dụng các chất lỏng ion làm thuốc thử để loại bỏ axit naphtenic từ dầu tiếp tục được tìm hiểu bằng việc tái sử dụng những thuốc thử này.

Bảng 2 (bên dưới) cho thấy những ưu điểm của việc hoàn nguyên thông qua rửa axit cacbonic theo một khía cạnh của sáng chế, so với không hoàn nguyên. Hai chất lỏng ion kiềm từ metyl và hydro cacbonat đã được sử dụng.

Bảng 2: So sánh sự tái sử dụng hoàn nguyên và không hoàn nguyên của $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$ và $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$ trên kết quả số TAN trong dầu thô

Chất lỏng ion 7,2 mmol	Không hoàn nguyên (mg/g KOH)		Rửa Cacbonic (mg/g KOH)	
	1	2	1	2
$[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$	<0,1	3,9	<0,1	0,45
$[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$	<0,1	3,87	<0,1	0,23

Trong cả hai chất lỏng ion đã nghiên cứu kết quả số TAN cho thấy không có sự suy giảm khi chất lỏng ion alkylcacbonat được tái sử dụng mà không hoàn nguyên. Hoàn toàn ngược lại, việc sử dụng sự hoàn nguyên axit cacbonic của chất lỏng ion alkylcacbonat đem lại hoạt động tốt được giữ lại.

Các kết quả cho thấy quy trình ít tốn kém và dễ dàng để tái sử dụng chất lỏng ion kiềm.

Chất lỏng ion kiềm được tạo nên

Các chất lỏng ion $[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$, $[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$ và $[N_{1,4,4,4}][MeCO_3]$ được tạo nên trên silic oxit (IL:SiO₂ theo tỷ lệ khối lượng 1:2) bằng cách thẩm ướt và hiệu quả của nó được so sánh tại các tỷ lệ chất lỏng ion trên dầu khác nhau (xem bảng 3).

Bảng 3: Kết quả số TAN trên dịch chiết của khoảng 100g dầu mẫu ở 20°C đối với các chất lỏng ion có nền silic oxit khác nhau

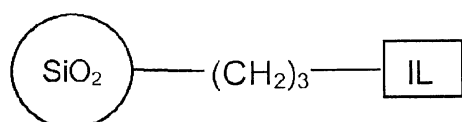
Thứ tự	Chất lỏng ion	Khối lượng IL (g)	mMol của IL	Tỷ lệ khối lượng Dầu/IL	Kết quả TAN dầu mẫu
1	$[N_{1,2,2,2}][HCO_3]$	0,635	3,5	157	<0,1
2	$[N_{1,2,2,2}][MeCO_3]$	0,69	3,6	145	<0,1
3	$[N_{1,4,4,4}][MeCO_3]$	0,98	3,6	102	<0,1

Kết quả ở bảng 3 cho thấy rằng chất lỏng ion kiềm được tạo nên cũng có thể được sử dụng để loại bỏ axit naphtenic.

Các chất lỏng ion liên kết cộng hóa trị

Việc sử dụng các chất lỏng ion liên kết cộng hóa trị để hấp phụ rắn axit naphtenic cũng được nghiên cứu sử dụng các chất lỏng ion liên kết cộng hóa trị, chẳng hạn như các silic oxit alkylamoni propyl (xem cấu trúc 1 dưới đây), kết quả được thể hiện trong Bảng 4 (cũng ở dưới đây).

Cấu trúc 1: Cấu trúc của silic oxit aminopropyl liên kết hóa trị "dây buộc"



Như đã được lưu ý đối với chất lỏng ion kiềm được tạo nên hấp phụ vật lý, các chất lỏng ion kiềm được tạo nên hấp phụ hóa học cũng đã được chứng minh là làm giảm hàm lượng axit naphtenic trong cả hai hệ dầu mẫu và hệ dầu thô. Một lợi thế lớn của hệ này là silic oxit aminopropyl ngăn thuốc thử ngấm vào dầu.

Bảng 4: Số TAN còn lại sau khi tách pha lỏng khi sử dụng các chất lỏng ion kiềm liên kết cộng hóa trị

IL được tạo nền (0,25g)	N tải trọng (mmol g ⁻¹)	TAN Dầu mẫu *	TAN Dầu thô *
[SiO ₂ -NH ₃][HCO ₃]	1,01	<0,1	3,37
[SiO ₂ -NEt ₃][HCO ₃]	0,98	0,18	3,13

*phản ứng tiến hành sử dụng 7g dầu

Tái sử dụng các chất rắn kiềm

Tương tự như thử nghiệm tái sử dụng chất lỏng ion kiềm, sự hoàn nguyên của các chất lỏng ion kiềm hấp phụ hóa học cũng có thể đạt được với việc sử dụng của axit cacbonic (xem Bảng 5 dưới đây).

