

## Extracția hidrocarburilor aromatice din amestecuri de hidrocarburi utilizând ca solvent dipropilenglicolul

**Doctorand**  
**Ing. Marilena Nicolae**

**Coordonator**  
**Prof. dr. ing. Florin Oprea**

Glicolii sunt frecvent utilizați ca solvenți pentru extracția hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere (benzina de cracare, benzina de reformare, etc.). Primul și totodată cel mai cunoscut procedeu de extracție a hidrocarburilor aromatice din benzine cu glicol este procedeul UDEX care utilizează ca solvent de extracție dietilenglicolul (DEG). Alți glicoli precum propilenglicolii reprezintă potențiali solvenți pentru extracția hidrocarburilor aromatice, întrucât este cunoscut faptul că puterea de solvire a glicolilor crește cu creșterea masei lor molare și a grupărilor eterice din moleculă. Primele studii cu privire la utilizarea monopropilenglicolului ca solvent pentru extracția aromaticelor s-au realizat în cadrul universității Petrol-Gaze din Ploiești. Ideea utilizării dipropilenglicolului (DPG) ca solvent pentru extracția aromaticelor a pornit de la similitudinea dintre dipropilenglicol și dietilenglicol. Scopul prezentei lucrări este de a cerceta posibilitatea de a utiliza DPG-ul ca solvent pentru extracția hidrocarburilor aromatice ușoare din benzine. În acest scop s-au efectuat determinări experimentale ale echilibrului de faze pentru amestecurile binare formate din componentii implicați în procesul de extracție (dipropilenglicol și hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice cu 6 până la 8 atomi de carbon în moleculă), amestecuri pentru care nu există date în literatură. Calitățile solventului (puterea de solvire și selectivitatea) precum și operația de extracție cu dipropilenglicol s-au studiat utilizând programe de simulare (PRO/II) și datele de echilibru determinate anterior.

Datele necesare pentru proiectarea procesului de extracție cu solventul nou-DPG, s-au obținut pe cale experimentală. Echilibrul lichid-lichid s-a determinat la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 25 și 90°C prin metoda punctului de tulburare pentru amestecuri binare formate din dipropilenglicol cu hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice cu 6 până la 8 atomi de carbon. S-a constatat astfel că n-hexanul, ciclohexanul, n-heptanul, izooctanul și n-octanul sunt parțial miscibile cu dipropilenglicolul, în timp ce hidrocarburile aromatice sunt total solubile în dipropilenglicol. Datele de tip  $T - x_1' - x_1''$  obținute în cazul amestecurilor parțial miscibile s-au prelucrat prin regresie în vederea obținerii parametrilor binari de interacțiune ai modelelor NRTL și UNIQUAC, specifici amestecurilor studiate. Astfel s-a determinat că modelul termodinamic NRTL cu 8 parametri binari de interacțiune conduce la cele mai mici deviații ale valorilor concentrațiilor componentului mai volatil (hidrocarbura) în cele două faze lichide de la valorile obținute experimental. În cazul amestecurilor binare formate din DPG și hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, etilbenzen, o-xilen, m-xilen, p-xilen) s-a determinat echilibrul lichid-vapori prin măsurarea presiunii de vapori în domeniul 0-100 kPa cu ajutorul unui aparat static. S-au obținut date de echilibru de tip  $P-T-x$  care s-au prelucrat prin regresie în vederea obținerii parametrilor binari de interacțiune ai modelelor termodinamice NRTL și UNIQUAC, specifici amestecurilor binare formate din DPG și hidrocarburile aromatice studiate. În cazul datelor de echilibru lichid-vapori, cele mai mici deviații ale valorilor calculate ale presiunii, temperaturii și compoziției în faza lichid de la aceleași mărimi măsurate experimental s-au obținut în cazul regresiei cu modelul NRTL cu 5 parametri. Noile modele termodinamice complete – NRTL8 și NRTL5 s-au utilizat la calculul proprietăților de solvire ale dipropilenglicolului și la calculul operației de extracție în coloane de extracție. Valorile calculate ale puterii de solvire și selectivității DPG-ului s-au comparat cu valorile acelorași proprietăți ale DEG-ului, constatându-se că DPG-ul are proprietăți de solvire superioare celor ale DEG-ului. Puterea de solvire și selectivitatea dipropilenglicolului au fost calculate și în prezența apei și s-a constatat că apa nu are o influență bună asupra proprietăților de solvire ale DPG-ului, întrucât din calculele efectuate s-a observat că selectivitatea dipropilenglicolului scade cu creșterea conținutului de apă în solvent.

