



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 21 370 T2 2008.04.17

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 373 439 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 21 370.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/05347

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 724 988.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/068568

(86) PCT-Anmeldetag: 13.02.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.09.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.07.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.04.2008

(51) Int Cl.⁸: C10G 31/11 (2006.01)

C10G 67/02 (2006.01)

C10G 53/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

784898 16.02.2001 US

(73) Patentinhaber:

W.R. Grace & Co.-Conn., Columbia, Md., US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

White, Lloyd Steven, Columbia, MD 21044, US;
Wormsbecher, Richard Franklin, Dayton, MD
21036, US; Lesemann, Markus, Baltimore, MD
21218, US

(54) Bezeichnung: MEMBRANTRENNUNG FÜR SCHWEFELABNAHME

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Schwefelgehalts in einem Kohlenwasserstoffstrom. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung ein Membrantrennverfahren zur Verminderung des Schwefelgehalts eines Naphtha-Einsatzmaterialstroms, insbesondere von FCC-Naphtha (FCC cat naphtha), unter wesentlicher Beibehaltung des anfänglichen Olefingehalts des Einsatzmaterials.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Umweltbedenken haben zu einer Gesetzgebung geführt, die Grenzen für den Schwefelgehalt von Benzin setzt. In der Europäischen Union wurde beispielsweise im Jahr 2000 ein maximales Schwefelniveau von 150 ppm vorgeschrieben mit einer weiteren Verringerung auf ein Maximum von 50 ppm im Jahr 2005. Schwefel im Benzin trägt direkt zu SO_x-Emissionen bei und vergiftet auch die Aktivität von katalytischen Fahrzeugkonvertern bei niedrigen Temperaturen. Wenn die Wirkungen von Kraftstoffzusammensetzungsänderungen auf Emissionen betrachtet werden, hat die Verringerung des Schwefelniveaus das größte Potential für eine kombinierte Verminderung von Kohlenwasserstoff-, CO- und NO_x-Emissionen.

[0003] Benzin umfasst eine Mischung von Produkten aus verschiedenen Verfahrensanlagen, aber die Hauptquelle von Schwefel in dem Benzinpool ist katalytisches Wirbelschichtkracknaphtha (FCC-Naphtha), das üblicherweise zwischen einem Drittel und einer Hälfte der Gesamtmenge des Benzinpools ausmacht. Die effektive Verminderung von Schwefel ist daher am effizientesten, wenn die Aufmerksamkeit auf FCC-Naphtha gerichtet wird.

[0004] Um Schwefel in Benzin zu vermindern, sind eine Reihe von Lösungen vorgeschlagen worden, von denen sich keine als ideal erwiesen hat. Da Schwefel in dem FCC-Einsatzmaterial den Hauptbeitrag für das Schwefelniveau in FCC-Naphtha leistet, liegt ein naheliegender Ansatz in der Hydrobehandlung (Hydrotreating) des Einsatzmaterials. Während Hydrobehandlung ermöglicht, den Schwefelgehalt in Benzin auf ein beliebiges gewünschtes Niveau zu vermindern, erfordert das Installieren oder Hinzufügen der notwendigen Hydrobehandlungskapazität eine wesentliche Kapitalausgabe und erhöhte Betriebskosten. Weiterhin sind Olefin- und Naphthenverbindungen anfällig für Hydrierung während der Hydrobehandlung. Dies führt zu einem signifikanten Verlust bei der Oktanzahl. Hydrobehandlung des FCC-Naphtha ist ebenfalls problematisch, da der hohe Olefingehalt wiederum anfällig für Hydrierung sind.

[0005] Wenig ist über die selektive Permeation von schwefelhaltigen Verbindungen unter Verwendung eines Membrantrennverfahrens berichtet worden. Beispielsweise lehrt US-A-5 396 019 (Sartori et al.) die Verwendung von quervernetzten fluorinierten Polyolefinmembranen für die Trennung von Aromaten und gesättigten Verbindungen. Beispiel 7 dieses Patents zeigt Thiophen bei einem Niveau von 500 ppm.

[0006] US-A-5 643 442 (Sweet et al.) lehrt die Verringerung des Schwefelgehalts eines hydrobehandelten Destillatausflusseinsatzmaterials unter Verwendung eines Membrantrennverfahrens. Die bevorzugte Membran ist eine Polyester-Imidmembran, die unter Pervaporationsbedingungen betrieben wird.

[0007] US-A-4 962 271 (Black et al.) lehrt die selektive Trennung von aromatischen Mehrringkohlenwasserstoffen von Schmieröldestillaten durch Perstraktion unter Verwendung einer Polyharnstoff/Urethan-Membran. Die Beispiele diskutieren die Analyse von Benzothiophenen für getrennte Fraktionen.

[0008] US-A-5 635 055 (Sweet et al.) offenbart ein Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute von Benzin und leichten Olefinen aus einem flüssigen kohlenwasserstoffhaltigen oder kohlenwasserstoffartigen Einsatzmaterialstrom, der in dem Bereich von 343 °C (650 °F) bis etwa 566 °C (1050 °F) siedet. Bei dem Verfahren wird das Einsatzmaterial thermisch oder katalytisch gekrackt, das gekrackte Einsatzmaterial durch eine aromatische Trennzone geleitet, die eine Polyester-Imid-Membran enthält, um aromatisch/nicht-aromatisch angereicherte Fraktionen zu trennen, und die nicht-aromatisch angereicherte Fraktion danach zur weiteren Krackverarbeitung behandelt wird. In dem Permeat wurde ein Schwefelanreicherungsfaktor von weniger als 1,4 erzielt.