Bảng 5: Tái sử dụng các chất lỏng ion kiềm liên kết cộng hóa trị /dầu mẫu sử dụng cacbonic để rửa

Silic oxit 0,25g	Không hoàn nguyên		Rửa bằng cacbonic	
	TAN 1	TAN 2	TAN 1	TAN 2
[SiO ₂ -NEt ₃] [HCO ₃]	0,12	1,83	0,17	0,31

Chất lỏng ion liên kết [SiO₂-NEt₃][HCO₃] cho thấy hoạt động tương tự sau khi hoàn nguyên so với các thử nghiệm ban đầu. Ngược lại, không có sự hoàn nguyên, khả năng chiết của các chất rắn này giảm đáng kể.

Kết luận

Việc sử dụng các chất lỏng ion kiềm alkylcacbonat hoặc hydrocacbonat theo sáng chế cho phép các mức TAN trong dầu thô giảm xuống <0,1 với tỷ lệ dầu/IL cao khoảng 80.

Việc tạo nền rắn cho các chất lỏng ion, chẳng hạn như alkylamoni và alkylcacbonat, cũng cho phép đạt được độ giảm đáng kể axit naphtenic.

Việc sử dụng các chất lỏng ion kiềm liên kết cộng hóa trị cũng có thể được sử dụng như là thuốc thử được tạo nền để loại bỏ axit naphtenic từ dầu thô.

Cả chất lỏng ion được tạo nên và thuốc thử chất lỏng ion kiềm liên kết cộng hóa trị có thể được tái sử dụng có hiệu quả sau khi sử dụng bằng cách hoàn nguyên đơn giản sử dụng axit cacbonic.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình loại bỏ axit hữu cơ từ ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất dầu thô có chứa axit hữu cơ bao gồm các bước:

(i) cho ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có chứa các axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion kiềm được tạo nên có anion kiềm được chọn từ hydrocacbonat hoặc alkylcacbonat, trong đó chất lỏng ion và ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô được tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng từ lớn hơn 1:40; và

(ii) thu ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có nồng độ axit giảm được tách ra từ chất lỏng ion kiềm được tạo nên.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lỏng ion và ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất dầu thô được tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng từ lớn hơn 1:40 đến 1:300.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó anion kiềm được chọn từ các anion alkylcacbonat, trong đó nhóm alkyl của anion alkylcacbonat chứa từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó nhóm alkyl được chọn từ ít nhất một thành phần của nhóm bao gồm metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl và/hoặc dexyl.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó nền được chọn từ silic oxit, nhôm oxit, cacbon, ziricon oxit, nhôm oxit-silic oxit, hoặc zeolit.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lỏng ion được hấp phụ trên nền theo tỷ lệ khối lượng chất lỏng ion:nền là từ 10:1 đến 1:10.

7. Quy trình loại bỏ axit hữu cơ từ ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có chứa axit hữu cơ gồm các bước:

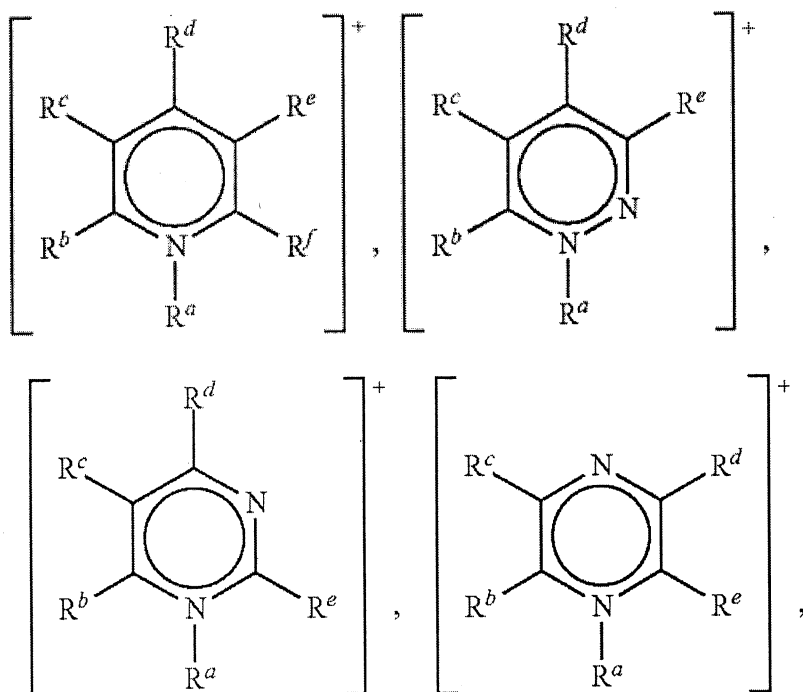
(i) cho ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất dầu thô có chứa các axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion kiềm có anion kiềm được chọn từ hydrocacbonat hoặc alkylcacbonat, và trong đó chất lỏng ion và ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô được tiếp xúc theo tỷ lệ khối lượng lớn hơn từ 1:40; và