Pentru a stabili parametrii de operare în coloana de extracție lichid-lichid a hidrocarburilor aromatice cu DPG, s-au simulat în PRO/II ai multe variante de funcționare a coloanei de extracție în

diferite condiții de operare (rații de solvent de la 1:1 până la 4:1 masă) după cum urmează: (1) coloană de extracție simplă fără reflux cu 3 până la 12 talere teoretice, folosind ca solvenți DEG și DPG, pe rând; (2) coloană de extracție cu DEG operată în condiții asemănătoare cu cele din industrie cu scopul de a obține performanțe apropiate de cele ale coloanei industriale și de a determina eficacitatea coloanei și numărul de talere teoretice necesare; s-au determinat astfel 6 talere teoretice; (3) coloană de extracție cu DPG operată cu reflux de extract (de la 0.1 la 0.7 fracții volum față de extractul liber de solvent); (4) coloană de extracție cu DPG operată cu reflux de rafinat (de la 0.5 la 0.9 fracții volum față de rafinatul liber de solvent).

Analiza rezultatelor calculelor efectuate arată că: (1) în aceleași condiții de operare la extracția cu DPG se recuperează mai multe aromatice decât în cazul extracției cu DEG; (2) în cazul în care coloana de extracție cu DPG este operată cu reflux de extract de aceeași compoziție cu a extractului liber de solvent, pentru rații mici de solvent în coloană se formează o singură fază lichidă, omogenă, făcând operația de extracție imposibil de realizat; cu creșterea rației de solvent coloana de vine operabilă dar performanțele realizate în acest caz nu se îmbunătățesc față de cazul în care coloana lucrează fără reflux de extract. S-au efectuat simulări și pentru cazul particular în care refluxul este format doar din hidrocarburi aromatice și s-a constatat că indiferent de rația de solvent, acesta(solventul) solubilizează toate hidrocarburile aromatice ducând la formarea unei singure faze lichide în coloana de extracție; (3) în cazul în care coloana de extracție funcționează cu reflux de rafinat se obține un produs rafinat de puritate mare (concentrația hidrocarburilor nearomatice în rafinat fiind de peste 99.99%), iar gradul de recuperare al hidrocarburilor nearomatice crește de la 58% (cazurile descrise anterior) până la valoarea de 92%, dar acest lucru nu este atât de favorabil cum pare, întrucât nu conduce concomitent și la micșorarea concentrației nearomaticelor în produsul extract; gradul de recuperare al hidrocarburilor aromatice este de peste 99.98%, în timp ce concentrația aromaticelor în produsul extract rămâne la valoarea maximă de 69% masă, dar această valoare relativ redusă nu reprezintă un neajuns, întrucât operația de extracție este urmată de operația de fracționare extractivă care separă hidrocarburile aromatice de hidrocarburile nearomatice din extract.

### **Contribuții personale**

- (1) Studiul performanțelor unui nou solvent de extracție – dipropilenglicolul
- (2) Determinarea echilibrului lichid-lichid pentru sistemele binare formate din dipropilenglicol și hidrocarburile nearomatice: *n*-hexan, ciclohexan, *n*-heptan, izooctan, *n*-octan la temperaturi cuprinse între 25 și 90°C;
- (3) Determinarea echilibrului lichid-vapori pentru sistemele binare formate din dipropilenglicol și hidrocarburile aromatice: benzen, toluen, etilbenzen, *p*-xilen, *m*-xilen și *o*-xilen în domeniul de presiuni 0-100 kPa.