[0009] US-A-5 055 632 (Schucker) offenbart ein Verfahren zur Trennung von Mischungen aus Aromaten und Nicht-Aromaten in aromatisch angereicherte Ströme und Nicht-Aromaten angereicherte Ströme unter Verwendung einer Seite einer Polyharnstoff/Urethanmembran.

[0010] GB-A-2 268 186 offenbart ein Verfahren zur Maximierung der Verwendung eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials bei der Herstellung von Benzin mit verminderten Emissionen. Der Ausfluss des Cat-Crackers wird fraktioniert und das schwere Naphtha wird getrennt. Das aromaten-, schwefel- und andere heteroatomangereicherte Permeat wird von einem mit gesättigten Verbindungen angereicherten Permeat getrennt.

[0011] WO-A-95/07134 offenbart die Entfernung von Säurekomponenten aus Kohlenwasserstoffen durch Verwendung einer porösen Membran, eines Stroms von Kohlenwasserstoffen und eines Stroms von wässrigem Alkali.

[0012] US-A-2 779 712 offenbart ein Verfahren zur Trennung von Mercaptanen von Kohlenwasserstoffmaterialien unter Verwendung einer mikroporösen permeablen Kohlenstoffbarriereschicht.

[0013] Es wäre hoch erwünscht, eine selektive Membrantrenntechnik für die Verminderung von Schwefel in Kohlenwasserstoffströmen, insbesondere Naphthaströmen zu verwenden. Membranverarbeitung bietet eine Reihe von potentiellen Vorteilen gegenüber herkömmlichen Schwefelentfernungsverfahren, einschließlich größerer Selektivität, niedrigeren Betriebskosten, leicht skalierter Betrieb, Anpassungsfähigkeit an Änderungen von Prozessströmen und einfachen Kontrollschemen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Es wurde nun ein selektives Membrantrennverfahren entwickelt, das vorzugsweise den Schwefelgehalt eines kohlenwasserstoffhaltigen Naphtha-Einsatzmaterials unter wesentlicher Beibehaltung des Gehalts von in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinen vermindert. Der Begriff "unter wesentlicher Beibehaltung des Gehalts von in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinen" wird hier verwendet, um zu bezeichnen, dass mindestens 50 Gew.-% der anfänglich in dem unbehandelten Einsatzmaterial vorhandenen Olefine beibehalten werden. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Verringerung des Schwefelgehalts eines Naphtha-Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialstroms unter wesentlicher Beibehaltung der Menge an Olefinverbindungen im Einsatzmaterialstrom bereitgestellt, bei dem

- i) ein Naphtha-Einsatzmaterial unter Perstraktions- oder Pervaporationsbedingungen mit einer Membrantrennzeile in Kontakt gebracht wird, die eine Membran mit ausreichendem Fluss und Selektivität enthält, um eine schwefelangereicherte Permeatfraktion und eine schwefelarme Retentatfraktion mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm Schwefel und mit mehr als 50 Gew.-% des Olefins im Naphtha-Einsatzmaterial zu trennen, wobei die Membran einen Schwefelanreicherungsfaktor von größer als 1,5 aufweist und eine Polyimidmembran, eine Polyharnstoff-Urethanmembran oder eine Polysiloxanmembran ist, wobei das Naphtha-Einsatzmaterial leichtes Naphtha mit einem Siedebereich von 50 °C bis 105 °C ist und Schwefel enthaltende aromatische Kohlenwasserstoffe, Schwefel enthaltende nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe und Olefinverbindungen umfasst, wobei die schwefelangereicherte Permeatfraktion im Vergleich zum Naphtha-Einsatzmaterial hinsichtlich Schwefel enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe und Schwefel enthaltender nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffe angereichert ist,
- ii) die schwefelarme Retentatfraktion als ein Produktstrom gewonnen wird,
- iii) die schwefelangereicherte Permeatfraktion einem Nicht-Membranverfahren unterworfen wird, um den Schwefelgehalt zu verringern und einen schwefelverminderten Permeatproduktstrom zu liefern und
- iv) ein schwefelverminderter Permeatproduktstrom gewonnen wird, wobei die Gesamtmenge an Olefinverbindungen, die im Retentatproduktstrom und dem Permeatproduktstrom vorhanden sind, mindestens 50 Gew.-% der in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinverbindungen beträgt.

[0015] Die durch das Membranverfahren erzeugte Retentatfraktion kann direkt eingesetzt werden oder ohne weitere Verarbeitung in einen Benzinpools gemischt werden. Die schwefelangereicherte Fraktion wird behandelt, um den Schwefelgehalt unter Verwendung von herkömmlichen Schwefelentfernungsverfahren, z.B. Hydrobehandlung, zu vermindern. Das schwefelvermindernde Permeatprodukt kann danach in einen Benzinpools gemischt werden.

[0016] Erfindungsgemäß umfasst das schwefelarme Retentat nicht weniger als 50 Gew.-% des Einsatzmaterials und behält mehr als 50 Gew.-% des anfänglichen Olefingehalts des Einsatzmaterials. Somit bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil von verbesserter Wirtschaftlichkeit, indem das Volumen des durch herkömmliche kostspielige Schwefelverminderungsverfahren, z.B. Hydrobehandlung, zu behandelnden Einsatzmaterials minimiert wird. Des Weiteren liefert das erfindungsgemäße Verfahren eine Zunahme des Olefingehalts des Gesamtnaphtaproducts ohne Bedarf an zusätzlicher Verarbeitung zur Wiederherstellung von Oktanwerten.

