



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104479.5

[51]Int.Cl⁵

C07C 7/12

[45]授权公告日 1995年3月15日

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 91104479.5

[22]申请日 91.7.3

[30]优先权

[32]90.10.23[33]US[31]601,345

[73]专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 C·T·迪克逊 J·R·菲茨克

C·L·贝克尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改进再循环的线型烷属烃精制方法

[57]摘要

一种线型烷属烃的精制方法, 该方法是将含有被芳香族化合物、含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物、及发色体混杂了的线型烷属烃以及含有来自流出物再循环的脱附剂(最多达约 5wt%)的烃进料流与固体吸附剂(例如 NaX 沸石或 MgY 沸石)接触; 吸附之后, 吸附剂用烷基取代芳香族脱附剂(如甲苯)脱附, 当吸附床进行脱附时, 来自吸附循环的初始外排流将含适量的脱附剂并能被再循环到烃进料流中。在用脱附剂从吸附剂上去除杂质之前, 脱附剂置换出隙间线型烷属烃它又可被再循环到烃进料流中去。

权 利 要 求 书

1. 一种烃原料的精制方法，该原料含有线型烷属烃和选自芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氧化合物、发色体及其混合物的至少一种杂质，所述的方法包括下列步骤：

a) 使含有烃原料、至少一种杂质以及适宜于用作所述至少一种杂质脱附剂的物质的液体进料流与吸附剂在 20°C 到 250°C 和重量时空速度为 0.2 到 2.5 WHSV 下接触，以产生负载着杂质的吸附剂以及吸附外排流其中所述吸附剂是孔径介于约 6 到约 15 埃的沸石；

b) 用重量时空速度为 0.1 到 2.5 WHSV 的含烷基取代苯的脱附剂脱附所述负载着杂质的吸附剂，产生含所述烃原料以及所述脱附剂的脱附外排流；

c) 使选自所述吸附外排流及所述脱附外排流的至少一种外排流再循环到所述液体进料流中直到所述液体进料流所含该脱附剂的量高达约 5%。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述液体进料流中的该脱附剂的量介于约 0.01% 至约 3.0% 范围。

3. 按照权利要求 2 所述的方法，其中所述的液体进料流中的该脱附剂的量介于约 0.1% 至约 1.5% 范围。

4. 按照权利要求 3 所述的方法,其中所述的液体进料流中的该脱附剂的量介于约 0.1%至约 0.4%范围。

5. 按照权利要求 4 所述的方法,其中所述的液体进料流中的该脱附剂的量介于约 0.1%至约 0.3%范围。

6. 按照权利要求 2 所述的方法,其中所述的液体进料流中的该脱附剂的量大于约 0.15%。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其中所述的液体进料流中的该脱附剂的量约为 0.4%。

8. 按照权利要求 2 所述的方法,其中所述在步骤 c)中再循环的外排流为所述的脱附外排流。

9. 按照权利要求 2 所述的方法,其中所述在步骤 c)中再循环的外排流为所述的**吸附**外排流。

10. 按照权利要求 2 所述的方法,其中所述的脱附剂含有甲苯。

11. 按照权利要求 10 所述的方法,其中所述的脱附剂至少含约 95%的甲苯。

12. 按照权利要求 2 所述的方法,其中所述的至少一种杂质由芳香族化合物组成,所述进料流中该芳香化合物的浓度为约 0.1 至约 10wt%。

13. 按照权利要求 12 所述的方法,其中所述芳香族化合物的浓度为约 0.5 至约 3.0wt%。

14. 按照权利要求 12 所述的方法,其中所述芳香族化合物选自烷基取代苯、二氢化茚、烷基取代的二氢化茚、萘、四氢化萘、烷基取代的四氢化萘、联苯、茚、及其混合物。

15. 按照权利要求 1 所述的方法,其中该脱附剂的所述重量时空速度为约 0.3 到约 1.5WHSV。

改进再循环的线型烷属烃精制方法

本申请是1988年8月31日提交的题为“线型烷属烃精制方法”的共同未决的美国系列专利申请号07/238,854的部分申请。特此在这里引用该专利发明的全部内容以资参考。

本发明涉及烷属烃的精制方法，更具体地说是涉及线型烷属烃的精制方法。更详细地说，本发明的目的在于提供一种精制线型烷属烃的吸附工艺方法，该法通过对线型烷属烃精制过程中原料流的吸附循环进行高级再循环实现。按照本发明，供给吸附床层的原料流可以包含0.15%以上多至5.0%的脱附剂，脱附剂以吸附工艺中吸附循环与/或脱附循环所产生的外排流的再循环方式引入原料流。

与起点为原油的任何烃类产品一样，可精制的烷属烃的纯度包括从较粗到较纯的一个宽范围。虽然每个等级的烷属烃均有商业用途，但仍有些特殊用途需要特别纯的链烷烃产品。其中某些特殊用途还要求组成基本上限于线型烷属烃的链烷烃产品，线型烷属烃也可以称为正构烷属烃、非支链化烷属烃或直链烷属烃。

