



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.I.1965 (P 107 050)

Pierwszeństwo: 21.I.1964 Francja

Opublikowano: 20.I.1967

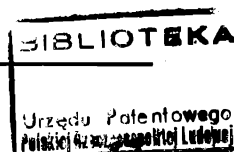
Kl. 23 b, 2/01

MKP C 10 g 21/12

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Jacques Leutier, inż. Claude Raimbault, inż. Bernard Choffe, inż. Jean Durandet

Właściciel patentu: Institut Français du Pétrole des Carburants et Lubrifiants, Rueil-Malmaison (Francja)



Sposób ekstrahowania węglowodorów aromatycznych

1

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu ekstrahowania węglowodorów aromatycznych z zawierających je mieszanin węglowodorów, przy zastosowaniu sulfotlenków dwualkilu, w szczególności sulfotlenku dwumetylu z dodatkiem wody. Ekstrakcję sposobem według wynalazku korzystnie jest stosować w przypadku, gdy mieszanina węglowodorów zawiera znaczne ilości dwuolefin.

Znane jest stosowanie sulfotlenku dwumetylu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji węglowodorów aromatycznych. Jednakże z uwagi na nietrwałość tego związku w podwyższonej temperaturze proces ekstrakcji musi być prowadzony w temperaturze dość niskiej i nie można tu zastosować rozwiązań technologicznych, używanych w przypadku innych rozpuszczalników.

Ponadto, dotychczas uważano za niemożliwe ekstrahowanie węglowodorów aromatycznych w obecności sprzężonych dwuolefin, ze względu na to, że te ostatnie uważane są za nietrwałe, a ich obecność prowadzi zazwyczaj do tworzenia się gum i żywic, co uniemożliwia przeprowadzenie ekstrakcji metodą ciągłą. Starano się temu zaradzić, przez uwodornienie sprzężonych dwuolefin. W tym celu całą mieszaninę przed ekstrakcją poddawano działaniu wodoru, co było jednak operacją kosztowną (6ème Congrès Mondial du Pétrole, Section III, publikacja 11, strona 14).

Sposób według wynalazku pozwala na prowadzenie ekstrakcji węglowodorów aromatycznych w

2

obecności sprzężonych dwuolefin, bez powstawania niepożądanych gum i żywic.

Sposób według wynalazku daje ponadto następujące korzyści. Zapewnia doskonałą selektywność ekstrakcji węglowodorów aromatycznych, pozwala na uniknięcie destylacji sulfotlenku dwualkilu oraz zawartej w nim wody. Tylko niewielka część sulfotlenku dwualkilu nie przekraczająca 5% wagowych, na przykład rzędu 1 do 2%, wchodzi do urządzenia destylacyjnego, jednakże stanowi ona pozostałość destylacyjną. Stanowi to istotną korzyść, ponieważ z jednej strony zmniejsza zużycie energii cieplnej, z drugiej zaś strony procent rozkładu sulfotlenku dwualkilu jest bardzo niewielki i można nie brać go pod uwagę, bowiem całą prawie operację przeprowadza się w temperaturze otoczenia. Dalszą korzyścią jest to, że sposób ten pozwala na otrzymanie węglowodorów aromatycznych nie zanieczyszczonych produktami ewentualnego rozkładu sulfotlenku dwualkilu, ponieważ te ostatnie są usuwane w czasie procesu, oraz daje się stosować do obróbki mieszanin ciekłych węglowodorów, zawierających węglowodory aromatyczne, niezależnie od ich temperatury wrzenia, a nawet wówczas, gdy ta ostatnia pokrywa się z temperaturą wrzenia sulfotlenku dwualkilu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę węglowodorów, zawierającą węglowodory aromatyczne oraz inne węglowodory, takie