[0017] Das erfindungsgemäße Membranverfahren bietet weitere Vorteile gegenüber herkömmlichen Schwefelentfernungsverfahren wie geringere Kapital- und Betriebsausgaben, größere Selektivität, leicht skalierter Betrieb und größere Anpassungsfähigkeit an Änderungen von Prozessströmen und einfache Kontrollschemen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0018] Die Figur beschreibt das erfindungsgemäße Membranverfahren zur Verminderung des Schwefelgehalts eines Naphtha-Einsatzmaterialstroms.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Das erfindungsgemäße Membranverfahren ist brauchbar, um hochqualitative Naphthaprodukte mit einem verminderten Schwefelgehalt und einem hohen Olefingehalt herzustellen. Erfindungsgemäß wird ein Naphtha-Einsatzmaterial, das Olefine und schwefelhaltige aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen und schwefelhaltige nicht-aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen enthält, über eine Membrantrennzone gefördert, um den Schwefelgehalt zu vermindern. Die Membrantrennzone umfasst eine Membran mit ausreichendem Fluss und Selektivität, um das Einsatzmaterial in eine schwefelarme Retentatfraktion und eine Permeatfraktion zu trennen, die im Vergleich zu dem anfänglichen Naphtha-Einsatzmaterial sowohl mit aromatischen als auch nicht-aromatischen schwefelartigen Kohlenwasserstoffverbindungen angereichert ist. Das Naphtha-Einsatzmaterial liegt in einer flüssigen oder im Wesentlichen flüssigen Form vor.

[0020] Für erfindungsgemäße Zwecke wird der Begriff "Naphtha" hier verwendet, um in Raffinerieverfahrensschritten auffindbare Kohlenwasserstoffströme zu bezeichnen, die einen Siedebereich von etwa 50 °C bis etwa 220 °C aufweisen. Vorzugsweise wird das Naphtha vor Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht hydrobehandelt. Typischerweise enthalten die Kohlenwasserstoffströme mehr als 150 ppm, vorzugsweise etwa 150 ppm bis etwa 3000 ppm, am meisten bevorzugt etwa 300 bis etwa 1000 ppm Schwefel.

[0021] Der Begriff "aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen" wird hier verwendet, um eine organische Verbindung auf Kohlenwasserstoffbasis zu bezeichnen, die einen oder mehrere aromatische, z.B. kondensierte und/oder verbrückte, Ringe enthält. Ein aromatischer Ring ist durch Benzol mit einem einzigen aromatischen Kern gekennzeichnet. Aromatische Verbindungen mit mehr als einem aromatischen Ring schließen beispielsweise Naphthalen, Anthrazen usw. ein. Bevorzugte erfindungsgemäß brauchbare aromatische Kohlenwasserstoffe schließen solche mit 1 bis 2 aromatischen Ringen ein.

[0022] Der Begriff "nicht-aromatischer Kohlenwasserstoff" wird hier verwendet, um eine organische Verbindung auf Kohlenwasserstoffbasis zu bezeichnen, die keinen aromatischen Kern aufweist.

[0023] Für erfindungsgemäße Zwecke wird der Begriff "Kohlenwasserstoff" verwendet, um eine organische Verbindung mit einem vorwiegenden Kohlenwasserstoffcharakter zu bezeichnen. In dem Bereich dieser Definition kommt in Frage, dass eine Kohlenwasserstoffverbindung mindestens einen Nicht-Kohlenwasserstoffrest (z.B. Schwefel oder Sauerstoff) enthalten kann, vorausgesetzt dass der Nicht-Kohlenwasserstoffrest nicht die vorwiegende Kohlenwasserstoffnatur der organischen Verbindung ändert und/oder nicht reagiert, um die chemische Natur der Membran im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verändern.

[0024] Für erfindungsgemäße Zwecke wird der Begriff "Schwefelanreicherungsfaktor" hier verwendet, um das Verhältnis des Schwefelgehalts in dem Permeat geteilt durch den Schwefelgehalt in dem Einsatzmaterial zu bezeichnen.

[0025] Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Membranverfahrens erhaltene schwefelarme Retentatfraktion enthält typischerweise weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 50 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 30 ppm Schwefel. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Schwefelgehalt des gewonnenen Retentatstroms weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 10 Gew.-% des anfänglichen Schwefelgehalts des Einsatzmaterials.

[0026] Die Figur zeigt ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Membranverfahren. Ein Naphtha-Einsatzmaterialstrom **1**, der Schwefel- und Olefinverbindungen enthält, wird in Kontakt mit der Membran **2** gebracht. Der Einsatzmaterialstrom **1** wird in einen Permeatstrom **3** und einen Retentatstrom **4** geteilt. Der Retentatstrom **4** weist einen verminderten Schwefelgehalt auf, aber behält im Wesentlichen den Olefingehalt des Einsatzmaterialstroms **1**. Der Retentatstrom **4** kann ohne weitere Verarbeitung zu einem Benzinpool geleitet werden. Der Per-

meatstrom **3** enthält einen hohen Schwefelgehalt und wird mit herkömmlicher Schwefelverringerungstechnologie behandelt, um einen verminderten Schwefelpermeatstrom **5** zu erzeugen, der ebenfalls in einen Benzinpool gemischt wird.