上述特殊用途之一便是洗涤剂的生产，其中线型烷属烃可用作磺化的烷基芳基以及烷基磺酸盐合成洗涤剂中的烷基成分。在洗涤剂生产中优先选用线型烷属烃是因为它们能产生具有优异洗涤剂性质的产品，该产品与用支链烷属烃生产的合成洗涤剂比较还具有更优异的生物降解性能。

相当纯的线型烷属烃的其它重要应用包括用作耐火剂生产的配料；用作反应稀释剂；用作溶剂；用作芳构化反应的中间体；用作增塑剂以及用于蛋白质/维他命的提浓物。

令人遗憾的是，相当纯的线型烷属烃极难得到。要用于工业及商业用途的线型烷属烃不是用合成法生产的，而是由天然存在的烃源中分离出来的，典型的是源于天然烃原料中的煤油沸程馏分（在此处所用的术语“煤油沸程”指的是沸点范围介于约 $182\sim 277^{\circ}\text{C}$ 之间）。这些原料由许多种烃类成分所组成，除烷属烃外，还含有杂质，如芳香族化合物和杂原子化合物（例如含硫化合物、含氮化合物及含氧化合物即酚类化合物）。

用这类原料分离出线型烷属烃的工业化方法通常不够精密，不能得到相当纯的线型链烷烃产品。而用分离出的煤油沸程线型链烷烃产品会含有上述杂质，其含量足以妨碍该产品应用于前面所指的特殊用途。为把煤油沸程线型烷属烃的品级提高到相当纯的线型烷属烃，现行技术的主要方法是先轻度氢化提纯，接着进行酸处理和重度氢化提纯。虽然酸处理确实从煤油沸程线型烷属烃中去除了芳香族化合物，但这不是个令人完全满意的工艺方法。酸处理只对被混杂了的链烷烃流中的芳香族化合物成份选择性有效，而对被杂原子化合物混杂的却无法提高产品纯度。此外，酸处理造成有关健康、安全、工业卫生以及环境质量的重大问题。况且酸处理实际上会增加最终产品的含硫量。

作为常识，使用固体吸附剂可从较粗的原料源精制和/或分离得特种烃馏分，这种工艺为人所知。在这些现行工艺过程中，固体吸附剂材料的床层在有利于吸附的条件下与烃流（液相或气相）相接触。在此接触阶段中，烃流的一小部分被吸附在固体吸附剂的孔隙中，而其大部分则流过床层。称其为排放物或流出物。

吸附剂随涉及的工艺与产品而定，既可以用来吸附所要的产品（产品随后脱附回收）也可以用来吸附不要的杂质，从而产生作为提纯了

的产品的流出物。

不论是哪种情形，固体吸附剂在接触过程中逐渐被吸附上的物质所饱和，结果必须进行定期脱附。如果吸附剂内含有不要的杂质，有必要进行脱附以便使吸附剂解吸以供进一步去除杂质。如果吸附剂内含的是所要的产品，脱附不仅使吸附剂解吸以供进一步从烃流中分离所要的产品，而且从吸附剂中释放出所要的产品供回收以及需要的话作进一步加工。

脱附通常经两步完成：首先将吸附剂材料的床层与烃流分离，继而使吸附床与一物料流相接触，该物料具有能从固体吸附剂上置换出吸附物质的效力，被称为脱附剂。一旦脱附完成，固体吸附剂床可以再次与烃流进行接触。

吸附/脱附工艺过程的效率取决于几个决定性的因素，包括吸附剂的精确选择、温度、压力、烃流的流速、原料流各组分的浓度以及脱附剂。

这一领域的现行技术说明了其复杂性、及其高度专一性，牵涉到在适宜的条件下将给定的原料（由它获取给定的产品）与适宜的吸附剂/脱附剂组合进行匹配以达到工业上能接受的工艺方法。

F L E C K等人在美国专利№ 2, 881, 862中透露：通过在一种“金属铝硅酸盐沸石”上的吸附作用从复杂的烃流中分离芳香族化合物以及含硫化合物，沸石吸附剂可以用线型戊烷脱附（见第五栏，49~54行；第六栏，8~12行）。

K I M B E R L I N等人在美国专利№ 2, 950, 336中透露：使用沸石分子筛从也可含有烷属烃的烃类混合物中分离芳香族化合物和烯烃，吸附后的分子筛可以用气体吹扫、抽空、用芳香烃置换

或注蒸汽再脱水等方法使分子筛脱附（见第四栏，38~48行）。

TUTTLE等人在美国专利№2, 978, 407中透露了从含有线型烷属烃、异构链烷烃，环烃与芳香族化合物的混合物分离芳香烃，用的是孔径为13 Å的分子筛，它可通过气体吹扫及/或抽空而脱附（见第二栏，65~70行）。

EPPERLY等人在美国专利№3, 063, 934中透露了使用分子筛从石脑油异构化反应器的原料中去除芳香族化合物、烯烃以及硫，使用的分子筛如Linde 10X或Linde 13X分子筛可以随后用异构化反应器的流出物进行脱附（见第二栏，36~41行）。

