

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201576 B

(51) Int. Cl.⁵

C 10 G 21/16

(22) Bejelentés napja: 1984.12.28. (21) 803/85
(86) Nemzetközi bejelentés száma: PCT/US84/02109
(87) Nemzetközi közzététel száma: WO/86/04082

(40) Közzététel napja: 1987.05.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.11.28.

(72) Feltaláló:
FORTE Paulino,
New York, (US)

(73) Szabadalmaz:
Union Carbide Corporation,
Danbury, Connecticut, (US)

(54) ELJÁRÁS AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK ELTÁVOLÍTÁSÁRA SZÉNHIIDROGÉNELEGYÉKBŐL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szénhidrogénelek-
gyek aromás és nemaromás komponenseinek
elválasztására kevert extrakciós oldószert al-
kalmazó extrakciós - szeparációs eljárással.
A találmány szerint kevert extrakciós oldó-
szerként trietilénglikolt vagy tetraetiléngli-
kolt vagy ezek elegyét és emellett egy (1-4
szénatomos alkoxi)-triglikolt vagy ilyen tri-
glikolok elegyét alkalmazzák.

HU 201576 B

A leírás terjedelme: 13 oldal, 2 rajz, 2 ábra

A találmány tárgya javított eljárás aromás és nemaromás szénhidrogének elválasztására szénhidrogénelegy kiindulási anyagokból, pontosabban aromás és nemaromás szénhidrogének nagy hozammal való elkülönítése aromás, naftén és paraffin szénhidrogének elegyből. A találmány szerinti eljárás sajátossága még, hogy az aromás és nemaromás szénhidrogének elválasztásának energiaszükségletét jelentősen csökkenti. Az eljárás különösen jól alkalmazható aromás szénhidrogéneknek nafténektől, illetve paraffin szénhidrogének-től való elkülönítésére olyan kiindulási szénhidrogén elegyek esetén, amelyeknek nemaromás komponensei között ásványolajok, főként kenőolajok fordulnak elő.

A szénhidrogénelegyek aromás és nemaromás szénhidrogénjei elválasztásának - amit általában dezaromatizálásként emlitenek - szükségessége és számos különböző szempontból való előnyös volta régóta ismert. Például a BTX aromás frakció (benzol, toluol, xilol) petrokémiai termékek gyártásának nyersanyagaként használható vagy benzín oktánszámának növelésére alkalmazható adalékként. Továbbá a szénhidrogénelegyekből kapott nemaromás frakciók különböző célokra, például üzemanyagként vagy oldószerként használhatók, ezért kinyerésük ugyancsak kívánatos. Az aromás és nemaromás frakciók fenti alkalmazási lehetőségei folytán számos dezaromatizálási eljárást dolgoztak ki.

Különösen érdeklődést keltő és nehéz feladat a kenőolajokban jelenlévő komplex komponensek elválasztása, ahol az aromás szénhidrogének eltávolítása a viszkozitási index növelése, a hő- és oxidációs-stabilitás és a kenőolaj színe érdekében szükséges. A kenőolajok minőségére az aromás szénhidrogének hatással vannak alacsony viszkozitási indexük, gyenge hő- és oxidációs-stabilitásuk, nagy mennyiségű szén-maradékuk és gyenge színük révén. A kenőolajokban jelenlévő aromás szénhidrogének jelentősen eltérőek a benzín előállítására használt könnyű-szénhidrogén-elegyekben lévő BTX frakciótól, így a jelentkező elválasztási problémák is számottevően eltérnek a BTX frakció elválasztása során jelentkezőktől.

Számos eljárást dolgoztak ki aromás és nemaromás szénhidrogének elválasztására olyan szénhidrogénelegyekből, amelyeknek aromás komponense a BTX frakció. Ezen eljárások jellemzője, hogy a BTX frakció elválasztására extrakciós oszlopot használnak, ahol glikol oldószer és vizes oldat elegyét, BTX-t és reflux áramot vezetnek egy kétlépéses desztillációs oszlopba. Ezután a BTX-t a víz és a glikol maradék eltávolítására desztillálják. Hasonlóképpen, olyan eljárást is javasolnak, amelyben két desztillációs oszlopot alkalmaznak és a BTX frakciót és a vizet a második oszlopon desztillálják. Ismét más eljárás szerint ugyancsak két desztillációs oszlopot használnak, a második oszlopon

desztillálják a BTX frakciót és egyéb komponenseket.

Az előzőekben ismertetett módszerek azonban nem bizonyultak megfelelőnek azokban az esetekben, amikor az eltávolítandó aromás komponens nem BTX frakció, különösen nem alkalmasak, ha kenőolaj dezaromatizálása a feladat. Ezért számos eljárást javasoltak, különböző aromás szénhidrogéneket tartalmazó szénhidrogénelegyek dezaromatizálására. Ezen eljárások többségének lényege az extrakciós oldószer megválasztása. A 2 400 732. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban például olyan extrakciós-desztillációs eljárást ismertetnek, amelyben extrakciós oldószerként elsősorban vizet alkalmaznak. Számos vízalapú oldószer javasoltak már eddig aromás szénhidrogéneknek szénhidrogén-elegyből való kiestrahálására, azonban ezek az oldószer nem bizonyultak megfelelőnek. Ilyen vízalapú extrakciós oldószer példaként a 2 400 802. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett glikol, vizeleg, amelyben a glikoltartalom 50%-ig terjedő lehet; a 3 985 644. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett metanol, víz elegy; a 2 298 791. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett víz, nem oxigénezett szerves oldószer elegy; a 2 401 852. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett vízből és aminokból összetevődő elegy, valamint a 2 403 485. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett vízből és szervesetlen sókból, savakból vagy bázisokból vagy szerves anyagokból összetevődő elegy. A vízalapú extrakciós oldószer alkalmazásával kapcsolatos problémák a szakirodalomból jól ismertek, ilyen például a szélsőségesen nagy nyomás alkalmazásának szükségessége.

Ezeknek a vízalapú extrakciós oldószer alkalmazásával járó ismert problémáknak a kiküszöbölésére számos különféle eljárást javasoltak. Az 1 783 203. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban például nehézasványolajok kezelésére száraz 1-3 szénatomos alkoholok használatát írják le. Ezeknek az alkoholoknak a toxikus volta és a gyúlékonyságukkal kapcsolatos problémák jól ismertek. Az 1 908 018. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban bizonyos etilén-glikol-éterek, azaz etilén-glikol- és dietilén-glikol-éterek és acilszármazékaik alkalmazását ismertetik ásványolaj-finomítási eljárásban. Az eljárás során a betáplált olaj paraffin és naftén részét etilén-glikol-éter alkalmazásával elkülönítik, majd a teljes elegyet lehűtik és keverik, ezzel paraffinban dúsabb felső és nafténben dúsabb alsó réteget nyernek. Amint az a leírásból kitűnik, a szabadalmi leírásnak az aromás és a nemaromás szénhidrogének elválasztása nem képezi a tárgyát. Az oldószer ezután

vákuumdesztillálással eltávolítják (lásd a leírás 4. oszlopa, 129. sorától kezdődően). Az eljárásban nem használják az etilén-glikol-étereket más oldószerrel elegyítve, sem pedig dietilén-glikolnál magasabb etilén tagszámú glikol-étert nem alkalmaznak. Ezen kívül ez az eljárás az extrakciós oldószer eltávolítására használt desztillációs lépések szükségessége folytán energiaigényes.

A 2 337 732. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban etanol-aminokat alkalmazó extrakciós-desztillációs eljárást ismertetnek aromás szénhidrogének eltávolítására szénhidrogén desztillátumokból, beleértve a benzint és az 1-5 szénatomos könnyűszénhidrogéneket. A 2 295 612. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban alacsony molekulatömegű polihidroxilezett alkoholok alkalmazását írják le aromás elegyek szeparálására, hogy gyantát képező vegyületeket nyerjenek. A 2 129 283. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint naftén szennyeződéseknek kenőolajokból való eltávolítására β,β' -diklór-di-etil-éter és 2-30% propilén-glikol oldószer-eleggyel való extrahálást végeznek 48,9-93,3 °C hőmérsékleten. A 3 379 788. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban alkilén-oxid, fenil-glicidil-éter adduktumok alkalmazását ismertetik, a 2 834 820. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban pedig kevert alkilén-oxid, etilén- vagy propilén-oxid adduktumok oldószerként való használatát írják le dezaromatizálási eljárásához.