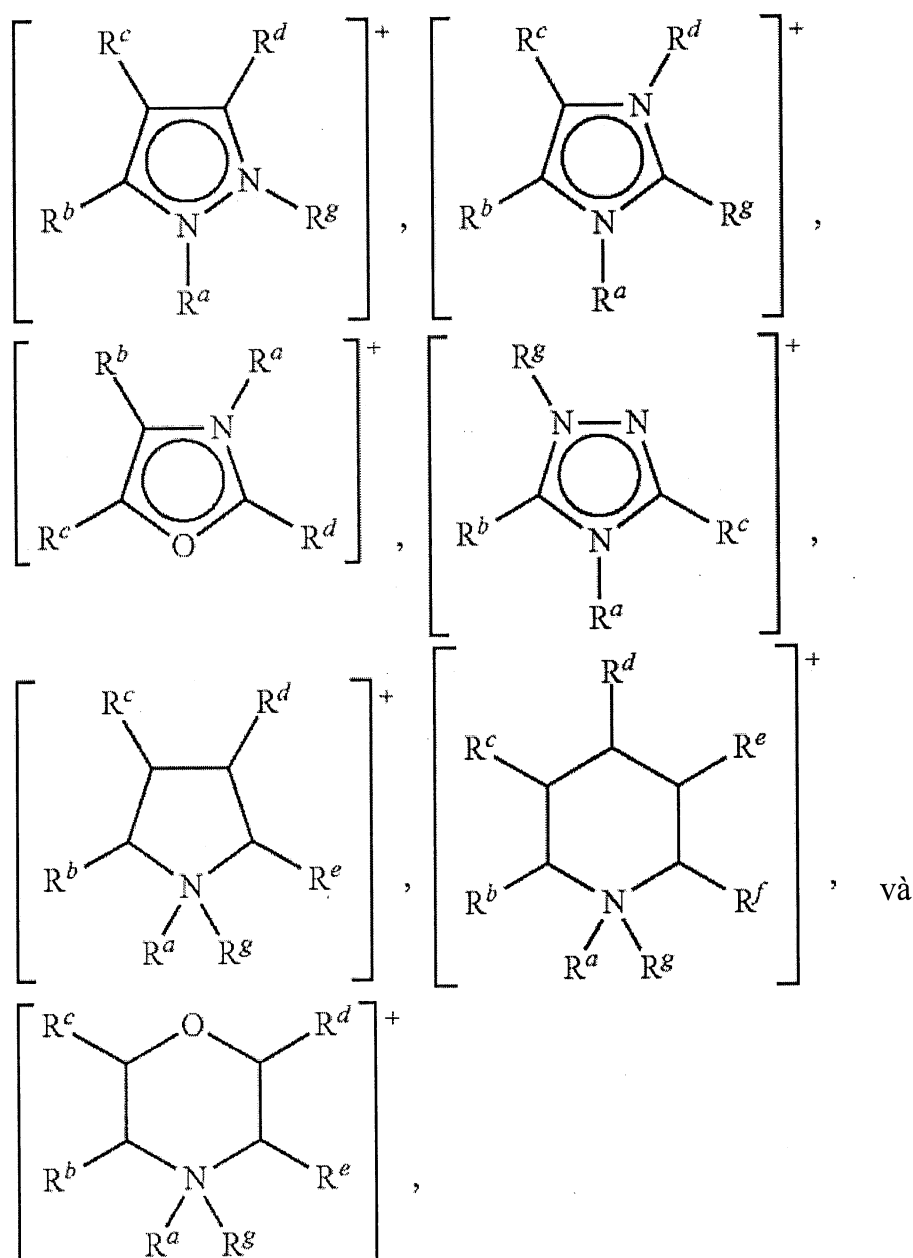
(ii) thu ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có nồng độ axit giảm được tách ra từ chất lỏng ion kiềm.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó anion kiềm được chọn từ anion alkylcacbonat, trong đó nhóm alkyl của anion alkylcacbonat chứa từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