EPPERLY等人在美国专利№3, 228, 995以及№3, 278, 422中均透露了使用沸石吸附剂使芳香族化合物及/或非烃类与饱和烃及/或烯烃分离。沸石用极性或可极化的物质脱附，尽管二氧化硫、二氧化碳、醇类、甘醇类、卤化物及硝化物都可以使用，但最好是用氨。

KONDO等人在美国专利№4, 313, 014中透露了从环己烯/环己烷混合物中吸附分离环己烯，采用的是X型及/或Y型硅铝酸盐沸石，它们可用三甲苯进行脱附（见第二栏，3~11行）。

OWAYS I等人在美国专利№4, 567, 315中透露了从液体烷属烃中去除芳香烃的方法。芳烃首先被X型沸石分子筛材料吸附，然后再用醇或乙二醇等极性或可极化的物质脱附（见第三栏，65~68行及第七栏，15~20行）。第三步，用一溶剂（如正己烷、正庚烷、或异辛烷）从沸石床中洗出脱附的芳烃（见第七栏，26~30行）。

MIWA等人在美国专利№4, 571, 441中透露了使用八

面沸石型沸石吸附剂(如X型沸石或Y型沸石)从取代苯异构体混合物中分离某种取代苯。脱附剂因所要回收的取代苯的性质而定,可以用甲苯、二甲苯、二氯甲苯、氯代二甲苯或三甲苯、含氧化合物如醇或酮、或者二乙苯(见第三栏,35~59行)。

苏联专利1,298,202透露了从烷属烃原料中去除芳香族化合物的方法,用的是固体吸附剂如硅胶、无定形硅铝酸盐或八面沸石型沸石。固体吸附剂床层首先用从事先精制循环获得的提纯了的烷属烃流进行预处理。然后,烷属烃原料流经固体吸附剂床层以从中去除芳香族化合物直到排放物中的芳香族化合物含量达到某个特定的值。被吸附的芳香族化合物在50~500°C用蒸汽、氨、异丙醇、丙酮、甲苯或其它同类物质进行脱附。然后,在200~500°C下用气体吹扫将脱附剂从固体吸附剂中去除,接着床层必须在重新开始吸附阶段以前用精制的烷属烃流或气体流降温至20~150°C之间。

1988年8月31日提交的题为“线型烷属烃的精制方法”的共同未决专利申请U.S.S.N.07/238,854的目的在于提供一种烃类原料的精制方法,该原料含有线型烷属烃以及至少一种选自芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氧化合物、发色体、及它们的混合物这类杂质。该方法包括a)使烃类原料的液体进料流与由沸石组成的吸附剂相接触,该沸石具有约6至约15埃的平均孔径,在适宜于至少一种杂质被沸石吸附的条件下进行接触以产生负载杂质的沸石;以及b)用含烷基取代苯的脱附剂使负载杂质的沸石脱附。

大体上,本发明的目的在于提供一种线型烷属烃的精制方法,其中的烃原料进料流中含有包括脱附剂物质的再循环外排流成分,亦即

吸附外排流成分及/或脱附外排流成分。

依据本发明，这些外排流被再循环到进料流中以便引入包括脱附剂在内的它们的成分，脱附剂选自与杂质（例如芳香族化合物）相类似的一类分子，杂质经吸附过程从原料中除去，脱附剂相对于新鲜原料或未加工的烷属烃原料的数量最高可达5 wt%，以在0.15%—3%的范围内较好，最好是处于约1.5%的含量。

本发明以这样的发现为根据，即可存在于要精制的烃原料中的脱附剂含量是这样大小，即要使吸附循环（将在下文详述）后存留于吸附剂床层隙间的烷属烃的80%以上可以通过脱附剂置换出，再循环回收到烃原料的进料流中。

同样也已发现，经一次完整吸附循环（将在下文详述），含有如上脱附剂物质的吸附剂床层的流出物可以再循环到烃原料的进料流中，所得的可含有脱附剂物质在约1~5%范围的经精制的烃原料产品可以被再循环到原料的进料流中。

更具体地说，本发明的目的在于提供一种烃类原料的精制方法，该原料中含有线型烷属烃以及至少一种选自芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氧化合物、发色体、及它们的混合物的这类杂质。该方法包括这样几个步骤：使含有烃原料，至少一种杂质及一种适宜用作至少一种杂质脱附剂的物质的液体进料流在适宜吸附至少一种杂质的条件下与吸附剂接触以产生负载杂质的吸附剂以及吸附外排流；用由烷基取代苯构成的脱附剂使负载杂质的吸附剂脱附以产生含有烃原料及脱附剂的脱附外排流；使至少一种选自吸附外排流和脱附外排流的这类外排流再循环到液体进料流中直到液体进料流中脱附剂含量最高达约5%。液体进料流中脱附剂的量可介于约0.01%至约3.0%

的范围，以约 0.1% 至约 1.5% 的范围内为好，也就是脱附剂的量宜在约 0.1% 至约 0.4% 的范围，更好的范围约为 0.1% 至 0.3%，且最好是约 0.15%。