A fenti eljárások hátrányainak, a viszonylag alacsony hozamnak és a tisztasággal és az oldószer visszanyeréssel kapcsolatos problémáknak a megoldására olyan dezaromatizálási eljárásokat javasolnak, amelyekben extrahálást és desztillálást is végeznek. Ilyen eljárások például: az oldószeres extrakciós - gőzdesztillációs eljárások (lásd például a 3 417 033., 3 714 034., 3 779 904., 3 788 980., 3 755 154. és a 3 966 589. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban); a több extrakciós zónát és azeotróp desztillálást alkalmazó eljárások (lásd például a 3 789 077. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban); a desztillálást és sztrippelő oszlopokat alkalmazó eljárások (lásd például a 4 048 062. és a 4 177 137. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban), valamint a több desztillációs eljárást magukban foglaló eljárások (lásd például a 3 461 066. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban). Ezek az eljárások azonban mind az oldószer költséges desztillálásával járnak. Ezen kívül ezek az eljárások általában beruházás igényesek és nagy energia költséggel járnak. Ezért más, olyan megoldásokat kerestek, amelyek az említett problémákat minimálisra csökkentik.

A 3 431 199. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban aromás szénhidrogéneknek szénhidrogénelegyekből való oldószeres elválasztását ismertetik; az eljárásban oldószerként dietilén-glikolt, dipropilén-glikolt, szulfolánt és ezek elegyeit alkalmazzzák. Az eljárás könnyű aromás szénhidrogének extrakciós elválasztására alkalmas, az extrahálást előnyösen 80-130 °C hőmérsékleten végzik és az aromás szénhidrogének elválasztására acetonnal azeotróp desztillálást végeznek. Az eljárásban előnyösen 2-8 tömeg% vizet tartalmazó oldószer alkalmaznak.

A 3 551 327. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban szulfolán-típusú oldószerrel végrehajtott extrakciós desztillálást ismertetnek.

A 3 985 644. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban könnyűbenzinnek aromás és paraffinban gazdag frakciókra való szétválasztását ismertetik metanol, víz elegy alkalmazásával. Az oldószer az aromás szénhidrogénekben gazdag frakciótól az elegy hőmérsékletének csökkentésével választják el. Amint azt már említettük, az eljárásban metanol, víz elegyeket alkalmaznak. Ezek az elegyek erősen toxikusak és gyúlékonyak.

A 4 086 159. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban aromás szénhidrogéneknek szénhidrogénelegyekből etoxilált alkán-poliol oldószer alkalmazásával végzett extrakciós-desztillálással való elválasztását ismertetik. Az etoxilált alkán-poliol oldószer magas forráspontúak, így a magas forráspontú aromás szénhidrogének, például az etil-benzol és a többszörösen helyettesített benzolok kinyerését is lehetővé teszik. Ez az eljárás az energia igényes desztillációs lépések miatt szükségszerűen energia igényes.

A 4 179 362. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban az aromás-anyag-tartalmú ásványolaj frakciók aromás szénhidrogénekben gazdag és nemaromás szénhidrogénekben gazdag frakciókra történő szétválasztására alkalmas olyan módszert ismertetnek, amelyben metanol, víz extrakciós oldószer - az extrakciós oldószer víztartalma legalább 10%- és 65,56-121,11 °C hőmérsékletű extrakciós zónát alkalmaznak. Az extrakciós lépésben alkalmazott víz a szénhidrogének az aromás anyagokban gazdag extraktumban való oldhatóságát csökkenti. Az extrakciós lépést követően további vízmennyiséget (desztillált vizet) adnak az aromás anyagban gazdag extraktumhoz, így a víz, metanol oldószer-elegy víztartalma legalább 80 térfogat%. A vizet és a metanolt ezután energiaigényes flash desztillálással vagy más módszerrel, például kritikus érték feletti szén-dioxid extrakciós oldószer alkalmazásával kell eltávolítani. A metanol, víz oldószer-elegyet magasabb forráspontú desztillátumokba alkalmazva magasabb nyomáson kell vég-

rehajtani az eljárást, ezen kívül a metanol, víz elegy biztonsági szempontból is problémákat vet fel, mivel erősen gyúlékony és toxikus.

Az előzőekben ismertetett eljárásokból levonható az a következtetés, hogy nagy szükség van olyan dezaromatizálási eljárás kidolgozására, amelynek költségei alacsonyabbak az eddig iparilag hasznosított eljárásokénál. A 3 985 644. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan eljárást ismertetnek, amely ennek a célnak az elérésére alkalmas az energiaigényes lépések, például desztillációs lépések elhagyása révén.

Különösen a kenőolajok dezaromatizálása iránt nagy az érdeklődés. A dezaromatizált kenőolajok általában szólvá naftén- vagy paraffin-típusú viszkózus anyagok, amelyeknek viszkozitása a hőmérséklet változásával csak kevéssé változik - azaz a viszkozitási indexük viszonylag magas -, hő- és oxidációs-stabilitásuk nagy, szén-képzési hajlamuk alacsony, színük jó és lobbaspontjuk magas.

A kenőolajokat általában nyersolajok vákuumdesztillálásának desztillátumaként vagy fenéktermékeként nyerik. A nyers kenőolajfrakció számos különféle kémiai összetevőt, például paraffinokat, nafténeket, aromás szénhidrogéneket és hasonló anyagokat tartalmaz. Finomított, viszonylag jó minőségű, magas viszkozitási indexű kenőolajok előállítására általában eltávolítják a kenőolajból a viszkozitási indexet csökkentő aromás és poliaromás vegyületeket. Az aromás komponensek eltávolítása eddig az előzőekben ismertetett és a 2 079 885., 2 342 205., 3 600 302., 2 773 005., 3 291 728., 3 788 980., valamint a 3 883 420. számú amerikai szabadalmi leírásokban ismertetett eljárások szerint történt.

A 2 079 885. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban aromás és nemaromás komponenseket tartalmazó szénhidrogén olajok finomítására olyan ellenáramú extrakciós eljárást ismertetnek, amelyet emelt hőmérsékleten, szelektív oldószerekkel, például furfurollal vagy fenollal, az aromás anyagokban gazdag frakció hűtésével, a raffinátum olajtalanításával és az olajtalanított raffinátum reciklizálásával hajtanak végre.

Ez az eljárás azonban az aromásokban gazdag extraktum raffinátumának veszteségével jár.

A 2 342 205. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan oldószerkinyerési eljárást ismertetnek, amelyben az alifás és az aromás szénhidrogéneket vízzel mossák, majd desztillálják.

A 3 600 302. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ásványolaj desztillálással nyert frakciók minőségének javítására szolgáló extrakciós módszert ismertetnek; extrahálószerként az eljárásban legalább egy poláris funkciós csoportot tar-

talmazó 6-tagú gyűrűs aromás szerves oldószert, például fenolt és (rövidszénláncú)glikol-étert, például etilén-glikol-monometil-étert vagy dietilén-glikol-monometil-étert alkalmaznak. Az eljárás szerint az oldószert az aromás és nemaromás fázistól szokásos desztillációs berendezésben választják el és (rövidszénláncú)glikol-étert alkalmaznak a fenol kapacitásának csökkentésére, mivel a fenol kapacitása magasabb extrakciós hőmérsékleteken szélsőségesen magas (lásd a 3. oszlop 25. sorától kezdődően).

A 2 773 005. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint könnyű kenőolajokat fenollal és vízzel extrahálnak. A fenolt a második extrakciós frakcióból visszanyerik - ez a frakció az aromás szénhidrogéneket és az extrakciós oldószerként alkalmazott fenolt tartalmazza. Ebben az eljárásban tehát az extrakciós oldószer regenerálására elválasztási lépést kell alkalmazni, mivel a második extrakciós frakció a fenolt - amely meglehetősen toxikus vegyület - és az aromás anyagokat együtt tartalmazza.

A 3 291 728. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint az extrakciós eljárásból származó raffinátum és extraktum frakciót 25-50 térfogat% vízzel mossák.

A 3 778 980. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban aromás szénhidrogének kinyerésére olyan eljárást ismertetnek, amelyben a kiindulási anyagot víz és oldószer elegyével hozzák érintkezésbe. Az aromás anyagokat tartalmazó elegyet olyan desztillációs zónába vezetik, amelynek hőmérsékletét a desztillációs zóna alján bevezetett gőzzel az aromás elegy forráspontján tartják. így szükségszerűen egy desztillációs zónát alkalmaznak az aromás vegyületek eltávolítására.

A 3 883 420. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban aromás szénhidrogéneknek aromás szénhidrogéneket és extrakciós oldószert tartalmazó extrakciós fázisból való eltávolítására szolgáló eljárást ismertetnek. Az eljárásban gőz és kis molekulatömegű paraffin szénhidrogének (oldószer) elegyét alkalmazzák. Az oldószert gőz-sztripelással vagy oldószer kinyerő oszlop alkalmazásával végzett extrakciós desztillálással nyerik ki.