### **Direcții de cercetare viitoare**

- (1) Studiu asupra recuperării solventului din produsele rafinat și extract rezultate de la coloana de extracție a aromaticelor cu DPG
- (2) Simularea coloanei de fracționare extractivă în vederea separării hidrocarburilor aromatice de hidrocarburile nearomatice din extract.
- (3) Utilizarea DPG ca solvent în fracționarea extractivă pentru eliminarea hidrocarburilor aromatice din amestecuri de hidrocarburi.
- (4) Fracționarea extractivă folosind ca solvent DPG pentru eliminarea hidrocarburilor aromatice din amestecuri de hidrocarburi în coloana cu perete divizant.
- (5) Studiul unor noi solvenți din seria propilenglicolilor (tripropilenglicol, tetrapropilenglicol) pentru extracția lichid-lichid și fracționare extractivă.

### **Cuvinte cheie**

extracție lichid-lichid, dipropilenglicol, hidrocarburi nearomatice, hidrocarburi aromatice, benzen, toluen, etilbenzen, xileni.

## CUPRINS

1	Introducere.....	1
1.1	Importanța separării hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere.....	2
1.2	Separarea hidrocarburilor aromatice din amestecuri de hidrocarburi prin extracție lichid-lichid cu solvenți nemiscibili sau parțial miscibili.....	6
1.2.1	Procese aplicate până în prezent pentru extracția hidrocarburilor aromatice din benzine.....	9
1.2.2	Stadiul actual al cercetărilor în domeniul separării hidrocarburilor aromatice din amestecuri prin extracție lichid - lichid cu solvenți.....	21
1.2.3	Utilizarea glicolilor ca solvenți pentru extracția hidrocarburilor aromatice din benzine.....	25
	Lista abrevierilor și simbolurilor.....	36
	Bibliografie.....	37
2	Echilibre de faze în sisteme solvent-hidrocarburi.....	40
2.1	Termodinamica echilibrului de faze.....	41
2.2	Echilibrul lichid-lichid.....	46
2.3	Echilibrul lichid-vapori.....	48
2.4	Modele termodinamice pentru calculul echilibrului de faze în sisteme fluide.....	49
2.4.1	Modelul termodinamic NRTL.....	51
2.4.2	Modelul termodinamic UNIQUAC.....	54
2.4.3	Modelul termodinamic UNIFAC.....	56
2.5	Determinarea experimentală a echilibrului de faze.....	60
2.5.1	Metode și aparatură pentru determinarea echilibrului lichid – lichid.....	60
2.5.2	Metode și aparatură pentru determinarea echilibrului lichid – vapori.....	63
2.5.3	Considerații termodinamice asupra divizării fazei lichide.....	71
	Lista abrevierilor și simbolurilor.....	80
	Bibliografie.....	84
3	Determinări experimentale ale echilibrului de faze în sistemele binare formate din dipropilenglicol și hidrocarburi C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> .....	86
3.1	Determinarea experimentală a echilibrului lichid-lichid pentru amestecurile binare dipropilenglicol + hidrocarburi nearomatice C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> .....	89
3.2	Regresia datelor experimentale de echilibru lichid-lichid ale amestecurilor binare dipropilenglicol - hidrocarburi nearomatice folosind modelul NRTL.....	96
3.3	Regresia datelor experimentale de echilibru lichid -lichid a amestecurilor binare dipropilenglicol-hidrocarburi nearomatice folosind modelul UNIQUAC.....	103