图 1 是显示依据本发明的线型烷属烃精制方法的流程图。

用于构成按本发明的方法加以精制的烃进料流的原料可以是含有被芳香族化合物及/或杂原子化合物所混杂了的线型烷属烃的任何馏分。通常，存在于进料流中的烷属烃的烃链长度为 $C_6 - C_{22}$ 。

依据本发明，由于除污染物与杂质（在下文更详细地鉴别与说明）以外，来自吸附循环的脱附剂也被再次循环，原料中含有比在此之前认为可行的量大得多的脱附剂，如烷基取代苯（如甲苯）。本发明以这样的发现为根据：若脱附剂选自类似于存在于原料中的杂质的一类分子，则原料中可允许含有高含量的脱附剂，脱附剂以芳香族化合物为好，因已经发现芳香族化合物是该原料中的主要杂质。

出现在烃流中的芳香族化合物的量可为约 0.1 至 10.0 重量%，且通常出现的量为约 0.5% 至约 3.0%。

通常出现在原料中的芳香族化合物包括单环芳香族化合物，如烷基取代苯，四氢化萘、烷基取代四氢化萘，二氢化萘，烷基取代二氢化萘；二氢化萘与萘；以及二环芳香族化合物，如萘、联苯、与蒽。

熟悉本技术的人显而易见，能依据本发明的方法进行处理原料将包含有极为不同的其它杂质组合，它们主要由含氧、硫、氮的化合物以及发色体所组成。

原料中可以含有含氧化合物，即含杂原子化合物。在原料中发现的最常见的含氧化合物是酚类，它在烃原料中存在的浓度最高可达约 600 wppm，最好不超过约 300 wppm，通常出现在原料中的酚

类浓度介于约 10 wppm 与 150 wppm 之间，更经常的是介于约 10 wppm 与约 100 wppm 的范围内。

烃原料中含硫化化合物的含量最高可达约 20 wppm。通常含硫量介于约 1 至 15 wppm。通常出现在原料中的含硫化化合物包括硫醚、噻吩、硫醇、以及它们的混合物。硫醇存在的含量最高可达约 1 wppm

烃原料中可存在的含氮化合物的浓度最高可达约 500 wppm。含氮化合物的浓度更经常地是介于约 1.0—200 wppm 之间。原料中出现的含氮化合物通常为吡啶、喹啉、吡啶，以及它们的混合物。

将依据本发明进行精制的原料中除含有上述杂质外，还可含有发色体。原料的 Pt / Co 色泽号以 ASTM D-1209 法测定可高达约 30，通常是介于约 5 到 20 之间。

尽管上文叙述了这些杂质的代表性种类，但在此处对这些种类的具体列举仅仅是说明性的，不应被当作是限制性的或认为是无遗漏的。

适用于依据本发明方法的一种原料是来自从煤油沸程馏分中分离线型烷属烃的工艺所得的线型链烷烃产品。来自该工艺的线型链烷烃流出物通常通常将主要含线型烷属烃，该烷属烃因由之分离的原油储料的性质而会被芳香族化合物以及杂原子化合物所污染。

依据本发明，原料，即烃进料流最好以液相形态与固体吸附剂相接触。在与吸附剂接触之前，喂入的原料被加热到温度介于约 20°C 至约 250°C 之间；进行吸附最好的温度范围为约 100°C 至约 150°C。可使用反压调节来保证其维持在液相。

通常固体吸附剂可将烃进料流的流速调节到自约 0.2 WHSV 至约

2.5WHSV 的范围内，最好的流速范围为约 0.75WHSV 至约 2.0WHSV。

脱附剂同样也以液相形态与固体吸附剂相接触。在与吸附剂接触之前，脱附剂也可被加热到约 20°C 到约 250°C 的温度范围，最好的加热温度范围实际上与进料流和吸附剂相接触的温度一样。

脱附剂通过固体吸附剂的流速至少可在大约 0.1WHSV 到约 2.5WHSV 的范围内变化，以在大约 0.2WHSV 到约 2.5WHSV 的范围内为好，而在大约 0.3WHSV 到大约 1.5WHSV 的范围内则更好。

依据本发明方法所用的固体吸附剂可为任何分子筛。以使用八面沸石族（包括平均孔径为约 6—约 15 Å 的天然及合成沸石）沸石为好。分子筛的代表性例子包括八面沸石、丝光沸石、X 型沸石、Y 型及 A 型沸石。依据本发明方法使用的最佳沸石为 X 型沸石及 Y 型沸石。