A 164 039. széria számú, 1980. június 30-án benyújtott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben oldószer extrakciós - oldószer dekantációs eljárást ismertetnek, amelyben a szénhidrogén elegy vagy raffinátum oldószeres tisztítása alkalmazható.

A találmányunk szerinti eljárásban ezek az oldószeres tisztítási lépések kiküszöbölhetők.

A 267 427. széria számú, 1981. június 4-én benyújtott amerikai egyesült államokbeli

szabadalmi bejelentésben aromás és nemaromás komponenseket tartalmazó kiindulási anyagok elválasztását írják le olyan sajátos extrakciós-dekantációs eljárással, amelyben extrakciós oldószerként előnyösen alacsony molekulatömegű polialkilén-glikolokat alkalmaznak.

A találmányunk szerinti eljárás továbbfejlesztett extrakciós oldószerkelet alkalmazásával végzett javított eljárás.

A találmány szerinti eljárás az ismert eljárásoknál gazdasági szempontból sokkal előnyösebb extrakciós-elválasztási eljárás, azaz energiatakarékos és számos, az előzőekben ismertetett eljárásnál felmerülő problémát kiküszöböl.

A találmány szerinti eljárással szénhidrogén elegyek aromás és nemaromás összetevőit választjuk el egymástól szelektív aromás oldószerrel, az alkalmazott oldószer két vagy több komponensű. A találmány szerinti extrakciós-elválasztási eljárásban az aromás és nemaromás szénhidrogének elválasztására úgy választjuk meg az extrakciós oldószer, hogy egy - későbbiekben ismertetendő - primer oldószer komponensét és egy segédoldószer komponensét tartalmazza, ezáltal az eljárás kapacitás és az aromás és nemaromás termékek közötti szelektivitása javul, és a szükséges hőmennyiség csökken a kiindulási anyagok széles körére nézve.

A találmány szerint szénhidrogének elegyből álló kiindulási anyagot - amely aromás és nemaromás komponensekből áll és amelyet a továbbiakban kiindulási anyagként nevezünk - alacsony energia fogyasztás mellett, folyamatos oldószeres, extrakciós - oldószeres elválasztási eljárással hatásosan választunk szét. Az eljárás lépései a következők:

- i) a kiindulási anyagot legalább 150 °C hőmérsékletű extrakciós zónában trietilénlikolt vagy tetraetilénlikolt vagy ezek elegyét és emellett egy (1-4 szénatomos alkoxi)-triglikolt vagy ilyen triglikolok elegyét tartalmazó kevert extrakciós oldószerrel hozunk érintkezésbe, ahol az utóbbi komponens a kevert extrakciós oldószer össztömegére számított 10-50 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk, majd
- ii) a kapott nemaromás szénhidrogéneket tartalmazó raffinátum fázis és az aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldószeres fázis közül az utóbbit lehűtjük,
- iii) a lehűtött oldószeres fázist és egy, az aromás oldószernek a kevert extrakciós oldószerben való oldódását gátló anyagot a szeparációs zónába vezetjük, ahol a bevezetett anyagot az aromás szénhidrogéneket tartalmazó extraktum fázisra és a kevert extrakciós oldószer és az oldódásgátló anyagot tartalmazó oldószeres fázisra választjuk szét, majd

iv) kinyerjük a iii) lépés extraktum fázisát és az i) lépés raffinátum fázisát, és kívánt esetben az oldódásgátló anyagot és a kevert extrakciós oldószer visszacirkuláltatjuk a művelet sor megfelelő korábbi lépésébe.

Az extraktum fázisban vagy a raffinátumban visszamaradt vagy oldott oldószer vizes mosással eltávolítható.

10 Az 1. ábrán a találmány szerinti eljárás egyik megvalósítási módjának vázlatos folyamatábráját ismertetjük.

A 2. ábra a példákban alkalmazott eljárás vázlatos folyamatábrája.

15 Amint azt az előzőekben ismertetettük - napjainkban éppúgy, mint korábban - az ipar számára szükséges egy, az aromás és nemaromás szénhidrogéneknek szénhidrogén-elegyekből való elválasztására alkalmas energetikailag hatékony eljárás. A könnyűbenzinek, a fűtőolajok, a könnyűolajok, a krakk-benzinek, a dripolének, a kenőolajok (könnyű desztillátumtól nehéz desztillátumig terjedő tartomány), a petróleum és hasonló 90 tömeg%-ig terjedő mennyiségű aromás típusú szénhidrogént, például BTX frakciót vagy poliaromás vegyületeket tartalmazhatnak. Az aromás és nemaromás szénhidrogének elválasztása különösen a nyers kenőolajok dezaromatizálásánál bír jelentőséggel. A kiindulási anyagként alkalmazott szénhidrogénelegyet összetevői szakember számára jól ismertek, ezeket itt nem részletezzük, csak azt említjük meg, hogy az alkalmazott szénhidrogén-elegy szokásos kőolaj desztillációs frakció, amely egy vagy több aromás vegyületet tartalmaz, beleértve a könnyűbenzineket (nyers vagy krakkolt), a petróleumot, a benzint, a fűtőolajokat, a kenőolajokat (könnyű desztillátumot, nehéz desztillátumot, aszfaltmentes lepárlási maradékot, pakurát („residual oils”); sugárhajtású gépek üzemanyagát, és a reciklizált olajokat. Kiindulási anyagként előnyösen egy kenőolaj frakciót táplálunk be, például könnyű-nehéz desztillátumot, aszfaltmentes lepárlási maradékot stb., amelyeknek a forráspontja a 204,4-593,3 °C tartományba esik.

50 A nehéz szénhidrogén kiindulási anyagokban, például kenőolajokban előforduló aromás szénhidrogének közé tartoznak általában az alkil-benzol-, indán-, tetralin-, indén-, naftalin-, fluorlén-, acenaftalin-, bifenil-, fenantrén-, antracén-, diacenaftalin-, pirén-, kripén-, diaceantracén- és benzopirén-származékok és más aromás anyagok.

A találmány szerinti eljárás az aromás és nemaromás komponenseket tartalmazó kiindulási anyagok jelentősen javított feldolgozását teszi lehetővé. A későbbiekben ismertetésre kerülő „kevert extrakciós oldószer” alkalmazása az extrakciós szeparációs eljárásban többféle jelentős előnnyel jár.

Először; a kevert extrakciós oldószer 65 alacsonyabb oldószer: kiindulási anyag arány

- azaz alacsonyabb oldószer recirkulálási arány - alkalmazását teszi lehetővé, ezáltal az eljárásához szükséges berendezésméret csökken, így a beruházáshoz szükséges tőke csökken.

Másodszor; a kevert extrakciós oldószer alkalmazása révén csökken az oldószer elválasztáshoz felhasznált víz mennyisége és ennek eredményeképpen csökken a raffinátum és extraktum által magával ragadott oldószer eltávolítására végzett mosáshoz használt víz mennyisége. (A műveleteket a későbbiekben, a rajzokra való hivatkozással mutatjuk be.) Az oldószer elválasztáshoz alkalmazott víz mennyiségének csökkenése csökkenti az eljárás teljes energiaigényét.

Harmadszor; a kevert extrakciós oldószer és a kisebb mennyiségű víz alkalmazása folytán az eljárás teljes energiafogyasztása a betáplált kiindulási anyag teljes mennyiségétől függ, nem pedig az alkalmazott oldószer : kiindulási anyag aránytól. Ez az előny különféle kiindulási anyagok kezelésére, például a könnyű paraffin desztillátumoktól az aszfaltmentes lepárlási maradékig terjedő frakciók kezelésére teszi alkalmassá az eljárást, anélkül, hogy az eljárás energiaszükséglete jelentősen növekednék. Az eljárás végrehajtása során így elért energiamegtakarítás a fufurolos vagy más ismert eljárás energiaigényéhez mérten az 50%-ot is eléri vagy meghaladja.

Negyedszer; a kevert extrakciós oldószer alkalmazásával a nyersanyagtól függően különböző arányú oldószer komponensek felhasználásával az eljárás nagyobb fokú operabilitása érhető el.

Ötödször; a kevert extrakciós oldószer alkalmazásával általában viszonylag alacsony extrakciós hőmérsékletet alkalmazhatunk, így az oldószer hőstabilitása javul.

További előny az, hogy a találmány szerinti eljárásban alkalmazott oldószerkelet (oldószer és segédoldószer), amelyet a leírásban „kevert extrakciós oldószer”-nek nevezünk, a kívánt jellemzők olyan különleges egyensúlyát biztosítja, amelyet az idáig alkalmazott oldószerkelettel, például fufurollal, fenollal, metanollal és hasonló oldószerkelettel nem sikerült elérni.