jak węglowodory nasycone, monoolefiny i /lub wieloolefiny typu węglowodorów łańcuchowych i/ lub cyklicznych, doprowadza się do zetknięcia w przeciwnym kierunku z sulfotlenkiem dwualkiliu, najkorzystniej z dodatkiem wody, uzyskując wstępny ekstrakt i wstępny rafinat. Wstępny rafinat przemyna się wodą, w celu wyekstrahowania z niego rozpuszczalnika. Wstępny ekstrakt zawierający zasadniczo węglowodory aromatyczne i sulfotlenek dwualkiliu doprowadza się do zetknięcia w przeciwnym kierunku z rozpuszczalnikiem pomocniczym, który rozpuszcza węglowodory aromatyczne, a tylko nieznacznie sulfotlenek dwualkiliu. W ten sposób otrzymuje się drugi ekstrakt zawierający zasadniczo węglowodory aromatyczne i rozpuszczalnik pomocniczy i drugi rafinat zawierający zasadniczo sulfotlenek dwualkiliu i wodę oraz niewielkie ilości węglowodorów aromatycznych.

Dla ułatwienia pierwszej ekstrakcji można wprowadzić do jej strefy zwrot na przykład część otrzymanych węglowodorów aromatycznych, wodę, lub węglowodory nasycone dające się łatwo oddzielić przez destylację od węglowodorów aromatycznych.

Drugi rafinat zawraca się do pierwszej ekstrakcji jako rozpuszczalnik.

Drugi ekstrakt jest rozfrakcjonowany, na przykład przez destylację, rozpuszczalnik pomocniczy zostaje odzyskany i zawrócony do obiegu. Otrzymane po destylacji węglowodory aromatyczne mogą ewentualnie zawierać ślady poliolefin pozostałych w warunkach procesu z olefin i /lub dwuolefin poddaje się działaniu na przykład adsorbenta takiego jak ziemia aktywne, działaniu kwasu siarkowego lub traktuje je w każdy inny sposób pozwalający na usunięcie śladów wieloolefin i dwuolefin. Obróbkę ziemiami aktywnymi przeprowadza się najkorzystniej, gdy węglowodory znajdują się w stanie gazowym o temperaturze 150 do 350°C.

Rozpuszczalnik pomocniczy powinien się łatwo oddzielić przez destylację od węglowodorów aromatycznych oczyszczanej mieszaniny. Najkorzystniej stanowi go węglowódor nasycony lub mieszanina węglowodorów nasyconych.

Obydwie ekstrakcje najkorzystniej jest prowadzić w temperaturze od 20 do 150°C. W przypadku obecności w mieszaninie olefin ekstrakcję należy prowadzić w temperaturze niższej niż 70°C, najkorzystniej w granicach temperatur od 20 do 60°C.

Jako sulfotlenek dwualkiliu najkorzystniej jest stosować sulfotlenek dwumetylu, zawierający do 20% wagowych wody, najkorzystniej od 1 do 20%.

Zgodnie z najkorzystniejszą formą realizacji wynalazku proces ekstrakcji węglowodorów aromatycznych polega na wprowadzeniu ciekłej mieszaniny węglowodorów o znacznej zawartości węglowodorów aromatycznych do pierwszej strefy ekstrakcji przeciwnokierunkowej, w punkcie środkowym tej strefy; na wprowadzeniu rozpuszczalnika ekstrakcyjnego będącego sulfotlenkiem dwualkilowym z dodatkiem od 0 do 20% wagowych wody do jednego z końców omawia-

nej strefy, w celu zetknięcia z omawianą ciekłą mieszaniną węglowodorów; na doprowadzeniu zwrotu do drugiego z końców omawianej strefy w ten sposób, aby powstał pierwszy ekstrakt wzbogacony w węglowodory aromatyczne i pierwszy rafinat zubożony o węglowodory aromatyczne; na doprowadzeniu do zetknięcia w przeciwnym kierunku, w drugiej strefie ekstrakcyjnej pierwszego ekstraktu z rozpuszczalnikiem pomocniczym tak, aby utworzyć drugi ekstrakt i drugi rafinat; na rozdzieleniu przez destylację drugiego ekstraktu, a mianowicie rozpuszczalnika pomocniczego od węglowodorów aromatycznych, tak aby uzyskać stężony roztwór węglowodorów aromatycznych i rozpuszczalnik pomocniczy; na zawróceniu odzyskanego rozpuszczalnika pomocniczego do drugiej strefy ekstrakcyjnej i na zawróceniu drugiego rafinatu do pierwszej strefy ekstrakcyjnej, jako rozpuszczalnika ekstrahującego.