沸石的孔径以介于大约 6.8 Å 至大约 9 Å 为好，可以大体上以粉碎的或珠状颗粒的形式使用。

在一具体实施方案中，沸石可以是 Y 型沸石，更具体地说是阳离子交换的 Y 型沸石。阳离子可选自碱金属及碱土金属。

在一最佳的具体实施例方案中，阳离子交换 Y 型沸石是 MgY 沸石。

沸石也可以是 X 型沸石，例如 NaX 沸石。

依据本发明的方法使用的吸附剂可以含有某种无机粘结剂如硅石、矾土、硅铝酸盐、高岭土或坡缕石。

沸石可在使用前加以阳离子交换。阳离子可通过离子交换或其它

方法结合到沸石上，它们包括所有碱金属和碱土金属，以及三价阳离子，其中以 Na，Li 及 Mg 为好。

在依据本发明的方法中使用的最佳沸石为 NaX 沸石（一般称之为 13X 沸石）及 MgY 沸石。

虽然任何形状的沸石都能用，但最好是用珠状或粉碎的颗粒状沸石，而不用挤压成型的颗粒。沸石可以用纯净的，或用结合了已知粘结剂的，这些粘结剂包括（但不限于）硅石、矾土、硅铝酸盐、或粘土（如高岭土和坡缕石）。

在依据本发明方法的一个最佳实施方案中，吸附与脱附循环（或阶段）以彼此逆流的方式进行。具体地说，吸附是通过烃原料以向下流动方式接触固体吸附剂床层而实施的；而脱附是以向上流动方式进行的。

现在参见图 1，把要精制的烃原料进料 1 引入进料罐 2，同时还向 2 中引入从产品罐 7 中再循环出的再循环产品流 3。将烃原料（含有至少一种选自芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氧化合物、发色体、以及它们的混合物这类杂质）的液体进料流从进料罐 2 输送入进料鼓 4，然后再被引入两个吸附床 5a 与 5b 其中一组。

原料中通常含 98.0% 的 C₁₀—C₁₁，线型烷属烃以及约 2.0% 左右煤油沸程的芳香族化合物。吸附剂床 5a 及 5b 容纳 13X 沸石分子筛，该分子筛已由甲苯流经而脱附。在正常操作条件下（如本文所述），当含有前面所指的原料的进料流被输入吸附床时，适量的隙间甲苯含留在吸附床里。因而在吸附循环开始时，前面所指的烷属烃原料进入床层并按体积置换出隙间甲苯，由此形成的初始吸附外排流可通过罐 7 及合适的再循环管线被再循环到甲苯回收塔 10 中去。另外，

经精制的线型烷属烃再循环产品流 3 中还含有适量的脱附剂（如甲苯，通常含量占 1.0~5.0% 左右或以上），产品流 3 同样可以再循环回进料罐 2 与新鲜的烃原料形成混合物。来自进料罐 2 的含脱附剂的烃原料然后通过进料鼓 4 输往吸附剂床 5 a 或 5 b 进行加工。正常情况下，经精制的线型烷属烃产品 3 的再循环只在线型烷属烃精制过程启动或失常情况期间进行。因此，吸附循环的排放物或称吸附外排流中不仅含有前面所指的线型烷属烃（其中的杂质正被吸附剂床去除），还含有在吸附步骤中以吸附剂床层释放出的甲苯以及置换出的隙间甲苯。而大部分隙间甲苯通过管线 1 2 被再循环到甲苯回收料罐 1 0 中去。

输往产品罐 7 的吸附循环流出物（在本文称作吸附外排流 6）不仅含有经精制的线型烷属烃（出发点为杂质因流经吸附剂床层而已被除去）还含有甲苯，例如被输入吸附剂床层 5 a 及 5 b 的烷属烃进料所置换出的隙间甲苯。因此，最终从进料罐 2 输往料鼓 4 的进料流中除含有要精制的液体烷属烃原料外，还含有脱附剂物质（例如由再循环产品流 3 或外排流 1 1 所供给的脱附剂物质）。

一旦吸附床 5 a 或 5 b 被杂质所饱和，该床层的吸附循环便终止而开始其脱附循环。脱附循环操作时，脱附剂（如甲苯）以逆流方式相称地输入吸附床 5 a 或 5 b，脱附剂最初在固体吸附剂孔道中取代杂质的位置而置换出杂质，置换出的杂质 9 被送往甲苯回收料罐或杂质罐 1 0。在杂质从吸附床给置换出以前，脱附剂（即甲苯）置换了隙间的线型链烷烃料分子，所得的含有线型链烷烃及甲苯的混合物以脱附外排流 1 1 的形式被再循环到料鼓 4。

由于在吸附步骤终止时容纳固体吸附剂的吸附床 5 a 或 5 b 大体

上充满了烃原料的进料流，从随后的脱附步骤得到的初始脱附外排流中将主要由残留的烷属烃组成。因此，依据本发明的方法的一个特别有价值的特征便是通过提供一个供初始脱附外排流返回到进料鼓 4 的再循环来回收这些烷属烃，并依据本发明法作进一步精制。

依据如上所述的本发明，在隙间的线型烷属烃从吸附床中给置换并通过脱附外排流 11 进到进料鼓 4 的再循环过程中，甲苯的含量提高了。实际上，如果允许脱附循环操作足够长的时间，再循环的脱附外排流 11 将基本上全是脱附剂。因此，在料鼓 4 里的线型烷属烃进料流中可允许的脱附剂含量决定看再循环的脱附外排流 11 在吸附循环终止时可被再循环回到料鼓的时间长短。当脱附剂（即甲苯）开始在脱附外排流中出现时，脱附外排物就可以被送往甲苯回收塔罐 10。因此，依据本发明，大量的否则被作为甲苯回收塔釜底而被丢弃的烷属烃可以被回收回来，由此产生改良了的单程烷属烃回收工艺。