Ezek a jellemezők:

- a) az extrakció hőmérsékletén nagy selektivitás a kiindulási anyag aromás komponensei iránt;
- b) nagy oldószer kapacitás az extrakciós hőmérsékletén a kiindulási anyag aromás komponenseire;
- c) az extrakciós hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken alacsony kapacitás a kiindulási anyag aromás komponenseire;
- d) az eljárás körülményei közötti kémiai- és hőstabilitás;
- e) a kiindulási anyagok szélesebb körére alkalmazható;

f) az oldószer és a segédoldószer elemezően elegyedőek egymással ahhoz, hogy reciklizálásuk egyetlen reciklizált komponensként lehetséges legyen.

Ezen előnyök eredményeként igen jó minőségű terméket nyerünk és az egyébként nehezen feldolgozható kenőolajok is jó eredménnyel használhatók kiindulási anyagul.

Amint az szakember számára nyilvánvaló, az előzőekben ismertetett jellemzők egymással való kapcsolata döntő egy extrakciós oldószer alkalmazhatóságát tekintve.

A találmány szerinti extrakciós elválasztási eljárásban alkalmazott „kevert extrakciós oldószer” esetében ezek a jellemzők egyensúlyban vannak egymással. A találmány szerinti eljárás különbözik azoktól az eljárásoktól, amelyekben az extrakciós oldószert az aromás extraktumból vagy a raffinátumból desztillálják ki. Az eddigiekben alkalmazott eljárásokban használt extrakciós oldószerkelet jellemzői nincsenek egymással olyan összhangban, hogy az eljárás energiaszükségletét csökkentsék.

Amint azt már említettük, a találmány szerinti eljárásban alkalmazott oldószerkelet és segédoldószerkelet az eljárás hőmérsékletén vízzel elegyedő szerves folyadékok, forráspontjuk és bomláshőmérsékletük magasabb, mint az extrakciós hőmérséklet. A „vízzel elegyedő” megjelölésen olyan oldószerkeletet és segédoldószerkeletet értünk, amelyek széles hőmérséklettartományban tökéletesen elegyednek vízzel, illetve olyanokat, amelyek szobahőmérsékleten nagy arányban elegyednek vízzel, mivel ez utóbbiak az eljárásban alkalmazott hőmérsékleten szokásosan tökéletesen elegyednek vízzel.

A „kevert extrakciós oldószer” kifejezésen olyan elegyet értünk, amely egy oldószer komponenset és egy segédoldószer komponenset tartalmaz. Ezek a következők: Az oldószer trietilén-glikol vagy tetraetilén-glikol vagy ezek elegye; a segédoldószer 1-4 szénatomos alkoxi-triglikol - így metoxi-triglikol, etoxi-triglikol, propoxi-triglikol vagy butoxi-triglikol- vagy ezek elegye.

Az oldószer, segédoldószer elegyet úgy állítjuk össze, hogy a kevert extrakciós oldószer legalább egy oldószert és legalább egy segédoldószert tartalmazzon. A segédoldószer a kevert extrakciós oldószer teljes tömegének 10-50 tömeg%-át teszi ki.

A találmány szerinti eljárás oldószerelválasztási lépésében egy oldódásgátló anyagot („anti-solvent”) alkalmazunk. Ilyen anyag többnyire minden olyan vegyület lehet, amely az aromás szénhidrogéneknek a kevert extrakciós oldószerben való oldhatóságát csökkenti. Az előnyös oldódásgátló anyag a víz, mivel az eljárás energiaszükséglete jelentősen csökkenthető, ha a víz kidesztillálásakor képződött gőzt más eljárásokban hasznosítjuk. Ezen túlmenően, a víznek az extrakciós lépésben oldódásgátló anyagként való alkal-

mazása megfigyeléseink szerint azzal a további előnnyel is jár, hogy az eljárást még rugalmasabbá teszi a kiválasztott kiindulási anyag, a kevert extrakciós oldószer és a megfelelő mennyiségű oldódásgátló anyagnak az extrakciós zónában való jelenlétének összehangolásával. Az egyéb alkalmas oldódásgátló anyagok közé tartoznak például az etilén-glikol, a glicerin, a kis molekulatömegű alkoholok, stb. A kis molekulatömegű alkoholoknak oldódásgátló anyagként való alkalmazása még az erre a célra felhasznált alacsony koncentrációban sem mindig előnyös. Ez a megfigyelés egybeesik az alkoholok alkalmazásával kapcsolatban a szakterületen felvetődött problémákkal. Az oldódásgátló anyag hatásos koncentrációja - a szeparációs zónában meghatározva - az a mennyiség, amely az aromás szénhidrogéneknek a kevert extrakciós oldószerben való oldhatóságát hatásosan csökkenti; az aromás szénhidrogéneknek a kevert extrakciós oldószerben lévő mennyiségét a szeparációs zóna elhagyása után mérjük. Az aromás szénhidrogének mennyisége a szeparációs zónából távozó extrakciós oldószerben előnyösen az extrakciós oldószer tömegére vonatkoztatott 5 tömeg% alatti, még előnyösebben 3 tömeg% alatti. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott oldódásgátló anyag jobban elősegíti két fázis képződését, mint amikor az extrahálással kapott anyagot egyszerű hűtéssel választjuk szét aromás anyagokban gazdag extraktumra és oldószerben gazdag fázisra. A szeparációs zónában jelen lévő oldódásgátló anyag koncentrációja általában az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázisra vonatkoztatva 0,5-25,0 tömeg% vagy ezt meghaladó, előnyösen 0,5-15,0 tömeg%, még előnyösebben 3,0-10,0 tömeg%. A szeparációs zónában jelen lévő oldódásgátló anyag egy része származhat az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázisban jelenlévő oldódásgátló anyagból. Ezt az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázist az extrakciós zónából nyerjük a kevert extrakciós oldószer és az oldószer-gátló anyag reciklizálása folytán jelen lévő anyagként. Amint azt már említettük, a reciklizált kevert oldószer teljes tömegére vonatkoztatott 10 tömeg% mennyiségig terjedő oldódásgátló anyag jelenléte előnyös a kevert extrakciós oldószernek a kiindulási anyag változásaival való összhangba hozása szempontjából. Az oldódásgátló anyagnak a dekantálási zónában lévő aktuális koncentrációja meghaladhatja a 25 tömeg%-ot a kiindulási anyagként alkalmazott szénhidrogén megválasztásától, az abban lévő aromás vegyületektől, az alkalmazott kevert extrakciós oldószer-től, stb. függően. Az oldódásgátló anyag, például víz, előzőekben megjelölt koncentrációja a szeparációs zónában jelen lévő oldódásgátló anyag teljes mennyiségét jelenti, függetlenül az anyag eredetétől. Az oldódásgátló anyagot előnyösen az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázishoz ad-

juk mielőtt az a szeparációs zónába jutna, így jobb elválasztást biztosíthatunk.

Az extrahálást az extrakciós zónában általában 2-20 térfogat oldószer/térfogat kiindulási anyag, előnyösen (2 : 1) - (15 : 1), még előnyösebben (4 : 1) - (10 : 1) oldószer : kiindulási anyag térfogatarány mellett végezzük. Az oldószer : szénhidrogén arány széles tartománya az alkalmazott oldószer-től, segédoldószer-től, a segédoldószer mennyiségétől (tömeg%), a kevert extrakciós oldószer-elegyben lévő oldódásgátló anyag mennyiségétől (tömeg%) és más hasonló tényezőktől függően kiterjeszthető. Az oldószer és a betáplált kiindulási anyag optimális arányát az is befolyásolja, hogy magas hozamot vagy nagy tisztaságot kívánunk-e elérni, bár a találmány szerinti eljárással általában a magas hozam és a nagy tisztaság egyidejűleg biztosítható.

Azt tapasztaltuk, hogy extrakciós oldószerként a találmány szerinti oldószer, segédoldószer elegyet alkalmazva az eljárás nagy szelektivitású, és az aromás szénhidrogénekre vonatkozóan nagy kapacitású, továbbá az eljárás hőigénye (energiafogyasztása) a kiindulási anyag betáplálásának sebességével arányos, nem függ szigorúan az oldószernek a betáplált anyaghoz való arányától. Így az eljárás energiaszükséglete rendkívül különböző kiindulási anyagok alkalmazásakor is hasonló. Ez a fontos tulajdonság nem jellemzi azokat az eljárásokat, amelyekben extrakciós oldószerként furfurolt, N-metil-2-pirrolidont és fenolt alkalmaznak.