[0027] Das Gesamtnaphthaproduct, das aus dem Retentatstrom **4** und dem verminderten Schwefelpermeatstrom **5** resultiert, weist vorteilhaft einen höheren Olefingehalt auf, wenn es mit dem Olefingehalt eines Produktstroms verglichen wird, der aus einer 100%igen Behandlung mit herkömmlicher Schwefelverringerungs-technologie, z.B. Hydrobehandlung, resultiert. Typischerweise beträgt der Olefingehalt des Gesamtnaphtha-produkts mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 80 Gew.-% des Gesamteinsatzmaterials, das über die Membran geleitet wird. Für erfindungsgemäße Zwecke wird der Begriff "Gesamtnaphthaproduct" hier verwendet, um die Gesamtmenge von schwefelarmer Retentatfraktion und schwefelvermindertem Permeatprodukt zu bezeichnen.

[0028] Der Retentatstrom **4** und der Permeatstrom **5** können zu einem Benzinpool kombiniert oder alternativ für verschiedene Zwecke verwendet werden. Beispielsweise kann der Retentatstrom **4** in den Benzinpool ge-mischt werden, während Permeatstrom **5** beispielsweise als Einsatzmaterialstrom in einen Reformer verwendet wird.

[0029] Die Menge des durch das System erzeugten Retentats **4** bestimmt den Gewinnungsanteil (% Gewin-nung), der der Anteil von Retentat **4** im Vergleich zu dem anfänglichen Naphtha-Einsatzmaterialstrom ist. Vor-zugsweise wird das Membranverfahren bei hohen Gewinnungsanteilen durchgeführt, um die Kosten zu sen-ken. Die Kosten pro Kubikmeter an behandeltem Naphtha hängen von solchen Faktoren wie Investitionsgüter-, Membran-, Energie- und Betriebskosten ab. Indem die Menge des Gewinnungsanteils steigt, steigt die erfor-derliche Membranselektivität für ein Einstufensystem, während die relativen Systemkosten sinken. Für eine Membran, die bei 50 % Gewinnung betrieben wird, ist ein Gesamtschwefelanreicherungsfaktor von 1,90 typisch. Bei 80 % Gewinnung ist ein Gesamtschwefelanreicherungsfaktor von 4,60 typisch. Fachleute werden verstehen, dass Systemkosten mit steigendem Gewinnungsanteil zurückgehen, da weniger Einsatzmaterial durch die Membran verdampft, was weniger Energie und weniger Membranfläche erfordert.

[0030] Im Allgemeinen enthält die schwefelarme Retentatfraktion mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 80 Gew.-% des gesamten über die Membran geleite-ten Einsatzmaterials. Eine derartig hohe Gewinnung von schwefelarmem Produkt liefert eine erhöhte Wirt-schaftlichkeit, indem das Volumen des Einsatzmaterials minimiert wird, das typischerweise durch kostspielige Schwefelverringerungstechnologien wie Hydrobehandlung behandelt wird. Typischerweise vermindert das Membranverfahren die Menge an Naphtha-Einsatzmaterial, das zur weiteren Schwefelverringerung geleitet wird, um 50 %, vorzugsweise um etwa 70 %, am meisten bevorzugt um etwa 80 %.

[0031] In dem erfindungsgemäßen Membranverfahren brauchbare Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien sind leichte Naphthas mit einem Siedebereich von etwa 50 °C bis etwa 105 °C. Das Verfahren kann auf thermisch gekrackte Naphthas wie Pyrolysebenzin und Cokernaphtha angewendet werden. In einer bevorzugten Aus-führungsform der Erfindung ist das Einsatzmaterial ein katalytisch gekracktes Naphtha, das in Verfahren wie Krackverfahren mit bewegtem Katalysatorbett (Thermoform Catalytic Cracking, TCC) und FCC hergestellt ist, da beide Verfahren in der Regel Naphthas erzeugen, die durch die Anwesenheit von olefinischen Ungesättigthei-ten und Schwefel gekennzeichnet sind. In der bevorzugteren Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlen-wasserstoffeinsatzmaterial ein FCC-Naphtha, wobei das am meisten bevorzugte Einsatzmaterial ein leichtes FCC-Naphtha (FCC light cat naphtha) mit einem Siedebereich von etwa 50 °C bis etwa 105 °C ist.

[0032] Erfindungsgemäß brauchbare Membranen sind solche Membranen mit einem ausreichenden Fluss und ausreichender Selektivität, um Schwefel enthaltende Verbindungen in Gegenwart von Naphtha permeie-ren zu lassen, das Schwefel- und Olefingesättigtheiten enthält. Die Membran weist in der Regel einen Schwefelanreicherungsfaktor von größer als 1,5, vorzugsweise größer als 2, insbesondere von etwa 2 bis etwa 20, am meisten bevorzugt von etwa 2,5 bis 15 auf. Vorzugsweise haben die Membranen eine asymmetrische Struktur, die als Gebilde definiert werden kann, das aus einer dichten ultradünnen oberen "Hautschicht" über einer dickeren porösen Substruktur des gleichen oder verschiedenen Materials zusammengesetzt ist. Die asymmetrische Membran ist typischerweise auf einem geeigneten porösen Unterlagen- oder Trägermaterial aufgebracht.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Membran eine aus einem Matrimid® 5218 oder einem Lenzing-Polyimidpolymer, wie in US-A-09/126 261 beschrieben, hergestellte Membran.