作为脱附外排流 11 而被再循环的初始脱附循环流出物可以含有痕量的甲苯，使甲苯在进料流中的浓度最高可达到约 0.22%，以其浓度范围介于约 0.0001 至约 0.15% 为适宜。在这种含量水平，甲苯仅仅表现为进料流中的另一种芳香族杂质。而依据本发明，脱附循环外排物可以再循环直到烃原料中的甲苯含量高达 5%，但以介于约 0.5~2.0% 的范围为好，最好的是让脱附剂的含量达到 1.5% 左右。

由于吸附床 5a 或 5b 在脱附循环终止时基本上充满了甲苯，随后的吸附循环初始流出物将主要由残留的甲苯构成。因此，依据本发明的方法，该初始吸附外排流经由甲苯回收管线 12 送往甲苯回收塔罐 10，以便使甲苯在那里被回收和再循环。

当吸附外排流中的链烷烃含量开始升高时，吸附外排流途经一收

集罐（未画出），并从那里送往一个分馏塔（未画出）。这样便获得了减轻分馏塔分馏负载的特别有价值的效果。

依据本发明方法的一个代表性实施例涉及以6000桶/日的进料量进行线型烷属烃的精制，并以4小时循环操作吸附床。通常吸附循环中的流出物有1000桶烷属烃，其中混有3%的甲苯。假设进料罐中有20,000桶料，那么烃原料进料流会是大约21,000桶烷属烃，其中混有0.1429%的甲苯，在脱附剂再循环流的再循环过程中由隙间烷属烃再循环带入到进料中的甲苯并没有计算在内。

因此，依据本发明，线型烷属烃的精制工艺过程包括无间断地（换句话说就是连续地）使用不同的再循环流（即吸附外排流与脱附外排流）的逆流液相吸附过程。在这个方面，吸附循环的全部流出物，例如含脱附剂（如甲苯）最高达5%的吸附外排流可被再循环回到原料；然而，本发明的基本目的在于给在吸附循环终止时保留的隙间烃原料提供再循环以产生烃原料的液体进料流，其中含有最高可达约3%的脱附剂物质如烷基取代苯，最好是大约1.5%的甲苯。

现行技术的脱附工艺以使用极性或可极化物质作为脱附剂为代表。形成对照的是，依据本发明的方法使用了一种与吸附过程所除去的主要杂质属同一类分子的物质作为脱附剂（即一种非极性的烷基取代苯）使杂质从饱和了的吸附剂上脱附。在已发现的最适合进行依据本发明的过程的操作条件下，最佳的脱附剂是甲苯。

因此，依据本发明的工艺过程使得可以使用这样一种脱附剂（也就是烷基取代苯如甲苯），它的效果好、易于买到、价格便宜、在随后的脱附阶段容易从固体吸附剂上给置换、并且容易从产品中分离。

虽然芳香族脱附剂（如烷基取代苯如甲苯）可以与其它具有相近

沸点的其它烃混合使用，例如庚烷可以与甲苯合用，但最好还是主要从芳香族取代物中选择脱附剂，以甲苯为最好的芳香族化合物脱附剂。因此，虽然脱附剂可以含有最高达约90%的非甲苯烃类，但最好的脱附剂所含的非甲苯烃类的量为介于大约0.0001到10%之间。在一个特别好的实施方案中，脱附剂至少有约95%（重量）是由甲苯组成，而脱附剂的其余部分则由非甲苯烃类组成。

脱附剂中还含有相对痕量的溶入的水分。一般来说，可以溶在脱附剂中的水量最高可达约500wppm，以介于约50至约300wppm的范围内为最好。

由于脱附剂通过取代杂质在固体吸附剂孔穴中的位置而置换出杂质，当再生后的吸附剂床被放回管线并再次与烃原料的进料流相接触时，从吸附床流出的初始吸附外排流将含有大量的脱附剂，该脱附剂可在依据上文所述的本发明中的吸附外排流再循环之前用任何常规手段（如通过蒸馏）从精制的线型链烷烃产品中分离出来。由此分离出的脱附剂可在需要时再循环到脱附工序；在再循环以前，可以向分离出的脱附剂中加入水或从中除去水以达到作为脱附剂所要求的组成。然而含有这种脱附剂的精制了的链烷烃产品最好被再循环并与新鲜的烃原料混合。为此，依照最佳实施方案，全部吸附循环可以再循环到烃原料中。

利用本方法，可以得到线型链烷烃的产品，其中的芳香族化合物的浓度由原料中的高达约10%下降到在产品中不足约100wppm，甚至低于约50wppm。

本发明可推广用于按照本发明的工艺过程生产出的精制的线型链烷烃产品。该精制链烷烃产品可具有至少约98.5wt%的纯度，所含

芳香族化合物不超过约 80wppm，含氮化合物不超过约 1wppm，含硫化合物不超过约 0.1wppm，含氧化合物不超过约 10wppm。用该产品精制得到的线型链烷烃产品，其中芳香族化合物的量可以不超过约 10wppm，其产品的纯度可至少达到 99.7wt % 左右。