9. Quy trình theo điểm 7, trong đó axit hữu cơ là axit naphtenic.

10. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất lỏng ion kiềm chứa cation được chọn hoặc có nguồn gốc từ nhóm bao gồm: amoni, azaanuleni, azathiazoli, benzimidazoli, benzofurani, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, pentazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, selenozoli, sulfoni, tetrazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, thiopheni, triazadexeni, triazini, triazoli, iso-triazoli và cation được chọn từ nhóm bao gồm:

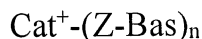




trong đó: mỗi nhóm R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C_1 đến C_{30} , nhóm xycloalkyl C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl C_6 đến C_{10} , trong đó nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl này không được thế hoặc được thế bằng một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy C_2 đến C_{12} , xycloalkyl C_3 đến C_8 , aryl C_6 đến C_{10} , $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, aryl C_6 đến C_{10} và alkaryl C_7 đến C_{10} , $-\text{CO}_2\text{alkyl}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_6)$, $-\text{OC}(\text{O})\text{alkyl}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_6)$, hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^b , R^c , R^d , R^e và R^f liên kết với các nguyên tử cacbon liền kề tạo thành chuỗi metylen $-(\text{CH}_2)_q-$ trong đó q là từ 3 đến 6, hoặc cation được chọn từ nhóm bao gồm:

$[\text{N}(\text{R}^a)(\text{R}^b)(\text{R}^c)(\text{R}^d)]^+$, $[\text{P}(\text{R}^a)(\text{R}^b)(\text{R}^c)(\text{R}^d)]^+$, và $[\text{S}(\text{R}^a)(\text{R}^b)(\text{R}^c)]^+$.

11. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất lỏng ion còn chứa thêm cation kiềm có công thức:



trong đó:

Cat^+ là gốc điện tích dương;

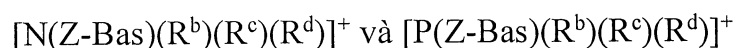
Bas là gốc bazơ;

Z là liên kết cộng hóa trị nối Cat^+ và Bas, hoặc là nhóm liên kết hóa trị hai; và

n là số nguyên từ 1 đến 3.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó Cat^+ có cấu trúc vòng dị vòng được chọn từ ít nhất một thành phần của nhóm bao gồm: imidazoli, pyridini, pyrazoli, thiazoli, isothiazolini, azathiazoli, oxothiazoli, oxazini, oxazoli, oxaboroli, dithiazoli, triazoli, selenozoli, oxaphospholi, pyroli, boroli, furani, thiopheni, phospholi, pentazoli, indoli, indolini, oxazoli, isooxazoli, isotriazoli, tetrazoli, benzofurani, dibenzofurani, benzothiopheni, dibenzothiopheni, thiadiazoli, pyrimidini, pyrazini, pyridazini, piperazini, piperidini, morpholeni, pyrani, anolini, phtalazini, quinazolini, quinazalini, quinolini, isoquinolini, thazini, oxazini và azaanuleni.

13. Quy trình theo điểm 11, trong đó $\text{Cat}^+ \text{-Z-Bas}$ được chọn từ:



trong đó: Bas và Z được xác định theo điểm 11 và mỗi nhóm R^b , R^c và R^d độc lập được chọn từ metyl và etyl.

14. Quy trình theo điểm 7, trong đó vật liệu được khử axit là dầu thô hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô được chọn từ khí dầu mỏ hóa lỏng, xăng, dầu khí, dầu diesel, nhiên liệu phản lực, dầu hỏa, dầu sưởi ấm, và hỗn hợp của chúng.

15. Quy trình theo 7, trong đó ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có hàm lượng axit giảm được tách ra từ chất lỏng ion kiềm có chứa axit hữu cơ bằng công đoạn chiết lỏng-lỏng.