[0034] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die Membran eine, die ein Polymer auf Basis eines Siloxans als Teil der aktiven Trennschicht aufweist. In der Regel ist diese Trennschicht auf einem mikroporösen oder Ultrafiltrationsträger beschichtet. Beispiele für Membranstrukturen, die Polysiloxanfunktionalität einbeziehen, werden in US-A-4 781 733, US-A-4 243 701, US-A-4 230 463, US-A-4 493 714, US-A-5 265 734, US-A-5 286 280 und US-A-5 733 663 beschrieben.

[0035] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die Membran eine aromatische Polyharnstoff/Urethan-Membran wie in US-A-4 962 271 offenbart, dessen Polyharnstoff/Urethan-Membranen als Membranen gekennzeichnet werden, die einen Harnstoffindex von mindestens 20 %, aber weniger als 100 %, einen aromatischen Kohlenstoffgehalt von mindestens 15 Mol.%, eine Dichte an funktionellen Gruppen von mindestens etwa 10 pro 1000 g Polymer und ein C=O/NH-Verhältnis von weniger als etwa 8 aufweisen.

[0036] Die Membranen können in jeder zweckmäßigen Form wie Folien, Schläuche oder Hohlfasern verwendet werden. Folien können verwendet werden, um spiralförmig gewickelte Bauteile herzustellen, mit denen Fachleute vertraut sind. Alternativ können Folien verwendet werden, um einen flachen Stapelpermeator herzustellen, der eine Vielzahl von Membranschichten umfasst, die abwechselnd durch Einsatzmaterial/Retentat-Distanzstücke und Permeat-Distanzstücke getrennt sind. Diese Vorrichtung ist in US-A-5 104 532 beschrieben.

[0037] Schläuche können in Form von mehrschaligen Bauteilen verwendet werden, bei denen jeder Schlauch abgeflacht ist und parallel mit anderen abgeflachten Schläuchen angeordnet wird. Intern enthält jeder Schlauch ein Distanzstück. Benachbarte Paare von abgeflachten Schläuchen werden durch Schichten eines Distanzmaterials getrennt. Die abgeflachten Schläuche mit positioniertem Distanzmaterial werden in ein druckfestes Gehäuse eingepasst, das mit Flüssigkeitseingangs- und -ausgangsmittel ausgestattet ist. Die Enden der Schläuche werden geklemmt, um in Bezug auf die Schläuche in dem Gehäuse Trennungsinnen- und -außenzonen zu erzeugen. Eine Vorrichtung dieses Typs ist in US-A-4 761 229 beschrieben und beansprucht.

[0038] Hohlfasern können in gebündelten, an beiden Enden verkapselten Anordnungen verwendet werden, um Schlauchfolien zu bilden, und in ein Druckgefäß eingepasst werden, wodurch das Innere der Schläuche von dem Äußeren der Schläuche getrennt wird. Vorrichtungen dieses Typs sind in der Technik bekannt. Eine Modifikation des Standarddesigns bezieht die Teilung des Hohlfaserbündels in getrennte Zonen durch Verwendung von Trennwänden ein, die den Flüssigkeitsfluss auf der Schlauchseite des Bündels umleiten und Flüssigkeitsrinnen und Polarisierung auf der Schlauchseite verhindern. Diese Modifikation ist in US-A-5 169 530 beschrieben und beansprucht.

[0039] Mehrfache Trennelemente, seien es spiralförmig gewickelte, Platten- und Rahmen- oder Hohlfaserelemente können entweder in Reihe oder parallel verwendet werden. US-A-5 238 563 offenbart ein Mehrfachelementgehäuse, bei dem die Elemente parallel angeordnet sind, wobei eine Einsatzmaterial/Retentat-Zone durch einen durch zwei Schlauchfolien umschlossenen Raum definiert ist, die am selben Ende des Elements angeordnet sind.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren wendet selektive Membrantrennung an, die unter Pervaporations- oder Perstraktionsbedingungen durchgeführt wird. Vorzugsweise wird das Verfahren unter Pervaporationsbedingungen durchgeführt.

[0041] Das Pervaporationsverfahren beruht auf Vakuum oder Verdrängungsgas auf der Permeatseite, um das Permeat von der Oberfläche der Membran zu verdampfen oder anderweitig zu entfernen. Das Einsatzmaterial liegt im flüssigen und/oder gasförmigen Zustand vor. Wenn es im gasförmigen Zustand vorliegt, kann das Verfahren als Dampfpermeation beschrieben werden. Pervaporation kann bei einer Temperatur von etwa 25 °C bis 200 °C und höher durchgeführt werden, wobei die maximale Temperatur die Temperatur ist, bei der die Membran physikalisch beschädigt wird. Es ist bevorzugt, dass das Pervaporationsverfahren als einstufiger Arbeitsvorgang betrieben wird, um Kapitalkosten zu verringern.