可以得到关于含硫及含氮杂质的可比较的精制程度。虽然烃原料中可含有最高达约 20wppm 的硫以及最高达约 300wppm 的含氮烃，经精制的产品将含有不足 0.1wppm 的含硫化合物、不足 1wppm 的含氮化合物以及不足约 10wppm 的酚类。

依据本发明，输送往固体吸附床的初始原料经一次单程吸附/脱附循环后，其中 95% 的线型烷属烃可被回收。此回收通过采用本文所述的改良再循环技术将可实现，而不需采用清洗涤、气体吹扫、加热、冷却、液/气相转换，以及其它复杂工艺。

一般说来，依据本发明实施改良再循环技术的线型链烷烃精制工艺具备几项主要的显著特征，它们赋予该工艺以超过现行技术的极大优点。吸附与脱附工序可在基本恒定的温度下完全在液相进行。这样便省却了在现行技术中所涉及的液气两相转换所需的时间与费用（包括增加的设备紧张程度）。而且，该工艺采用了非极性脱附剂，它易于买到、价廉、并容易从固体吸附剂中置换出以及易于同产品分离。非极性脱附剂的使用另外还省却了在脱附工序之后烃原料再次与固体吸附床接触之前所需的对固体吸附剂床层进行的清洗、气体吹扫以及其它处理。此外，吸附与脱附工序逆流进行。逆流技术的采用导致更有效地利用脱附剂，继而也导致了吸附的改良。为此，进行吸附工序的逆流技术以向下流动方式进行；这样便消除了与密度梯度相关的不利的返混，当较轻的烷属烃进料流在上流吸附中从固体吸附剂中

置换较重的甲苯时便能发生这种返混。加之在用上流方式进行逆流脱附时采用较低的质量速度，可极大地减轻床层的上升问题。还已经发现，依据本发明的工艺过程的经济效益可以通过采用对烃原料及脱附剂两者回收与再循环的可切换的再循环技术而得以大大地提高。还用氮气覆盖在无氧条件下进行全部过程；这就避免了向烃流及脱附剂流中引入氧，否则将导致原料烃组分的氧化降解以及随之形成有害的副产物。

若能了解到依据本发明的工艺过程是如何适合于烃类的全加工与精制作（即烃类精制与正构烷属烃加工作业），则该方法会得到更全面的评价。

在起始工序，全程煤油烃的进料流通过线型烷属烃分离工艺而被加工。此进料流通常仅含一小部分线型烷属烃（如8~30%），流体的其余部分由异构烷属烃、环构烷属烃、芳香族化合物以及含杂原子的化合物所组成。

被芳香族化合物以及含杂原子化合物所混杂的部分精制的线型烷属烃产品随后就作为依据本发明的工艺过程的进料1。进料中影响吸附循环持续时间的芳香族化合物的浓度可用适宜的测试技术进行测定（如超临界流体色谱—SFC）。

依据本发明的工艺方法具有两组固体吸附剂的固定吸附床5a及5b，并以循环方式操作，以便一组床层在进行吸附时另一组床层在进行脱附。在加工过程启动以前，最好将吸附床覆盖氮气以创造无氧环境。这样可避免向烃流中引入氧；否则会发生进料烃组分的氧化降解，导致形成有害的副产物。

当吸附床进行吸附到达其循环终点（由吸附流出物中芳香族化合

物浓度的 值所确定)时, 吸附床被切换。切换过程可使用一可编程序的控制器及遥控阀来完成。一个典型的吸附循环将持续约 4 小时至大约 17 小时, 但持续时间可随变量如进料速率、进料中芳香族化合物的浓度、固体吸附剂的寿命以及使用的吸附剂量等而有相当大的变化。

来自吸附工序(或循环)的含有脱附剂的精制线型链烷烃流出物可被再循环往进料罐 2 (如前所述)或也可被送往一个分馏塔, 在塔内除去轻质烷属烃及残余的甲苯。在分馏过程中, 精制的链烷烃流出物中的残余脱附剂被当作液相流出物除去。轻质烷属烃及甲苯的混合物作为液相侧流被输出分馏塔, 而较重的烷属烃釜底产品被送去分离成最终成品。

来自脱附工序的受混杂的甲苯脱附外排流被送往杂质罐或甲苯回收塔罐 10。来自甲苯回收塔罐的塔顶甲苯产品可被加热并再循环回到固体吸附床供脱附工序使用。塔底产品可经冷却, 并还能被再循环到线型烷属烃分离过程中去。

在进入甲苯回收塔以前, 受混杂的甲苯可以被送往一个储罐, 该处也能接收从分离塔顶再循环回来的甲苯, 两路组成的甲苯可用于替代从回收与再循环逸走的甲苯。该储罐可用于混合送来的不同流体以便提供组成一致的输出流。尽管用于固体吸附床脱附的甲苯可被再循环, 但因为 $C_6 - C_{10}$ 范围的轻质烷属烃很难通过分馏与甲苯分离, 这些烷属烃会在再循环的脱附剂中聚集。因此需要气体吹扫把脱附剂中存在的轻质烃组分杂质控制在大约 5%。