3.4 Determinarea experimentală a echilibrului lichid-vapori pentru amestecurile binare dipropilenglicol-hidrocarburi aromatice C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> .....	107
3.5 Regresia datelor experimentale de echilibru lichid-vapori a amestecurilor binare dipropilenglicol-hidrocarburi aromatice folosind modelul NRTL.....	121
3.6 Regresia datelor experimentale de echilibru lichid-vapori a amestecurilor binare dipropilenglicol-hidrocarburi aromatice folosind modelul UNIQUAC.....	128
Concluzii.....	133
Lista abrevierilor și simbolurilor.....	134
Bibliografie.....	136
4 Evaluarea calităților de solvent ale dipropilenglicolului pe baza modelelor termodinamice estimate.....	137
4.1 Calculul puterii de solvire și al selectivității solventilor pe baza rezultatelor simulării procesului de extracție.....	138
4.2 Prezentarea rezultatelor calculelor de putere de solvire și selectivitate ale DEG.....	141
4.3 Prezentarea rezultatelor calculelor de putere de solvire și selectivitate ale DPG.....	145
4.3.1 Prezentarea rezultatelor calculelor de putere de solvire și selectivitate ale DPG anhidru.....	145
4.3.2 Prezentarea rezultatelor calculelor de putere de solvire și selectivitate ale soluțiilor apoase de DPG.....	152
Concluzii.....	156
Lista abrevierilor și simbolurilor.....	157
Bibliografie.....	158
5 Simularea funcționării coloanei de extracție a hidrocarburilor aromatice din benzină folosind ca solvent dipropilenglicol.....	159
5.1 Simularea comparativă a operației de extracție cu dietilenglicol și dipropilenglicol în coloana simplă.....	167
5.2 Simularea coloanei industriale de extracție a hidrocarburilor aromatice cu DEG cu reflux de extract.....	186
5.3 Simularea coloanei de extracție a hidrocarburilor aromatice cu DPG cu reflux de extract de aceeași compoziție ca a extractului liber de solvent.....	192
5.4 Simularea coloanei de extracție a hidrocarburilor aromatice cu DPG cu reflux de rafinat de aceeași compoziție ca a rafinatului finit.....	202
Concluzii.....	225
Lista abrevierilor și simbolurilor.....	226
Bibliografie.....	228
6 Concluzii generale.....	229

## **Aromatic hydrocarbons extraction from hydrocarbon mixtures using as solvent dipropylene glycol**

**PhD Candidate**  
**Eng. Marilena Nicolae**

**PhD Coordinator**  
**Prof. dr. ing. Florin Oprea**

After sulfolane and N-methyl pyrrolidone, glycols were the most utilized solvents for aromatic hydrocarbons extraction from petroleum products (FCC gasoline, reformulated gasoline, etc.). The UDEX process is well known as the first process which used a glycol, namely diethylene glycol (DEG), as solvent for aromatics extraction from gasoline. Other glycols as propylene glycols can be used as solvents for aromatics extraction because it is known that their solvation properties increase with the molar mass and number of hydroxyl groups. The first researches concerning utilization of propylene glycol (1,2-propanediol) as solvent for aromatics extraction were achieved at Petrol-Gaze University of Ploiesti. Starting from the similitude between DEG and dipropylene glycol (DPG), the idea to use DPG as solvent was generated. The aim of this work is to investigate the possibility of using DPG as solvent for extraction of aromatic hydrocarbons from gasoline from Catalytic Reforming unit. The work is based on rigorous process simulation in PRO/II starting with experimental equilibrium data for the components involved in the process (paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons with 6 up to 8 atoms of carbon in the molecule and DPG), for which no data is available in the literature.

The equilibrium data necessary for the design of the extraction process with the new solvent – DPG were obtained experimentally. The liquid-liquid equilibrium was determined at 100 kPa and temperatures between 25 and 90°C by the cloud point method for binary mixtures formed by dipropylene glycol with paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons with 6 up to 8 atoms of carbon. It was found that n-hexane, cyclohexane, n-heptane, isooctane and n-octane are partially miscible with dipropylene glycol while aromatics are totally miscible with the solvent. The  $T - x_1^I - x_1^{II}$  equilibrium data obtained for the partially miscible binaries were regressed and the binary interaction parameters for NRTL and UNIQUAC thermodynamics models were obtained. It was found that the NRTL model with 8 binary interaction parameters leads to the smallest deviations of the calculated values of the compositions in the two liquid phases from those obtained experimentally. For the binaries formed by aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes) and dipropylene glycol, liquid-vapor equilibrium data were determined by measuring the vapor pressure of the mixtures in the domain 0-100 kPa with a static apparatus. The results were regressed in order to obtain the binary interaction parameters of NRTL and UNIQUAC models. For vapor-liquid equilibrium data, it was found that the values of vapor pressure, temperature and liquid composition calculated with the NRTL model with 5 parameters obtained from regression show the smallest deviations from the experimental measurements.