Zgodnie z dodatkowym usprawnieniem, wynalazek przewiduje przemycanie wodą drugiej fazy ekstraktu i pierwszej fazy rafinatu i częściowe lub całkowite oddestylowanie wody zawartej w popłuczynach otrzymanych z przemycania drugiej fazy ekstraktu i popłuczynach otrzymanych z przemycania pierwszej fazy rafinatu, tak aby uzyskać fazę bogatą w sulfotlenek dwualkiliu, a także zawrócenie omawianej fazy bogatej w sulfotlenek dwualkiliu do pierwszej strefy ekstrakcji jako rozpuszczalnika ekstrahującego.

Zgodnie z dalszym usprawnieniem wynalazku zwrot stanowi zawrócona frakcja stężonego roztworu węglowodorów aromatycznych, najkorzystniej w ilości 20 do 80% wagowych rzeczoności stężonego roztworu.

Wynalazek niniejszy będzie dalej opisany tytułem przykładu w oparciu o załączony rysunek i będzie dotyczył szczególnie stosowania sulfotlenku dwumetylu, przy czym fig. 1 przedstawia przypadek, w którym zastosowany rozpuszczalnik pomocniczy ma temperaturę wrzenia wyższą niż ekstrahowane węglowodory aromatyczne, a fig. 2 — przypadek, w którym zastosowany rozpuszczalnik pomocniczy ma temperaturę wrzenia niższą niż ekstrahowane węglowodory aromatyczne.

Na fig. 1 mieszanina węglowodorów doprowadzona jest przewodem 1 do strefy ekstrakcji przeciwnokierunkowej 2 w punkcie środkowym tej ostatniej. Przez przewód 3 doprowadzony jest sulfotlenek dwumetylu z dodatkiem 5 do 20% wagowych wody, najkorzystniej 7 do 12% wagowych. Przez przewód 15 doprowadza się zwrot, który w niniejszym przykładzie stanowi frakcja węglowodorów aromatycznych o końcowym stężeniu.

Przez przewód 4 wychodzi pierwszy rafinat, zaś przez przewód 5 pierwszy ekstrakt. Ten ostatni składa się zasadniczo z sulfotlenku dwumetylu, wody i węglowodorów aromatycznych. Pierwszy ekstrakt przesyła się do drugiej strefy ekstrakcji przeciwnokierunkowej 6, gdzie ekstrahowany jest rozpuszczalnikiem pomocniczym doprowadzonym przewodem 7. Rozpuszczalnik ten zdolny jest do rozpuszczenia znacznych ilości węglowodorów aromatycznych mieszaniny, a niezdolny jest do rozpuszczenia większej ilości sulfotlenku dwumetylu

(to jest niezdolny do rozpuszczenia więcej niż 5%, a najlepiej nie więcej niż 1% wagowy sulfotlenku dwumetylu) i ma temperaturę wrzenia różną od temperatury wrzenia węglowodorów aromatycznych, tak aby możliwe było oddzielenie tych ostatnich przez destylację.

Najkorzystniej stosować jako rozpuszczalnik pomocniczy węglowodory nasycone czyste lub ich mieszaninę. Można na przykład w przypadku oczyszczania mieszanin o temperaturze wrzenia niższej niż około 175°C stosować węglowodory nasycone o temperaturze wrzenia w granicach 250 do 350°C.

W strefie 6 oddziela się drugi rafinat, składający się zasadniczo z sulfotlenku dwumetylu i wody i przesyła się go przewodem 3 do strefy ekstrakcji 2 oraz drugi ekstrakt zawierający rozpuszczalnik pomocniczy i węglowodory aromatyczne, jak również ślady sulfotlenku dwumetylu, który to ekstrakt przesyła się przewodem 8 do strefy 9, gdzie przemywa się go wodą, doprowadzoną przewodem 10. Woda ta, zabierająca ze sobą ślady sulfotlenku dwumetylu jest usuwana przez przewód 11, podczas gdy przemyty ekstrakt przechodzi przewodem 12 do strefy destylacji 13, która może być kolumną lub zwykłą wyparką.