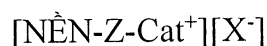
16. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình này còn bao gồm bước thu hồi lại chất lỏng ion kiềm từ axit hữu cơ bằng quy trình hoàn nguyên, trong đó quy trình hoàn nguyên bao gồm bước:

a) cho chất lỏng ion kiềm tiếp xúc với axit cacbonic có pKa nhỏ hơn 6,75.

17. Quy trình theo điểm 16, trong đó chỉ số pKa của axit nhỏ hơn 6,25.

18. Quy trình theo điểm 7, trong đó để loại bỏ axit hữu cơ khỏi ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có chứa axit hữu cơ quy trình này bao gồm các bước:

(i) cho ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất từ dầu thô có chứa axit hữu cơ tiếp xúc với chất lỏng ion được tạo nên có công thức:



trong đó:

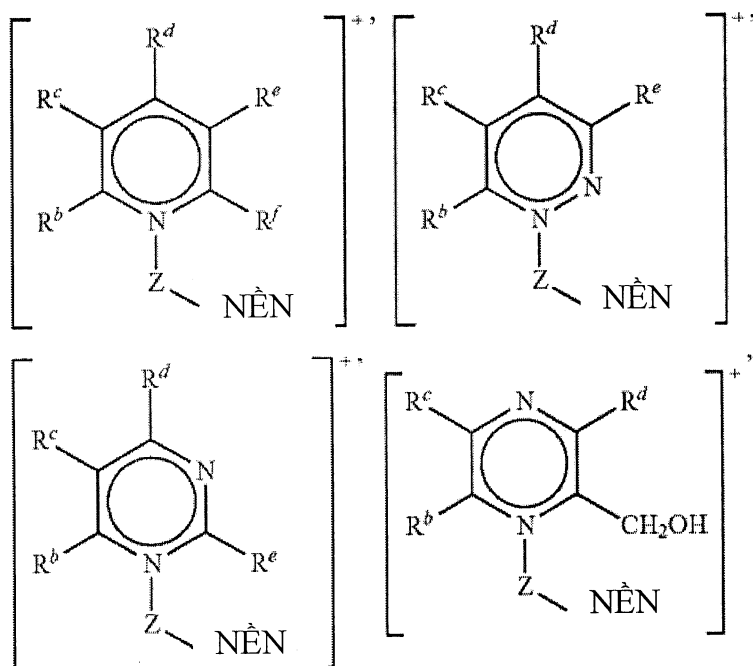
NÈN là chất nền rắn;

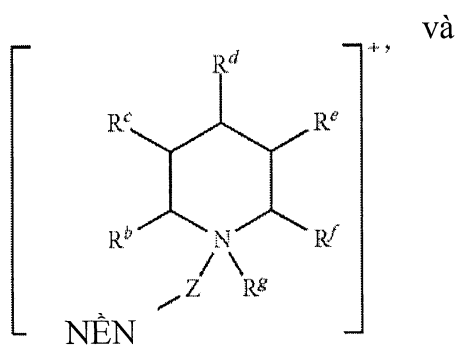
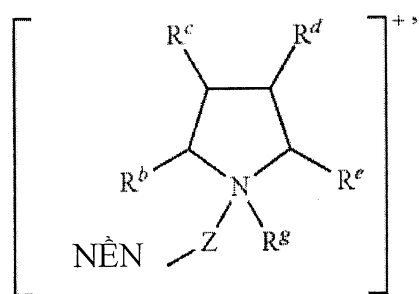
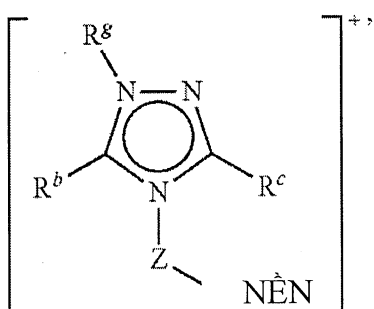
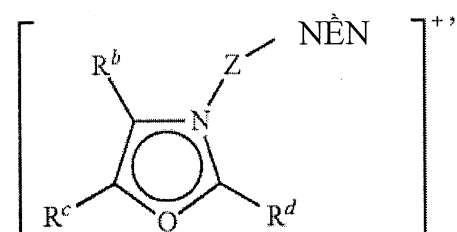
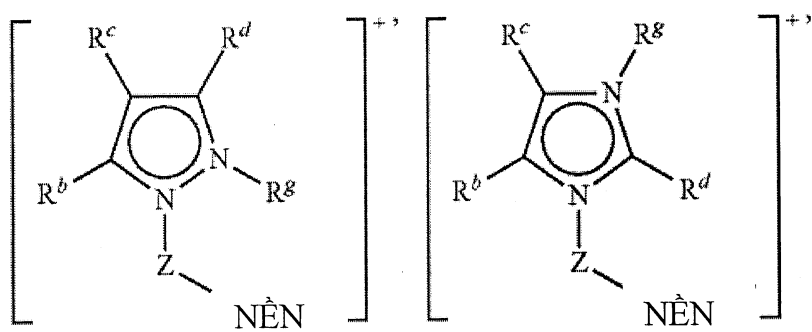
Z là liên kết đồng hóa trị nối Cat^+ và Bas, hoặc là nhóm liên kết hóa trị hai;