The newly obtained thermodynamic models – NRTL8 and NRTL5 - were used to design the extraction process. For this purpose, the following DPG solvent properties were calculated: solvation capacity and selectivity. These properties were compared with those calculated for DEG. It was observed that DPG has better solvation properties than DEG. The solvation capacity and selectivity of DPG were calculated in the presence of water, and it was found that water does not have a good influence on solvent properties of DPG, the selectivity of DPG decreasing with the increasing of water content in solvent.

To establish the operation parameters of counter-current liquid-liquid extraction process in columns in aromatics extraction with DPG, several versions of the extraction column operation were simulated with PRO/II simulation software, in different conditions (solvent ratio from 1:1 up to 4:1 in mass units) as follows: (1) simple extraction column,

without reflux, with 3 up to 12 equilibrium stages, with DEG and DPG as solvent ; (2) extraction column with DEG in the industrial conditions in order to obtain the same performances and to determine the column efficiency and the appropriate number of theoretical equilibrium stages necessary; 6 theoretical equilibrium stages were found; (3) extraction column with DPG and with reflux of extract (from 0.1 up to 0.7 volume fraction from the extract without solvent); (4) extraction column with DPG and with reflux of raffinate (from 0.5 up to 0.9 volume fraction from the raffinate without solvent).

The analysis of the simulation results shows: (1) for identical operation conditions the recovery of aromatics by DPG is greater than in case of DEG; (2) when the extraction column with DPG operates with reflux of extract with the same composition as the extract without solvent at small solvent ratio in the column there is a single, homogenous phase; when the solvent ratio increases the extraction column works, but the performances of the solvent are not improved. If the column is operated with a reflux formed only from aromatics, the column does not work because a single phase is formed in the extractor; (3) when the extraction column is operated with reflux of raffinate the concentration of non-aromatics in the raffinate is high (99.99%) and the recovery of non-aromatics in the raffinate is increasing from 58% (in the operation versions described until now) up to 92%. However, this is not as great as it seems because this does not lead to the decreasing of non-aromatics in the extract; the recovery of the aromatics is over 99.98% and the concentration of aromatics in the extract keeps the value of maximum 69%, but this value is not a shortcoming because the extraction is followed by extractive distillation, operation which separates the aromatics and the non-aromatics hydrocarbons from extract.

The personal contributions of the author in this work consist in:

1. The study on the performances realized by a new extraction solvent as DPG;
2. Experimental determination of liquid-liquid equilibrium for the binary systems formed by DPG and: *n*-hexane, cyclohexane, *n*-heptane, isooctane, *n*-octane at temperatures between 25 and 90°C;
3. Experimental determination of vapor-liquid equilibrium for the binary systems formed by DPG and: benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, *m*-xylene and *o*-xylene in the pressure domain of 0-100 kPa.

The directions for future research include:

1. Study based on columns simulation for separation of solvent from raffinate and extract
2. Study based on simulation of the extractive distillation column in order to separate the aromatics from non-aromatics hydrocarbons from the extract
3. Study based on the simulation for investigation of the possibility to use DPG as solvent in the extractive distillation to remove the aromatic hydrocarbons from mixtures of hydrocarbons.
4. Study concerning the possibility to use a dividing wall column in the extractive distillation using as solvent DPG to remove aromatic hydrocarbons from mixtures;
5. Study concerning some new solvents, as tripropylene glycol and tetrapropylene glycol from propylene glycols class, to be used as solvents in the liquid-liquid extraction and extractive distillation processes.

## **Keywords**

liquid-liquid extraction, dipropylene glycol, non-aromatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes.