Frakcję bogatą w węglowodory aromatyczne zbiera się u szczytu strefy i odprowadza przewodem 14. Część tej frakcji rzędu 20 do 80%, najkorzystniej 40 do 60% wagowych, odsyła się przewodem 15 do strefy kolumny 2, jako zwrot. Na spodzie kolumny 13 zbiera się rozpuszczalnik pomocniczy, który odsyła się przewodem 7 do strefy kolumny 6, przy czym jest dopuszczalne, aby rozpuszczalnik ten zawierał ślady węglowodorów aromatycznych.

Pierwszy rafinat przechodzi przewodem 4 do elementu 16, w którym jest on przemywany wodą doprowadzoną przewodem 17. Rafinat końcowy odprowadza się przez przewód 18. Popłuczyny, zabierające ślady sulfotlenku dwumetylu zawarte w pierwszym rafinacie, usuwane są przewodem 19 i wraz z popłuczynami doprowadzonymi przewodem 11 poddane destylacji w urządzeniu 20 najkorzystniej pod zmniejszonym ciśnieniem, na przykład 30 do 200 mm Hg. Woda, którą odprowadza się ze szczytu przewodem 21, unosi ze sobą substancje lotne, produkty ewentualnego rozkładu sulfotlenku dwumetylu. Na dnie wieży pozostaje sulfotlenek dwumetylu, który odsyła się przewodem 22 do pierwszej strefy ekstrakcji.

Zgodnie z odmianą wynalazku, można usunąć kolumnę 9, a przemywanie wodą węglowodorów aromatycznych przeprowadzić na szczycie kolumny 13.

W przypadku stosowania rozpuszczalnika pomocniczego o temperaturze wrzenia niższej niż temperatura wrzenia węglowodorów aromatycznych, można wykorzystać urządzenie przedstawione na fig. 2. Rozpuszczalnikiem takim może być jeden z węglowodorów nasyconych, na przykład butan i pentan.

Urządzenie według fig. 2 jest zasadniczo takie same, jak uwidoczniło na fig. 1 z tym, że przewody 7, 14 i 15 są usunięte. U szczytu elementu

13 zbiera się rozpuszczalnik pomocniczy, który przesyła się przewodem 23 do drugiej strefy ekstrakcyjnej. U dołu odbiera się przewodem 24 frakcję bogatą w węglowodory aromatyczne, z której część rzędu 20 do 80%, najkorzystniej 40 do 60% wagowych, odsyła się przewodem 25 do strefy 2 jako czynnik sprzyjający spływaniu skrop-
lin.

Zgodnie z odmianą wynalazku, nie pokazaną na rysunku, metoda polega na poddaniu całości lub części sulfotlenku dwumetylu destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (najkorzystniej 50 do 200 mm Hg) w sposób ciągły lub periodyczny. Tylko sulfotlenek dwumetylu odebrany u szczytu kolumny przekazywany jest do przewodu 3. Wyso-
kowrzące zanieczyszczenia, stanowiące pozostałość po destylacji zostają odrzucane. Odmiana ta wymaga oddestylowania tylko niewielkiej części sulfotlenku dwumetylu stosowanego w procesie, ponieważ prawie całość tego rozpuszczalnika zwracana jest bez destylacji przewodem 3.

Podany wyżej opis obrazuje zasadę wynalazku, należy jednak podkreślić, że podane schematy mogą być ulepszone lub uzupełnione zgodnie z wymaganiami. Tak więc, na przykład, przewody zaopatrujące układ w sulfotlenek dwumetylu, rozpuszczalnik pomocniczy i wodę dla uproszczenia nie są przedstawione na rysunkach.

Sposób według wynalazku można stosować we wszystkich przypadkach oddzielania węglowodorów aromatycznych, również w obecności dwu-
olefin, na przykład do ekstrahowania benzenu, toluenu, ksylenów i ich wyższych homologów i/lub do ekstrahowania węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych jak na przykład dwu-
fenyl, naftalen lub antracen, zawartych w ciek-
łych mieszaninach węglowodorów, pochodzących z ropy naftowej lub z destylacji węgla kamiennego lub innych produktów węglowych dających się destylować. Sposób według wynalazku nada-
je się zwłaszcza do oczyszczania olejów otrzy-
manych z krakingu parowego.