A találmány szerinti eljárás jellemzője még, hogy az extrakciós zóna tetején uralkodó nyomás jellemzően alacsonyabb 1135 kPa értéknél, és gyakran még 790 kPa-nál is alacsonyabb értékű. Ez igen előnyös a készülék üzemeltetésének egyszerűsége miatt, valamint a szeparációs berendezés kivitelezéséhez szükséges tökebefektetés szempontjából is. Az extrakciós zónában uralkodó aktuális nyomás magasabb vagy alacsonyabb, az adott kiindulási szénhidrogéntől, az alkalmazott kevert extrakciós oldószer-től, az oldódásgátló anyag minőségétől és koncentrációjától és az extrahálás során alkalmazott hőmérséklettől függően. A szeparációs zónában alkalmazott nyomás általában egyszerűen az a nyomás, amely ahhoz szükséges, hogy az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázis áthaladjon a szeparációs zónán, de kívánt esetben ennél nagyobb nyomás is alkalmazható. A szeparációs zóna mentén általában kis nyomásesés (nyomás gradiens) észlelhető.

Az extrakciós zóna hőmérséklete legalább 150 °C, általában 150-275 °C, előnyösen 170-250 °C, még előnyösebben 200-240 °C. Az extrakciós zóna mentén a hőmérséklet nem állandó értékű, a hőmérséklet gradiens általában 30 °C vagy nagyobb, azaz az extrakciós zónába bevezetett kevert extrakciós oldószer és az onnan távozó fázis hőmérséklete

közötti különbség általában 30 °C vagy több. A szeparációs zóna hőmérsékletét általában 50-200 °C-kal az extrakciós zóna hőmérséklete alatt tartjuk, így a szeparációs zóna hőmérséklete előnyösen 25-150 °C, még előnyösebben 25-100 °C, legelőnyösebben 25-70 °C. A szeparációs zóna hőmérsékletét részben az aromás szénhidrogénnek a kevert extrakciós oldószerben való oldódásától, a szeparációs zónában jelen lévő oldódásgátló anyag mennyiségétől és a kevert extrakciós oldószernek a szeparációs zóna hőmérsékletén adott viszkozitásától függően választjuk meg.

A találmány szerinti eljárás extrakciós zónájaként, szeparációs zónájaként alkalmazott, illetve egyéb berendezései az ilyen célra szokásosan alkalmazott berendezések.

Használhatunk például többlépcsős reciprok extrakciós oszlopot, amely több, egy függőleges tengelyre centrálisan erősített perforált lemezt tartalmaz, és a tengelyt egy motor oszcilláló mozgásban tartja; alkalmazhatunk szivattyúval működtetett, ülepítő zónát vagy szitátálcát tartalmazó oszlopot felfelé és lefelé haladó anyagáramlással. (Az ellenáramú rendszer az extrakciós oszlopokban általánosan alkalmazott.) A szeparációs zónában való elválasztási műveletet végezhetjük belső elemeket nem tartalmazó tartályban, de az elválasztás megkönnyítésére előnyösen olyan tartályt alkalmazunk, amelyben a tartállyal egybeépített elemek („coalescing elements”) vagy bordák vannak. A szeparációs zónában előnyösen porózus anyagból álló, mélységgel bíró („depth-type”) beépített elem van (rostos ágyú beépített elem). A szeparációs zónában a fázisok szétválasztását a jelen lévő oldódásgátló anyag megkönnyíti. Amint azt az előzőekben ismertettük, az oldódásgátló anyagot előnyösen az extrakciós zóna elhagyása után adjuk az oldószeres fázishoz és hűtjük, még mielőtt az a szeparációs zónába jutna.

A kívánt esetben alkalmazott hőcserélők, tartályok, oldószer-regenerálók, valamint a találmány következőkben ismertetésre kerülő különféle megvalósítási módjainál alkalmazott különféle extraktorok és ülepítőedények ugyancsak az iparban szokásosan alkalmazott tervezésű berendezések. Az alkalmazott extraktorok általában többlépcsős, ellenáramú extraktorok, de bármely más típus is használható, amint azt az előzőekben említettük.

A találmány szerinti eljárás aromás szénhidrogén összhozama általában 70-95 tömeg% vagy azt meghaladó a kiindulási anyag aromás szénhidrogén tartalmára vonatkoztatva, a nemaromás szénhidrogének hozama is ehhez hasonló.

A később bemutatásra kerülő példák szerinti eljárás végrehajtásához 5,08 cm belső átmérőjű üvegcsőből készült, 5 liter térfogatú, egymástól 5,08 cm távolságra elhelyezett lengőmozgású tányérokat tartalmazó Karr extrakciós oszlopot alkalmazunk. A be-

rendezés belsejében lévő valamennyi fém rész 316. sz. rozsdamentes acélból készül, kivéve a lengőmozgású (reciprok) tányérokat, amelyek teflonosak. Szeparációs zónaként 5 bordákkal ellátott vagy bordák nélküli vagy üveg szeparáló töltetet tartalmazó (LS-60 P típus, Sela Corporation of America), mélységgel bíró beépített elemmel ellátott tartályt alkalmazunk. Előnyösen rostos ágyú beépített elemet alkalmazunk. Az alkalmazott csővezeték általában mindenütt 316. sz. rozsdamentes acélból készült, 0,95 cm külső átmérőjű, 0,89 mm falvastagságú cső. Vízszitriplelő oszlopként 0,61 cm . 0,61 cm méretű rozsdamentes acélbevonatú fém töltettel ellátott 10,16 cm belső átmérőjű üvegdesztillációs oszlopot alkalmazunk.

A különböző fázisok olajtartalmát gázkromatográfiás eljárással határozzuk meg. Hewlett-Packard 5750 típusú, 3% OV-101-gyel nedvesített Chromosorb W töltetű, 2 mm . 1,83 m méretű oszlopot tartalmazó, lángionizációs detektorral ellátott gázkromatográfot alkalmazunk.

Az egyes fázisok víztartalmát Karl-Fischer automata titrálóval (392 típus), automata buretta (395 Fisher Model) alkalmazásával határozzuk meg.

A kiindulási anyag és a termékek viszkozitási indexét (VI) először az ASTM D2270-75 módszerrel határoztuk meg. A viszkozitási index az olajtermék tisztaságának fokmérője, minél magasabb a viszkozitási index, annál tisztább az olaj (azaz annál kisebb az aromás anyagtartalma). Miután az ASTM D2270-75 módszerrel meghatározott viszkozitási indexet a 70 °C hőmérsékleten mért refrakciós indexszel korrelációba hoztuk, a kiindulási anyag és a termékek viszkozitási indexét a 70 °C-on mért refrakciós index értékeiből határoztuk meg. A példákban a viszkozitási indexként megadott értékek a refrakciós index 70 °C-on való méréséből meghatározott értékek. A hozamokat (az összees betáplált anyag térfogatára vonatkoztatott térf.%-ban) a kiindulási anyag, a raffinátum és az extraktum termékek 70 °C-on mért refrakciós indexéből számítottuk; a példákban az így számított hozamokat adjuk meg.

A hőmérsékletet és a nyomást szokásos detektálási módszerekkel mértük.

A következőkben az ábrák magyarázatát ismertetjük.

Az 1. ábrán bemutatott folyamatábrán a vegyes szénhidrogén kiindulási anyagot a 10 betáplálási helyen vezetjük be és a 12 vezetéken a közbeiktatott 14 szivattyú segítségével a 16, 18 és 20 hőcserélőbe vezetjük, ahol a betáplált kiindulási anyagot az aromás anyagokban gazdag extraktummal és a raffinátummal való hőcsere révén előmelegítjük. Ezután a kiindulási anyagot a 22 hőcserélőbe vezetjük, ahol az 54 vezetéken érkező gőzzel - amelyet az oldódásgátló anyagként alkalmazott víznek az oldószeres fázisból való ki-