## Contents

1 Introduction.....	1
1.1 The importance of aromatic hydrocarbons separation from petroleum products ..	2
1.2 Separation of aromatic hydrocarbons from hydrocarbons mixture through liquid-liquid extraction with immiscible or partially miscible solvents.....	6
1.2.1 Applied processes for aromatic hydrocarbons extraction from gasoline.....	9
1.2.2 Current state of researches in field of aromatics separation by liquid-liquid extraction.....	21
1.2.3 Application of glycols as solvents for aromatic hydrocarbons extraction from gasoline.....	25
List of abbreviations and symbols.....	36
Bibliography.....	37
2 Phase equilibria in solvent-hydrocarbons systems.....	40
2.1 The thermodynamic of phase equilibrium.....	41
2.2 The liquid-liquid equilibrium.....	46
2.3 The vapor-liquid equilibrium.....	48
2.4 Thermodynamic models for calculus of phase equilibrium in fluid systems.....	49
2.4.1 NRTL thermodynamic model.....	51
2.4.2 UNIQUAC thermodynamic model.....	54
2.4.3 UNIFAC thermodynamic model.....	56
2.5 Experimental determination of phase equilibrium.....	60
2.5.1 Methods and equipment for experimental determination of liquid-liquid equilibrium.....	60
2.5.2 Methods and equipment for experimental determination of vapor-liquid equilibrium.....	63
2.5.3 Thermodynamic considerations on liquid phase dividing.....	71
List of abbreviations and symbols.....	80
Bibliography.....	84
3 Experimental determination of phase equilibrium in dipropylene glycol + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> hydrocarbons binary systems.....	86
3.1 Experimental determination of liquid-liquid equilibrium for dipropylene glycol + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> non-aromatic hydrocarbons binary mixtures.....	89
3.2 Regression of liquid-liquid equilibrium experimental data of binary mixtures of dipropylene + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> non-aromatic hydrocarbons using NRTL model.....	96
3.3 Regression of liquid-liquid equilibrium experimental data of binary mixtures of dipropylene + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> non-aromatic hydrocarbons using UNIQUAC model.....	103

3.4 Experimental determination of vapor-liquid equilibrium for dipropylene glycol + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> aromatic hydrocarbons binary mixtures.....	107
3.5 Regression of vapor-liquid equilibrium experimental data of binary mixtures of dipropylene + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> aromatic hydrocarbons using NRTL model.....	121
3.6 Regression of vapor-liquid equilibrium experimental data of binary mixtures of dipropylene + C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> aromatic hydrocarbons using UNIQUAC model.....	128
Conclusions.....	133
List of abbreviations and symbols.....	134
Bibliography.....	136
4 Evaluation of dipropylene glycol solvent properties based on estimated thermodynamic models.....	137
4.1 Calculus of solvation power and selectivity of solvents based on the results of extraction process simulation.....	138
4.2 Presentation of power solvation and selectivity estimation results of DEG.....	141
4.3 Presentation of power solvation and selectivity estimation results of DPG.....	145
4.3.1 Presentation of power solvation and selectivity estimation results of anhydrous DPG.....	145
4.3.2 Presentation of power solvation and selectivity estimation results in case of aqueous solutions of DPG.....	152
Conclusions.....	156
List of abbreviations and symbols.....	157
Bibliography.....	158
5 Simulation of column operation for aromatic hydrocarbons extraction from gasoline using as solvent dipropylene glycol.....	159
5.1 Comparative simulation of aromatics extraction with diethylene glycol and dipropylene glycol.....	167
5.2 Simulation of the industrial extraction column of aromatics with diethylene glycol operated with reflux of extract.....	186
5.3 Simulation of the industrial extraction column of aromatics with dipropylene glycol operated with reflux of extract with the same composition as the extract free of solvent.....	192
5.4 Simulation of the industrial extraction column of aromatics with dipropylene glycol operated with reflux of raffinate with the same composition as the final raffinate product.....	202
Conclusions.....	225
List of abbreviations and symbols.....	226
Bibliography.....	228
6 Final conclusions.....	229