[0042] Das Pervaporationsverfahren beruht allgemein auch auf Vakuum auf der Permeatseite, um das Permeat von der Oberfläche der Membran zu verdampfen und um den Konzentrationsgradienten als treibende Kraft, die das Trennverfahren antreibt, aufrecht zu erhalten. Die maximale bei der Pervaporation verwendete Temperatur ist die, die notwendig ist, um die Komponenten in dem Einsatzmaterial zu verdampfen, die selektiv durch die Membran permeieren sollen, während die Temperatur noch unterhalb der Temperatur ist, bei der die Membran physikalisch beschädigt wird. Alternativ zu einem Vakuum kann auf der Permeatseite ein Verdrängungsgas verwendet werden, um das Produkt zu entfernen. Bei dieser Betriebsart würde die Permeatseite bei

atmosphärischem Druck vorliegen.

[0043] In einem Perstraktionsverfahren diffundieren die Permeatmoleküle im Einsatzmaterial in die Membranfolie, migrieren durch die Folie und treten auf der Permeatseite unter Einfluss eines Konzentrationsgradienten wieder aus. Ein Flüssigkeitsverdrängungsfluss wird auf der Permeatseite der Membran verwendet, um den Konzentrationsgradienten als treibende Kraft aufrecht zu erhalten. Das Perstraktionsverfahren wird in US-A-4 962 271 beschrieben.

[0044] Erfindungsgemäß wird das schwefelangereicherte Permeat behandelt, um den Schwefelgehalt unter Verwendung von herkömmlichen Schwefelverringerungstechnologien zu vermindern, die Hydrobehandlung, Adsorption und katalytische Destillation einschließen, aber nicht darauf beschränkt sind. Spezielle Schwefelverringerungsverfahren, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Exxon Scanfining, IFP Prime G, CDTECH und Phillips S-Zorb ein, die in Tier 2/Sulfur Regulatory Impact Analysis, Environmental Protection Agency, Dezember 1999, Kapitel IV, 49–53 beschrieben sind.

[0045] Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind sehr signifikante Verminderungen im Naphthaschwefelgehalt erzielbar, in einigen Fällen ist unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Schwefelverminderung von 90 % unter wesentlicher oder signifikanter Beibehaltung der Menge von anfänglich in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinen leicht erzielbar. Die Gesamtmenge an Olefinverbindungen, die in dem gesamten Naphthaprodukt vorhanden sind, ist größer als 50 Gew.-%, beispielsweise 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt etwa 80 bis etwa 95 Gew.-% des Olefingehalts des ursprünglichen Einsatzmaterials.

[0046] Durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte schwefelarme Naphthas sind in einem Benzinpool-einsatzmaterial brauchbar, um hochwertige Benzin- und Leichtolefinprodukte zu liefern. Fachleute werden erkennen, dass unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhöhte Wirtschaftlichkeit und höhere Oktanwerte als Ganzes erzielbar sind, da der Teil des Gesamtnaphtha-Einsatzmaterials, der Vermischen und weitere Hydroverarbeitung erforderlich ist, in hohem Maße durch das erfindungsgemäße Verfahren verringert wird. Da außerdem der Teil des Einsatzmaterials, der eine Behandlung mit herkömmlichen olefinzerstörenden Schwefelverringerungstechnologien wie Hydrobehandlung erfordert, in hohem Maße verringert wird, weist das Gesamtnaphthaprodukt im Vergleich zu den Produkten, die 100%ig durch herkömmliche Schwefelverringerungstechnologien behandelt werden, einen signifikanten Anstieg des Olefingehalts auf.

[0047] Um die vorliegende Erfindung und deren Vorteile weiter zu veranschaulichen, werden die folgenden speziellen Beispiele gegeben. Die Beispiele werden als spezielle Veranschaulichung der beanspruchten Erfindung gegeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf die speziellen, in den Beispielen dargelegten Details beschränkt ist.

[0048] Alle Teile und Prozentanteile in den Beispielen sowie der restlichen Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

[0049] Weiterhin soll jeglicher Bereich von Zahlen, der in der Beschreibung oder den Ansprüchen genannt ist, wie jener, der für einen speziellen Satz von Eigenschaften, Maßeinheiten, Bedingungen, physikalischen Zuständen oder Prozentsätzen steht, ausdrücklich hier durch Bezugnahme oder anderweitig jegliche Zahl wörtlich einschließen, die in diesen Bereich fällt, einschließlich jeglicher Untergruppe von Zahlen innerhalb jeglichen derart genannten Bereichs.

BEISPIELE

[0050] Membranabschnitte werden für Pervaporationstests in einem Probenhalter montiert. Eine Einsatzmateriallösung von Naphtha, das aus einer Raffinerie erhalten wird, oder eine in dem Labor gemischte Modelllösung wird über die Membranoberfläche gepumpt. Die Ausrüstung ist so gestaltet, dass die Einsatzmateriallösung erwärmt werden und bis zu etwa 5 bar unter Druck gesetzt werden kann. Eine Vakuumpumpe wird mit einer Kühlzelle und danach mit der Permeatseite der Membran verbunden. Die Pumpe erzeugt auf der Permeatseite ein Vakuum von weniger als 2,67 kPa (20 mm Hg). Das Permeat wird in der Kühlzelle kondensiert und anschließend durch Gaschromatographie analysiert. Diese Experimente wurden bei niedriger Ausbeute (stage cut) durchgeführt, so dass weniger als 1 % des Einsatzmaterials als Permeat gesammelt wird. Ein Anreicherungsfaktor (AF) wird auf Basis des Schwefelgehalts in dem Permeat geteilt durch den Schwefelgehalt in dem Einsatzmaterial berechnet.