desztillálásával kapunk - melegítjük, majd a 24 extrakciós oszlopba (zónába) vezetjük. Az előnyösen 150-275 °C, még előnyösebben 200-240 °C hőmérsékletű kevert extrakciós oldószer (a továbbiakban extrakciós oldószer) a 24 extrakciós oszlop tetejének közelében az 57 vezetéken vezetjük be. Az extrakciós oldószer a 24 extrakciós oszlopon lefelé folyik, miközben a betáplált kiindulási szénhidrogén elegyből eltávolítja az aromás anyagokat, raffinátumot és aromás anyagokban gazdag oldószeres fázist képezve. A raffinátum, amely főként nemaromás anyagokat tartalmaz, a 24 extrakciós oszlopból a 26 vezetéken távozik és a 20 hőcserélőn áthaladva előmelegíti a betáplált kiindulási szénhidrogénelegyet, miközben önmaga lehűl. Ezután a raffinátum a 26 vezetéken továbbhaladva a 39 extraktorba jut, ahol vízzel hozzuk érintkezésbe, hogy eltávolítsuk a benne maradt extrakciós oldószer. így vizes fázist és raffinátum végterméket nyerünk. (Ha oldódásgátló anyagként vizet alkalmazunk, a 39 extraktorba előnyösen az extrakciós oldószerből eltávolított vizet visszük be.) Egyes kiindulási anyagok alkalmazása esetén (például az aszfaltmentes lepárlási maradék és a nehéz desztillátumok betáplálásakor) a raffinátum oldószerrel vihet magával. Ennek az oldószernek a nagyobb részét előnyösen az előbb említett lépést megelőzően távolítjuk el. Egy második vizes extrahálást végzünk a 38 extraktorban, ahol a 34 szeparációs zónából érkező aromás anyagokban gazdag extraktumból - a későbbiekben ismertetendő módon - egy kevert extrakciós oldószer tartalmazó vizes fázist és aromás végterméket nyerünk. A 38 és 39 extraktorokból származó vizes fázis főként vizet tartalmaz, és kevés extrakciós oldószer van benne jelen, amely oldószer az aromás anyagokban gazdag extraktumban és a raffinátumban volt jelen oldott vagy cseppek formájában magával ragadott állapotban. Az egyesített vizes fázisokat a 34 szeparáló tartályba (zónába) a 44 vezetéken visszavezetjük.

Megjegyezzük, hogy a „fázisokat” és „termékeket” főkomponenseik szerint nevezzük el, amely főkomponens az adott fázisban legalább 50 tömeg%, többnyire 80 tömeg% vagy azt meghaladó mennyiségben van jelen. Az aromás anyagokban gazdag oldószer, amely főként extrakciós oldószer és aromás szénhidrogéneket tartalmaz a 24 extrakciós oszlop aljából a 28 vezetéken át a 30 hőcserélőbe jut, ahol a hőcserélőbe a 48 vezetéken át érkező extrakciós oldószer lehűti. Kivánt esetben az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázist a két fázisra való szétválás megkönnyítése érdekében tovább hűtjük a 32 hűtőben. A reciklizált extrakciós oldószer és oldódásgátló anyagot - amennyiben oldódásgátló anyagként vizet alkalmazunk - a 44 vezetéken át visszük be a 34 szeparációs tartályba (zónába). így az oldószer visszake-

rül az eljárásba. Az oldódásgátló anyagot előnyösen akkor adjuk hozzá az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázishoz, mielőtt az a 34 szeparációs zónába jutna, ezzel még jobban elősegítjük a fázisok képződését. Adagolhatjuk például az oldódásgátló anyagot az 1. ábrán 46 jelölésű helyen, azaz a 44 vezetékeknek a 28 vezetékekbe való becsatlakozásánál. Kivánt esetben azonban adagolható az oldódásgátló közvetlenül a 34 szeparációs tartályba is. A 44 vezetéken érkező extrakciós oldószer, oldódásgátló anyag elegy utóbbi komponense az aromás szénhidrogéneknek az extrakciós oldószerben való oldhatóságát olyan mértékben csökkenti, amely mérték nem érhető el egyszerűen azzal, hogy az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázist lehűtjük. Az oldódásgátló anyag a 34 szeparációs zónában az ott jelen lévő aromás anyagok és oldószer tömegére számított 0,5-25,0 tömeg%, előnyösen 0,5-15,0 tömeg%, még előnyösebben 3,0-10,0 tömeg% mennyiségben van jelen. Az oldódásgátló anyagnak a szeparációs zónában való jelenléte olyan mértékben csökkenti az aromás anyagoknak az extrakciós oldószerben való oldhatóságát, hogy a 34 ülepítőtartályból a 48 vezetéken távozó anyag aromás anyagtartalma előnyösen kevesebb, mint 3 tömeg%, gyakran kevesebb, mint 2 tömeg%. A 34 szeparációs zónából az aromás anyagokban gazdag extrakciós fázis a 36 vezetéken át távozik, és a 38 vizes-extrakciós oszlopba jut, ahol vízzel - előnyösen az extrakciós oldószer, oldódásgátló anyag elegyből eltávolított vízzel - hozzuk érintkezésbe. Ezzel a vizes extrahálással eltávolítjuk az aromás anyagokban gazdag extrakciós fázisból a benne oldott, illetve a magával ragadott oldószer.

A 34 szeparációs zónából az oldószeres fázis a 48 vezetéken át és az 50 szivattyún át a 30 hőcserélőbe jut, ahol a 28 vezetéken a hőcserélőbe érkező meleg, aromás anyagokban gazdag oldószerrel felmelegszik, majd az 52 desztillációs oszlopba (zónába) jut. Ha a 30 hőcserélőből a 48 vezetéken át távozó oldószeres fázist tovább kívánjuk melegíteni, egy további - az ábrán fel nem tüntetett - hőcserélőben az 57 vezetéken haladó anyaggal tovább melegíthetjük. Ez a kiegészítő hőcserélő alkalmas, kivánt esetben, az 57 vezetéken haladó oldószer lehűtésére is. A desztillációs zóna alkalmazása a találmány szerinti eljárásban nem korlátozó jellegű, mivel bármely olyan megoldás alkalmazható, amellyel az oldódásgátló anyagnak az extrakciós oldószerben lévő koncentrációja csökkenthető. A desztillációs zóna alkalmazása akkor előnyös, ha oldódásgátló anyagként vizet alkalmazunk, minthogy az így képződő gőz előnyösen és gazdaságosan alkalmazható a találmány szerinti eljárásban és/vagy más eljárásokban (ezt az ábrán nem tüntettük fel).

Ha oldódásgátló anyagként vizet alkalmazunk, a 48 vezetéken érkező oldószeres

fázist az 52 desztillációs zónába vezetjük, ahol a vizet előnyösen nyomás alatt kidesztilláljuk, és a képződött gőzt az 54 vezetéken eltávolítjuk. Az 54 vezetéken távozó gőzt a 22 hőcserélőbe vezetjük, ahol a betáplált kiindulási szénhidrogén elegy felmelegítésére használjuk, majd a 62 hűtőben kondenzáljuk. A kondenzálással kapott vizet a 38 és 39 extraktorokban használhatjuk fel. Más megoldásként, a 22 hőcserélőből távozó gőzt előnyösen felhasználhatjuk a találmány szerinti vagy más eljárásban (az ábrán nem szerepel). A 22 hőcserélőben a gőzben lévő kis mennyiségű oldószer kondenzálhat. Ezt az oldószert a hőcserélőből (az ábrán szaggatott vonallal jelölt vezetéken át) elvezetjük és a 24 extrakciós oszlopba visszavezetve egyesítjük az 57 vezetéken az 52 desztillációs zónából érkező oldószerral (ezt az ábrán nem tüntettük fel). Az eljárásban keletkező gőz ilyen felhasználása esetén az eljárás végrehajtásához szükséges hő részben fedezhető az 52 desztillációs zónával kapcsolatban lévő 22 hőcserélőből.

Amint azt az előzőekben már említettük, a fentiekben leírt megoldás helyett alternatív eljárások is választhatók az oldódásgátló anyag eltávolítására annak természetétől függően. Az előzőekben ismertetett megoldás előnyös a találmány szerinti eljárás egészének energiaszükséglete csökkentése szempontjából. Például az előzőekben ismertetett extrakciós-szeperációs eljárás eredményeképpen a dezaromatizálás energiaszükséglete a szokásos dezaromatizálási eljárásokhoz mérten 50-80%-kal csökken a betáplált kiindulási anyag minőségétől függően.

Az oldódásgátló anyagnak, például víznek a rendszerben felhasznált teljes mennyisége könnyen meghatározható, mivel a 46 vezetéken a 34 szeperációs zónába bevezetett víz mennyisége mérhető. A tömítlenségek és működési zavarok folytán fellépő vízvesztéseket is figyelembe véve a 34 szeperációs zónában 0,5-25,0 tömeg%, előnyösen 5,0-10,0 tömeg% oldódásgátló anyag jelenlétét kell biztosítani.