依据本发明的工艺过程可通过参考下面的实施例而得到进一步的评价, 当然这仅仅是本发明的代表性例子而决不是加以限制。

实施例

下列实施例说明：即使原料中含有不同含量的脱附剂（如甲苯），精制后杂质（如芳香族化合物）可被有效地降低到低于 100wppm 的低含量。

进料所含甲苯	WHSV	温度	精制后产品所含芳香质
0.01 %	1.8	250 °C	< 100
0.15 %	1.0	250 °C	< 100
0.4 %	1.8	250 °C	< 100
1.5 %	1.0	250 °C	< 100

一般熟悉本技术现行水平的人会感到，虽然本发明在此是通过具体的手段、方法以及材料来加以说明的，但本发明的范围不因此受限制，并且可推广为适宜实施本发明的随便什么手段、方法及材料。

说明书附图

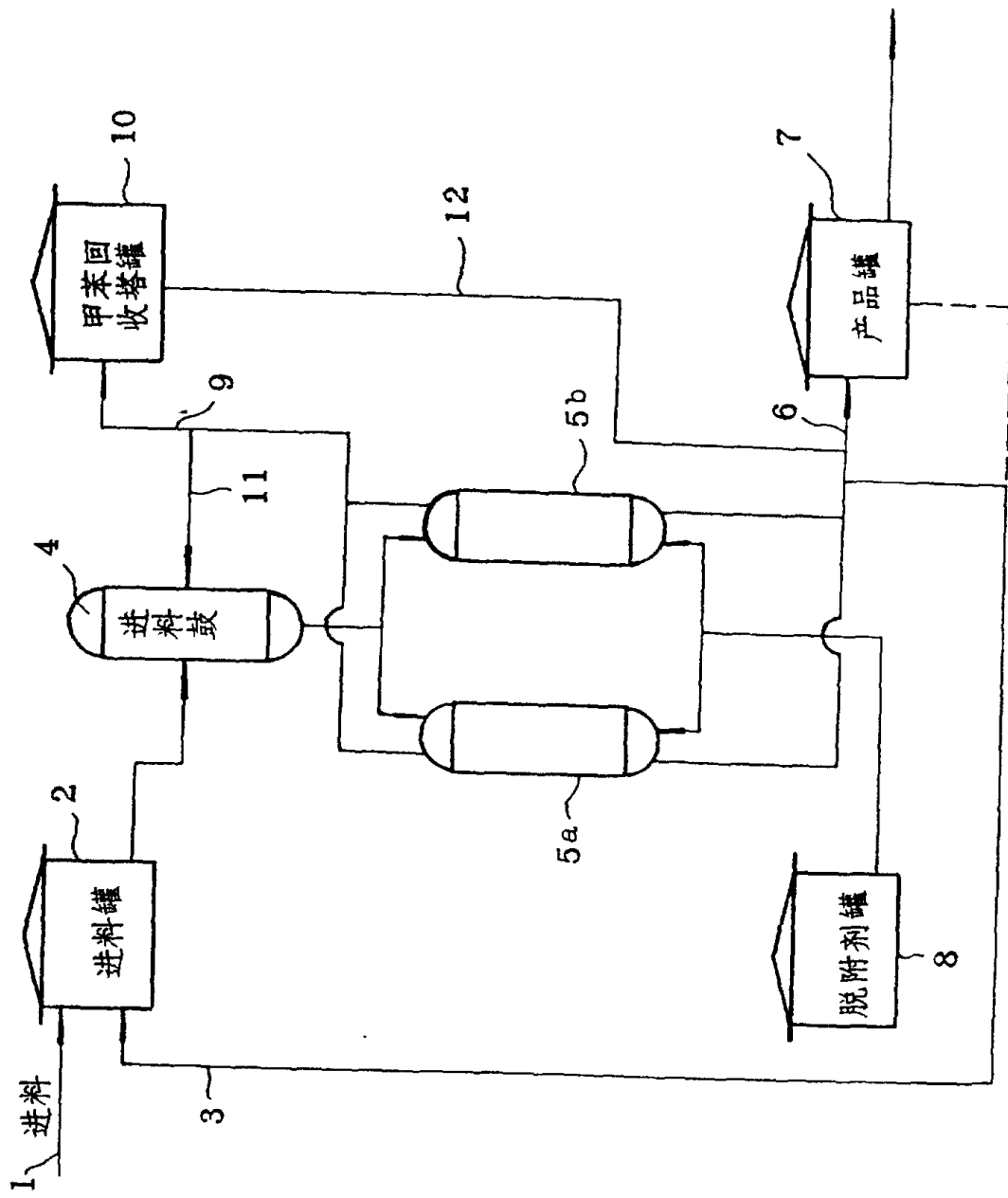


图. 1