Beispiel 1

[0051] Eine kommerzielle Pervaporationsmembran (PERVAP® 1060) von Sulzer ChemTech, Schweiz, mit einer Polysiloxantrennschicht wurde mit einem 5-Komponentenmodelleinsatzmaterial getestet (Tabelle 1). Die Membran zeigte eine beachtliche Permeationsrate und einen Anreicherungsfaktor von 2,35 für Thiophen. Bei der höheren Temperatur des Naphtha-Einsatzmaterials hatten die Mercaptane (Alkyl-S) einen Anreicherungsfaktor von 2,37.

[0052] Die gleiche Membran wurde auch mit einem Raffinerienaphthastrom getestet (Tabelle 2). Die Verbindungen am schwereren Ende dieser Naphthaprobe wiesen höhere Siedepunkte auf als die Betriebstemperatur, was für diese Komponenten zu niedrigeren Permeationsraten durch die Membran führt. Eine Temperaturerhöhung ergibt höhere Permeationsraten.

[0053] Der Vergleich von Einsatzmateriallösungen zwischen Tabelle 1 und 2 zeigte, dass Lösungen mit sowohl relativ hohem als auch niedrigem Thiophengehalt in dem Membranpermeat angereichert werden können.

Tabelle 1

Pervaporationsexperimente mit Modelleinsatzmaterial

Membran von Beispiel 1	Einsatzmaterial	Permeat	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		24	71
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,0	4,3
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		1,32 (9,9)	1,35 (10,1)
1-Penten (Gew.-%)	11,9	26,2	23,1
2,2,4-Trimethylpentan (Gew.-%)	32,8	23,0	22,4
Methylcyclohexan (Gew.-%)	13,1	12,1	12,1
Toluol (Gew.-%)	42,2	38,6	42,5
Thiophen (ppm Schwefel)	248	581	540
Permeatfluss (kg/m ² /h)		1,3	6,2
Schwefelanreicherungsfaktor		2,35	2,18

Tabelle 2

Pervaporationsexperimente mit Raffinerienaphtha

Membran von Beispiel 1	Einsatzmaterial	Permeat	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		24	74
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,5	4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		1,12 (8,4)	1,27 (9,5)
Mercaptane (alle ppm Schwefel)	39	84	93
Thiophen	43	124	107
Methylthiophene	78	122	111
Tetrahydrothiophene	10	13	14
C ₂ -Thiophene	105	68	81
Thiophenol	5	1	2
C ₃ -Thiophene	90	24	35
Methylthiophenol	15	0	0
C ₄ -Thiophene	56	0	8
nicht identifizierter Schwefel im Benzinbereich	2	5	5
Benzothiophen	151	16	27
Alkylbenzothiophene	326	28	39
Permeatfluss (kg/m ² /h)		1,1	5,0
Schwefelanreicherungsfaktor (Thiophen)		2,91	2,51

Beispiel 2

[0054] Eine Polyimidmembran wurde gemäß den Verfahren von US-A-5 264 166 gestaltet und für die Pervaporation getestet. Eine Dope-Lösung, die 26 % Matrimid 5218 Polyimid, 5 % Maleinsäure, 20 % Aceton und 49 % N-Methylpyrrolidon enthielt, wurde bei 1,22 m/min (4 Fuß/Minute) mit einem Rakelabstand (blade gap) von 0,18 mm (7 mil) auf ein Polyestervliesgewebe gegossen. Nach etwa 30 Sekunden wurde das beschichtete Gewebe bei 22 °C in Wasser gequenscht, um die Membranstruktur zu bilden. Die Membran wurde mit Wasser gewaschen, um restliche Lösungsmittel zu entfernen, danach wurde das Lösungsmittel durch Eintauchen in 2-Propanon, gefolgt von Eintauchen in einem Bad aus gleichen Mischungen von Schmieröl/2-Propanon/Toluol ausgetauscht. Die Membran wurde luftgetrocknet, um eine asymmetrische Membran zu ergeben, die mit einem Konditionierungsmittel gefüllt war.

[0055] Zur Erprobung der Pervaporation wurde die Membran mit der Einsatzmateriallösung gespült und danach lösungsmittelfeucht in dem Zellenhalter montiert. Ergebnisse für ein 5-Komponentenmodelleinsatzmaterial sind in Tabelle 3 gezeigt. Interessanterweise verbesserte sich die Pervaporationsleistung bei der höheren Temperatur sowohl hinsichtlich des Flusses als auch der Selektivität, was anzeigt, dass Verfahrensbedingungen die Membranleistung vorteilhaft beeinflussen können. Die Membran zeigte einen Anreicherungsfaktor von 1,68 für Thiophen.

Tabelle 3

Pervaporationsexperimente mit Modelleinsatzmaterial

Membran von Beispiel 2	Einsatzmaterial	Permeat	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		24	67
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,3	4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		1,27 (9,5)	0,93 (7,0)
1-Penten (Gew.-%)	10,6	8,7	12,2
2,2,4-Trimethylpentan (Gew.-%)	34,5	32,3	31,6
Methylcyclohexan (Gew.-%)	13,6	13,6	13,2
Toluol (Gew.-%)	41,3	45,5	43,0
Thiophen (ppm Schwefel)	249	350	423
Permeatfluss (kg/m ² /h)		1,5	5,8
Schwefelanreicherungsfaktor		1,39	1,68