A 2. ábrán a találmány szerinti eljárás egy másik megvalósítási módját mutatjuk be. Ennél az eljárásváltozatnál az eljárásnak egyes, az 1. ábra ismertetésénél említett jellemzőit nem alkalmazunk. A kiindulási szénhidrogén elegyet a 70 vezetéken át tápláljuk be egy külső - az ábrán nem szereplő - kiindulási anyag tárolóból, és a 72 hőcserélőben melegítjük fel. Ezután a felmelegített kiindulási anyagot a 74 vezetéken át a 76 extrakciós oszlopba (zónába) vezetjük. A szelektív aromás oldószert a 76 extrakciós oszlop tetejéhez közeli helyen, a 105 fűtőberendezésén át haladó 104 vezetéken vezetjük be a 76 extrakciós oszlopba. Az extrakciós oldószert a 76 oszlopon lefelé haladva eltávolítja az aromás anyagokat a betáplált szénhidrogén elegyből, így az elegy a főként nemaró-

más anyagokat tartalmazó raffinátumra és egy aromás anyagokban gazdag oldószeres fázisra válik szét. A 76 oszlop tetején, a 78 vezetéken át távozó, főként nemaromás anyagokból álló raffinátum terméket összegyűjtjük, lehűtjük, és az extrakciós oldószert dekantálással elkülönítjük belőle. A raffinátum terméket ezután vízzel mossuk (az ábrán nem szerepel). A raffinátum termék viszkozitási indexét közvetve, a 70 °C-os raffinátum refrakciós indexének mérésével - amint ezt az előzőekben ismertettük -, határozzuk meg.

Az aromás anyagokban gazdag oldószeres fázis a 80 vezetéken át hagyja el a 76 extrakciós oszlopot. Ezt a főként extrakciós oldószert és aromás szénhidrogéneket tartalmazó fázist a 82 hőcserélőben lehűtjük (a hőcserélő általában egy vagy több, sorba kapcsolt, hideg vízzel hűtött egységből áll), majd a 86 keverőbe vezetjük. A 86 keverőben a 84 vezetéken érkező aromás anyagokban gazdag oldószeres fázist és a 102 vezetéken érkező oldódásgátló anyagot - példáulinkban vizet - egymással összekeverjük, majd az elegyet a 88 vezetéken át a 90 szeperációs zónába vezetjük. A 86 keverőben mechanikus mágneses keverő van. Az eljárás ilyen megvalósítási módja mellett szeperációs zónaként alkalmazhatunk egy tartályt vagy rostos ágyú, beépített elemet tartalmazó egységet („fibrous bed coalescer”), például a Seals Corporation (Model No. LS-60P) terméket. Ezen kívül célszerű még a 88 vezetékben egy szűrő, például gyapotszűrő alkalmazása (az ábrán nem szerepel) a vezetéken érkező anyagban esetleg jelen lévő szilárd anyagok eltávolítására. A szűrő alkalmazása különösen akkor célszerű, ha szeperációs zónaként rostos ágyú, beépített elemet tartalmazó egységet használunk. Az oldódásgátló anyagot kívánt esetben adhatjuk közvetlenül a 90 szeperációs zónába is, azaz a 102 vezeték beköthető közvetlenül a 90 szeperációs zónába, de ez a megoldás nem előnyös. Amint azt az előzőekben említettük, a 82 hőcserélőn való hűtés és az oldódásgátló anyag adagolása csökkenti az aromás szénhidrogéneknek az extrakciós oldószertben való oldódását, így egy aromás anyagokban gazdag extrakciós fázis és egy főként extrakciós oldószertől és oldódásgátló anyagból álló oldószeres fázis (a továbbiakban nedves PO - pusztán oldószeres - fázis) képződik.

A 90 szeperációs zónában létrejött aromás anyagokban gazdag fázis a 90 ülepítő zónát a 92 vezetéken hagyja el.

A nedves PO fázis a 90 szeperációs zónából a 94 vezetéken át távozik és a 96 vízsztrippelő oszlopba jut, ahol a nedves PO fázisból a víz - amelyet példánkban oldódásgátló anyagnak választottunk - egy része eltávozik és a 98 kondenzátorban kondenzálva a 100 vizgyűjtő tartályba jut. Az oldódásgátló anyagként felhasználásra kerülő vizet a 102 vezetéken át vezetjük a kívánt koncent-

ráció eléréséhez szükséges mennyiségben a 90 szeparációs zónába. Az oldószer a 96 víz-sztrippelő oszlopból (az oldószert a továbbiakban száraz PO fázisként nevezzük meg) a 104 vezetéken át az előzőekben már említett 105 melegítő berendezésen áthaladva jut a 76 extrakciós zónába. A száraz PO fázis tartalmaz némi vizet is; a víztartalom elérheti vagy meghaladhatja a 10 tömeg% értéket. Általában azonban a száraz PO fázis víztartalma 10% alatti. Amint azt az előzőekben említettük, a száraz PO fázis víztartalmát előnyösen úgy állítjuk be, hogy a kevert extrakciós oldószer jó hatásosságát különböző minőségű kiindulási anyagok alkalmazása esetén is biztosítsuk. A PO fázis oldódásgátló anyag tartalmát az oldódásgátló anyagot eltávolító zóna hőmérsékletének és nyomásának szabályozásával állíthatjuk be. Ennek megfelelően a kevert extrakciós oldószer kapacitása és szelektivitása összhangba hozható az adott kezelendő kiindulási anyaggal azáltal, hogy a betáplált anyaggal a kevert extrakciós oldószert és a visszatáplált kevert extrakciós oldószerben (száraz PO frakció) lévő víz mennyiségét összhangba hozzuk. Amint azt az előzőekben említettük a száraz PO fázisban kevés olaj is lehet.

A következő példák a találmány jobb bemutatását szolgálják. A példák nem korlátozó jellegűek.

1-8. példa

Az I. táblázatban ismertetett 1-8. példák eredményein mutatjuk be a találmány szerinti 5 eljárásból és az ismertetett kevert extrakciós oldószer alkalmazásából adódó előnyöket. Az 1-8. példákat a 2. ábrán bemutatott eljárás szerint végeztük. Az 1-2. példák összehasonlító példák, amelyekben oldószerként csak 10 trietilénlikolt vagy tetraetilénlikolt alkalmazunk. Az extrakciós zónába bevezetett PO fázis hőmérséklete $235 \pm 5^\circ\text{C}$, a szeparációs zóna hőmérséklete $65 \pm 5^\circ\text{C}$.

A 3-8. példákban - az előzőekben ismertetettek szerint - tetraetilénlikol oldószer és glikol-éter segédoldószer alkalmazásával készült kevert extrakciós oldószert alkalmazunk. Amint az az I. táblázatból látható, a találmány szerinti eljárásban alacsonyabb oldószert : olaj arány és alacsonyabb víz : olaj arány alkalmazása mellett is azonos vagy jobb termékminőséget érünk el. A betáplált anyag 70°C -on 1,4820 refrakciós indexű (91 viszkozitási indexű) aszfaltmentes lepárlási 25 maradék.

A 3-8. példákból látható, hogy a kevert extrakciós oldószer alkalmazásával az oldószert : olaj arány csökkenthető, és a raffinátum viszkozitási indexe változatlan marad 30 vagy javul; a raffinátum és extraktum termékek mosásához szükséges víz mennyisége csökken, azaz a víz : kiindulási anyag arány pedig csökken.

I. táblázat

Példa	Oldószer ¹	O/B ²	H ₂ O/Betáplált anyag ³	PO ⁴ hőmérséklet	Paraffintartalmú raffinátum (% Hozam) (VI) ⁵ (RI) ⁵		
1.	TEG	13,5	1,19	232	81	99	1,4780
		14,3	0,93	235	82	98	1,4786
2.	TETRA	13,4	0,861	236	72	101	1,4754
		16,9	1,050	235	70	101	1,4755
		14,2	0,518	235	74	100	1,4763
3.	20 tömeg% ETG/TETRA	10,0	0,541	232	75	100	1,4763
		9,4	0,57	230	77	100	1,4767
		7,8	0,56	230	79	99	1,4770
4.	30 tömeg% ETG/TETRA	9,4	0,283	221	66	101	1,4753
		7,9	0,248	220	71	100	1,4768
5.	25 tömeg% MTG/TETRA	7,9	0,239	221	71	100	1,4760
		6,1	0,248	221	77	99	1,4775
6.	30 tömeg% MTG/TETRA	9,7	0,608	231	53	103	1,4730
		7,8	0,595	231	68	101	1,4755
		8,2	0,600	231	72	100	1,4759

I. táblázat

Példa	Oldószer ¹	O/B ²	H ₂ O/Betáplált anyag ³	PO ⁴ hőmérséklet	Paraffintartalmú raffinátum (% Hozam)	(VI) ⁵	(RI) ⁵
7.	44,5 tömeg% MTG/TETRA	7,9	0,203	221	54	103	1,4731
8.	11,5 tömeg% BTG/TETRA	9,7	0,861	231	70	101	1,4750
		8,1	0,686	235	73	100	1,4758
		8,3	0,736	235	75	100	1,4764

¹ TEG = trietilenglikol; TETRA = tetraetilenglikol; MTG = metoxiglikol; ETG = etoxiglikol; BTG = butoxitriglikol;

² O/B = oldószer : betáplált olaj térfogatarány

³ A víz : betáplált anyag térfogatarány annak a vízmennyiségnek az extrakciós zónába betáplált kiindulási anyaghoz való arányát jelöli, amelyet a lehűtött oldószerhez adunk, mielőtt az a szeparációs zónába jutna. Ez a víz használható a raffinátum és/vagy extraktum mosására, hogy az oldószer jobban eltávolítsuk belőle.