Przy realizacji niniejszego wynalazku można stosować wszystkie klasyczne urządzenia ekstrakcyjne przeciwprądowe, przewidziane dla układu ciecz—ciecz, na przykład baterie mieszalników—
osadników, kolumny z wypełnieniem, z przegrodami lub z płytami perforowanymi, kolumny o ruchu pulsującym lub zaopatrzone w wirujące
tarcze, ekstraktory odśrodkowe i podobne.

Poniżej podane przykłady ilustrują wynalazek nie wyczerpując jego zastosowań.

Przykład I. Tytułem przykładu odnoszącego się do schematu przedstawionego na fig. 1 wyprowadza się, co godzinę, przewodem 1 mieszaninę 50 części wagowych toluenu i 50 części wagowych heptanu, zaś przewodem 3 mieszaninę 640 części wagowych sulfotlenku dwumetylu i 60 części wagowych wody.

Zwrot węglowodorów aromatycznych, wprowadzany przewodem 15 wynosi około 50 części wagowych/godzinę toluenu.

Temperatura pierwszego stopnia ekstrakcji wynosi 35°C.

Do drugiego stopnia ekstrakcji wprowadzono rozpuszczalnik pomocniczy (frakcja parafin o temperaturze wrzenia 220 do 300°C) w ilości około 1200 części wagowych/godzinę. Temperatura tej ekstrakcji wynosiła 35°C.

Po ustaleniu się równowagi uzyskuje się toluen o wysokiej czystości, a mianowicie o czystości 99,5%, w ilości około 49,5 części wagowych/godzinę, przy czym około 0,5 części wagowych toluenu/godzinę pozostaje rozpuszczonych w rafinacie.

Przykład II. 100 części wagowych/godzinę frakcji rafinowanej zawierającej 0,9% wagowych monoolefin o temperaturze wrzenia oznaczonej według ASTM (norma D86) 60—134°C ekstrahuje się 420 częściami/godzinę wodnego sulfotlenku

dwumetylu i otrzymany ekstrakt powtórnie ekstrahuje się heksadekanem (3,66 kg heksadekanu na 1 kg ekstraktu węglowodorów aromatycznych). Powstającą fazę górną (utworzoną zasadniczo z heksadekanu i węglowodorów aromatycznych) przemywa się wodą i oddestylowuje się węglowodory aromatyczne, zaś heksadekan zawierający jeszcze ślady tych węglowodorów zwraca się do obiegu.

Faza dolna powstała przy drugiej ekstrakcji (zasadniczo składająca się z sulfotlenku dwumetylu i wody) jest przekazywana do ekstrakcji.

Bilans węglowodorów, po 150 godzinach pracy, podaje tablica I (dane podane w częściach wagowych).

Tablica I

	Ekstrakcja I					Ekstrakcja II		Produkcja		
	Wprowadzono			Otrzymano		Wpływ				
	Mieszanina	Zwrot	Rozpuszczalnik	Faza górna	Faza dolna	Faza dolna	Faza górna	Parafiny	Węglowodory aromatyczne	Wydajność
Benzen	9,5	25,3	0	0	34,8	0	34,8	0	9,5	99,9 %
Toluen	27,1	36,0	0,9	0,8	63,2	0,9	62,3	0,8	26,3	97,0 %
Węglowodory aromatyczne C ₈ ⁺	2,8	1,2	0,8	0,7	4,1	0,8	3,3	0,7	2,1	75,0 %
Razem aromatycznych	39,4	62,5	1,7	1,5	102,1	1,7	100,4	1,5	37,9	96,2 %
Parafiny	60,6	0,7	0,9	60,2	2,0	0,9	1,1	60,2	—	—
Razem	100	63,2	2,6	61,7	104,1	2,6	101,5	61,7	37,9	—

Przykład III. Proces według przykładu II zastosowano do ekstrakcji mieszaniny zawierającej ślady monoolefin.

Uzyskane wyniki podaje tablica II.