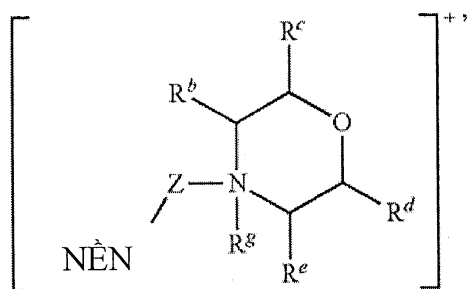
$[\text{Cat}^+]$ là gốc cation; và

$[\text{X}^-]$ là anion được chọn từ alkylcacbonat và hydro cacbonat; và

(ii) tách ít nhất một trong số dầu thô và sản phẩm chưng cất dầu thô có nồng độ axit giảm từ chất lỏng ion được tạo nên rắn, trong đó $[\text{NÈN-Z-Cat}^+]$ được chọn từ:

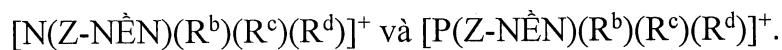




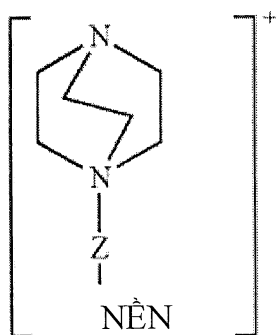


trong đó:

R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C_1 đến C_{40} , nhóm xycloalkyl C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl C_6 đến C_{10} , trong đó nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl này không được thế hoặc được thế bằng một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy C_1 đến C_6 , aryl C_6 đến C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralkyl C_7 đến C_{30} và alkaryl C_7 đến C_{30} , hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^b , R^c , R^d , R^e và R^f liên kết với các nguyên tử cacbon liền kề tạo thành chuỗi metylen $-(\text{CH}_2)_q-$ trong đó q là số nguyên từ 8 đến 20, hoặc chứa hoặc bao gồm nhóm được chọn từ amino, amidino, imino, guanidino, phosphino, arsino, stibino, alkoxyalkyl, alkylthio, alkylseleno và phosphinimino, và được chọn từ:



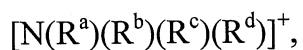
19. Quy trình theo điểm 18, trong đó $[\text{NEN}-\text{Z}-\text{Cat}^+]$ là:



trong đó: NEN và Z như được xác định theo điểm 18.

20. Quy trình theo điểm 18, trong đó nền rắn được chọn từ ít nhất một thành phần của nhóm bao gồm silic oxit, nhôm oxit, cacbon, ziricon oxit, nhôm oxit-silic oxit, và zeolit.

21. Quy trình theo điểm 10, trong đó $[\text{Cat}^+]$ được chọn từ:



và trong đó mỗi nhóm R^a , R^b , R^c và R^d độc lập được chọn từ alkyl C_1 đến C_8 .

22. Quy trình theo điểm 16, trong đó quy trình hoàn nguyên còn bao gồm các bước:

b) cho hỗn hợp của bước (a) tiếp xúc với dung môi không trộn lẫn được với chất lỏng ion kiềm; và

c) tách dung môi khỏi chất lỏng ion này.

23. Dầu thô hoặc sản phẩm chưng cất dầu từ thô có hàm lượng axit giảm, dầu thô hoặc sản phẩm chưng cất từ dầu thô này chứa chất lỏng ion như được xác định trong điểm 7 và được sản xuất theo quy trình theo điểm 7.