⁴ PO a főként extrakciós oldószerből és oldódásgátló anyagból álló oldószeres fázis hőmérséklete (°C)

⁵ VI = viszkozitási index, RI = refrakciós index (70 °C-on)

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás aromás szénhidrogének előállítására szénhidrogénelegy kiindulási anyagokból, az eljárás során

i) a kiindulási anyagot legalább 150 °C hőmérsékletű extrakciós zónában kevert extrakciós oldószerrel hozzuk érintkezésbe,

ii) a kapott nemaromás szénhidrogéneket tartalmazó raffinátum fázis és az aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldószeres fázis közül az utóbbit lehűtjük,

iii) a lehűtött oldószeres fázist és egy, az aromás oldószernek a kevert extrakciós oldószerben való oldódását gátló anyagot a szeparációs zónába vezetjük, ahol a bevezetett anyagot az aromás szénhidrogéneket tartalmazó extraktum fázisra és a kevert extrakciós oldószer és az oldódásgátló anyagot tartalmazó oldószeres fázisra választjuk szét, majd

iv) a iii) lépés extraktum fázisát és az i) lépés raffinátum fázisát, kinyerjük, és kívánt esetben az oldódásgátló anyagot és a kevert extrakciós oldószer visszacirkuláltatjuk a művelet sor megfelelő korábbi lépésében, *azzal jellemezve*, hogy kevert extrakciós oldószerként trietilenglikolt vagy tetraetilenglikolt vagy ezek elegyét és emellett a kevert extrakciós oldószer össztömegére számított 10-50 tömeg% (1-4 szénatomos alkoxi)-triglikolt vagy ilyen triglikolok elegyét alkalmazunk és oldódásgátló anyagként vizet használunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tetraetilenglikol és metoxi-triglikol oldószerkeletet alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az iii) lépésben 0,5-25,0 tömeg% oldódásgátló anyagot alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szeparációs zóna hőmérsékletét 150-275 °C értéken tartjuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szeparációs zóna hőmérsékletét 25-150 °C értéken tartjuk.

30 6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az i) lépésben az extrakciós zónába 1 térfogat betáplált kiindulási anyagra számított 4-12 térfogat oldószerrel viszünk be.

35 7. Az 1. igénypont szerinti eljárás ke-nőolaj frakciót tartalmazó szénhidrogén elegyek eltávolítására, az eljárás során

i) az extrakciós zóna hőmérsékletét 150-275 °C értéken tartjuk,

ii) a kapott raffinátum fázis és oldószeres fázis közül az utóbbit lehűtjük,

40 iii) a szeparációs zóna hőmérsékletét 10 °C és 70 °C közötti értéken tartjuk, a zónába a lehűtött oldószeres fázist és 0,5-25,0 tömeg% oldódásgátló anyagot viszünk be, így az aromás anyagokat tartalmazó extraktum fázist és kevert extrakciós oldószer és oldódásgátló anyagot tartalmazó oldószerben gazdag fázist nyerünk,

45 iv) a szeparációs zónából kinyert kevert extrakciós oldószer és oldódásgátló anyagot tartalmazó fázisból az oldódásgátló anyagot eltávolítjuk;

50 v) a iv) lépés szerint visszanyert kevert extrakciós oldószer az i) lépésbe visszavezetjük;

vi) az i) lépésből származó raffinátumot és iii) lépésből származó extraktumot vízzel két külön vizes fázissá alakítjuk,

60 vii) a vi) lépés két vizes fázisnak legalább egy részét visszavezetjük a iii) lépésbe és

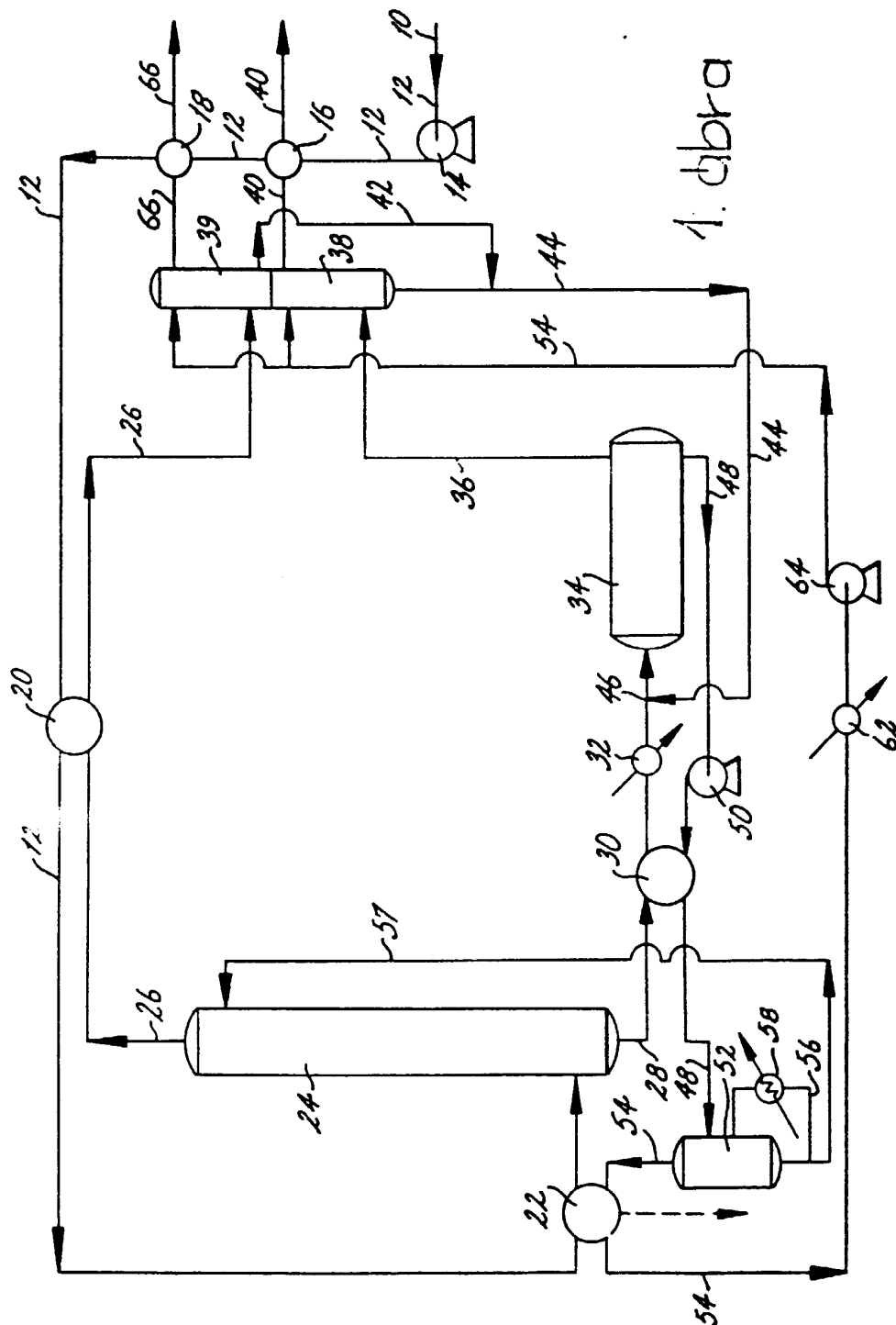
- ix) kinyerjük a vi) lépésben kapott extraktumot és raffinátumot, *azzal jellemezve*, hogy kevert extrakciós oldószerként trietilénglikolt vagy tetraetilénglikolt vagy ezek elegyét és emellett a kevert extrakciós oldószer összetömegére számított 10-50 tömeg% (1-4 szénatomos alkoxi)-triglikolt vagy ilyen triglikolok elegyét alkalmazzuk és oldódásgátló anyagként vizet használunk.

5

10

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest -
A kiadásért felel: dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
R 4968 - KJK

91.3521.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató



2. ábra