Tablica II

	Ekstrakcja I					Ekstrakcja II		Produkcja		
	Wprowadzono			Otrzymano		Wpływ				
	Mieszanina	Zwrot	Rozpuszczalnik	Faza dolna	Faza górna	Faza dolna	Faza górna	Parafiny	Węglowodory aromatyczne	Wydajność
Benzen	0,6	0	0	0,6	0	0	0,6	0	0,6	99,9 %
Toluen	3,1	—	0	3,1	0	0	3,1	0	3,1	99,9 %
Ksyleny	35,6	—	0,2	35,5	0,3	0,2	35,3	0,3	35,3	99,0 %
Inne aromatyczne	24,6	0,1	0,4	22,9	2,2	0,4	22,5	2,2	22,4	91,0 %
Razem aromatyczne	63,9	0,1	0,6	62,1	2,5	0,6	61,5	2,5	61,4	96,1 %
Parafiny i olefiny	36,1	0,2	0,3	2,1	34,5	0,3	1,8	34,5	1,6	—
Razem	100	0,3	0,9	64,2	37,0	0,9	63,3	37,0	—	—

W przykładzie tym stosunek ciężaru rozpuszczalnika do ciężaru mieszaniny wynosi 3,8, zaś stosunek zwrotu parafin 0,12, a stosunek reekstrakcji heksadekanem 2,7.

Przykład IV. Ekstrahowano frakcję o temperaturze wrzenia według ASTM: 80—200°C, zawierającą:

węglowodorów nasyconych 14,5 % wagowych
monoolefin 10 % wagowych
duwoolefin 2 % wagowych

benzen 18,5 % wagowych
toluenu 18,15% wagowych
ksylenów i innych cięższych węglowodorów aromatycznych 36,5 % wagowych

Frakcję tę ekstrahowano w 20°C sulfotlenkiem dwumetylu zawierającym 5% wagowych wody.

Stosunek rozpuszczalnika (masa rozpuszczalnika : masa frakcji) wynosi 7.

Wprowadzono zwrot węglowodorów aromatycznych w stosunku 0,8 części wagowych na 1 część frakcji, dodając 0,3 części wagowych pentanu na 1 część frakcji.

Pierwszy ekstrakt powtórnie ekstrahowano w przeciwprądzie heksadekanem (0,6 części wagowych na 1 część ekstraktu) w tej samej temperaturze.

Pierwszy rafinat i drugi ekstrakt przepłukiwa-
no wodą.

W pierwszym rafinacie uzyskano praktycznie całkowitą ilość węglowodorów nasyconych, 99% monoolefin i 95% dwuolefin.

Przez destylację drugiego ekstraktu uzyskuje się benzen i toluen o czystości 99% z wydajnością ekstrakcji 99%.

Benzen zawiera ślady cykloheksanu i cykloheksadienu. Przez przepuszczenie par w temperaturze 300°C przez attapulgit z szybkością 0,5 objętości (cieczy) na 1 objętość attapulgitu na 1 godzinę, a następnie przez destylację uzyskuje się benzen o punkcie krystalizacji równym 5,4°C (czystość około 99,8%).

Przykład V. Powtarzano proces według przykładu IV zastępując traktowanie attapulgitem traktowaniem kwasem siarkowym 66° Bé.

Uzyskuje się benzen o punkcie krystalizacji $5,3^{\circ}\text{C}$, co wskazuje na to, że działanie ziemi aktywnej jest bardziej efektywne niż działanie kwasu siarkowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrahowania węglowodorów aromatycznych, z ciekłych mieszanin tych węglo-

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w obecności poliolefin, w mieszaninie węglowodorów stosuje się temperatury ekstrakcji i powtórnej ekstrakcji nie przekraczające 70°C, najkorzystniej w granicach 20 do 60°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako sulfotlenek dwualkilu stosuje się sulfotlenek dwumetylu z dodatkiem od 0 do 20% wagowych wody.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że poliolefiny znajdujące się w mieszaninie z węglowodorami aromatycznymi, otrzymanej po destylacji drugiego ekstraktu adsorbującej się działając na mieszaninę ziemia aktywna.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poliolefiny znajdujące się w mieszaninie z węglowodorami aromatycznymi oddziela się działając na mieszaninę kwasem siarkowym.

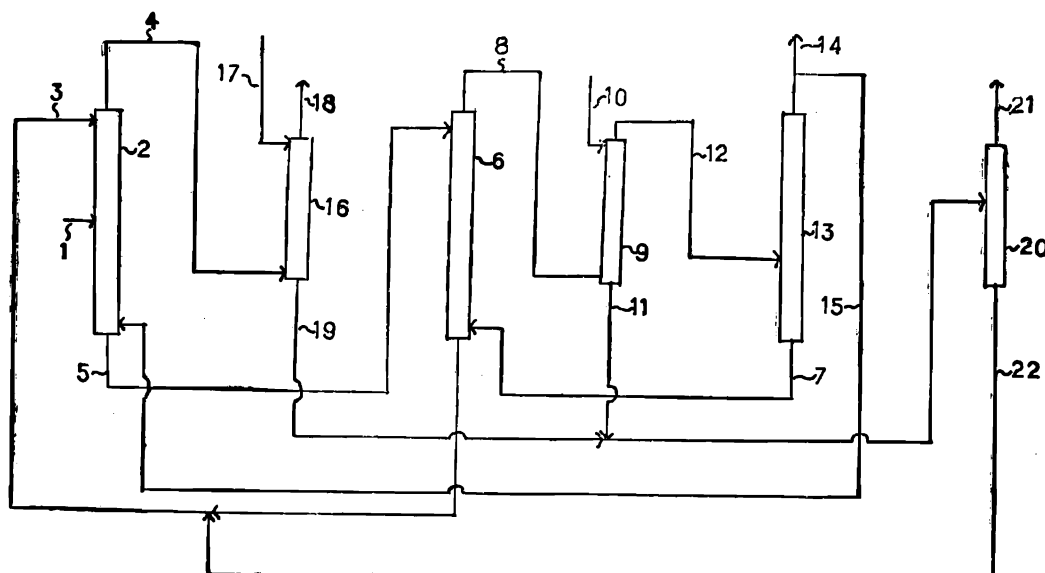


FIG. 1

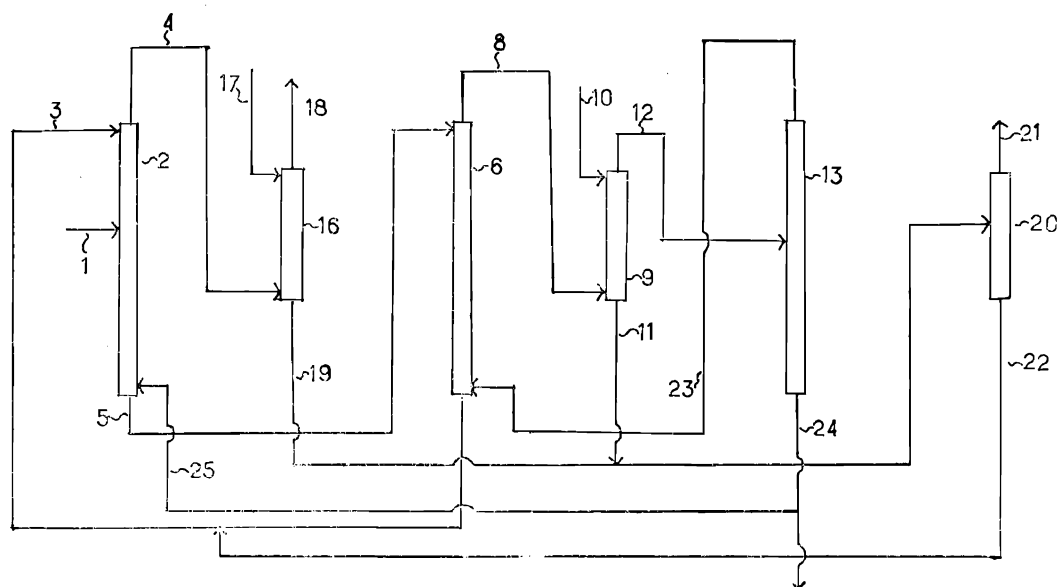


FIG. 2