Beispiel 3

[0056] Eine weitere Polyimidmembran wurde gemäß den Verfahren von US-A-09/126 261 gestaltet und für die Pervaporation getestet. Eine Dope-Lösung, die 20 % Lenzing P84, 69 % p-Dioxan und 11 % Dimethylformamid enthielt, wurde bei 1,22 m/min (4 Fuß/Minuten) mit einem Rakelabstand von 0,18 mm (7 mil) auf ein Polyesterliesgewebe gegossen. Nach etwa 3 Sekunden wurde das beschichtete Gewebe bei 20 °C in Wasser gequenscht, um die Membranstruktur zu bilden. Die Membran wurde mit Wasser gewaschen, um restliche Lösungsmittel zu entfernen, und das Lösungsmittel wurde durch Eintauchen in 2-Butanon, gefolgt durch Eintauchen in ein Bad aus gleichen Mischungen von Schmieröl/2-Butanon/Toluol ausgetauscht. Die Membran wurde dann luftgetrocknet, um eine asymmetrische Membran zu ergeben, die mit einem Konditionierungsmittel gefüllt war.

[0057] Zur Erprobung der Pervaporation wurde die Membran mit der Einsatzmateriallösung gespült und danach lösungsmittelfeucht in dem Zellenhalter montiert. Ergebnisse mit Naphtha sind in Tabelle 4 gezeigt. Die Membran zeigte für Thiophen einen Anreicherungsfaktor von 4,69. Mercaptane (Alkyl-S) wiesen einen Anreicherungsfaktor von 3,45 auf. Bei einem Anteil von 99 % Gewinnung von Retentat betrug die Gewinnung von Olefinen in dem Retentat 98,6 %.

Tabelle 4

Pervaporationsexperimente mit Raffinerienaphtha

Membran von Beispiel 3	Einsatzmaterial	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		77
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		0,68 (5,1)
Mercaptane (alle ppm Schwefel)	40	138
Thiophen	55	257
Methylthiophene	105	339
Tetrahydrothiophene	11	34
C ₂ -Thiophene	142	220
Thiophenol	5	4
C ₃ -Thiophene	77	62
Methylthiophenol	12	8
C ₄ -Thiophen	49	15
nicht identifizierter Schwefel im Benzinbereich	3	15
Benzothiophen	62	26
Alkylbenzothiophene	246	45
Paraffine (alle Gew.-%)	4,32	4,15
Isoparaffine	30,99	18,58
Aromaten	20,79	25,44
Naphthene	11,49	7,89
Olefine	32,41	43,93
Permeatfluss (kg/m ² /h)		3,25
Schwefelanreicherungsfaktor (Thiophen)		4,69

[0058] Da ein großer Anteil der Olefine nicht durch die Membran permiiert ist, sondern in dem Retentat verblieben ist, wird der Oktanwert des Naphthas, das zu dem Benzinpool geleitet werden kann, verbessert.

Beispiel 4

[0059] Eine Polyimidkompositmembran wurde durch Rotationsbeschichtung (Spin Coating) von Matrimid 5218 auf einem mikroporösen Träger gebildet. Eine 20%ige Matrimidlösung in Dimethylformamid wurde 10 Sekunden bei 2000 UpM, danach 10 Sekunden bei 4000 UpM auf eine Nylonmembranscheibe mit 0,45 µm Porengröße (Millipore Corporation, Bedford, MA; Cat. # HNWP04700) beschichtet. Die Membran wurde danach luftgetrocknet. Die Membran wurde direkt mit Naphtha-Einsatzmaterial getestet (Tabelle 5) und zeigte für Thiophen einen Anreicherungsfaktor von 2,68. Mercaptane (Alkyl-S) wiesen einen Anreicherungsfaktor von 1,41 auf. Bei einem Anteil von 99 % Gewinnung von Retentat betrug die Gewinnung von Olefinen in dem Retentat 99,1 %.

Tabelle 5

Pervaporationsexperimente mit Raffinerienaphtha

Membran von Beispiel 4	Einsatzmaterial	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		78
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		0,57 (4,3)
Mercaptane (alle ppm Schwefel)	23	32
Thiophen	66	176
Methylthiophene	134	351
Tetrahydrothiophene	16	34
C ₂ -Thiophene	198	356
Thiophenol	6	9
C ₃ -Thiophene	110	166
Methylthiophenol	13	14
C ₄ -Thiophene	75	66
nicht identifizierter Schwefel im Benzinbereich	4	8
Benzothiophen	73	95
Alkylbenzothiophene	108	110
Paraffine (alle Gew.-%)	4,42	3,69
Isoparaffine	28,02	21,70
Aromaten	23,09	33,00
Naphthene	11,14	11,61
Olefine	33,33	30,00
Permeatfluss (kg/m ² /h)		0,90
Schwefelanreicherungsfaktor (Thiophen)		2,68

Beispiel 5

[0060] Eine Polyharnstoff/Urethan (PUU)-Kompositmembran wurde durch Beschichtung eines porösen Substrats gemäß den Verfahren von US-A-4 921 611 gebildet. Zu einer Lösung von 0,7866 g Toluoldiisocyanat-terminiertem Polyethylenadipat (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI; Cat. # 43,351-9) in 9,09 g p-Dioxan wurden 0,1183 g 4,4'-Methylendianilin (Aldrich; # 13,245-4) gelöst in 3,00 g p-Dioxan gegeben. Als die Lösung begann in den Gelzustand überzugehen, wurde sie mit einem Rakelabstand von 0,09 mm (3,6 mil) auf eine mikroporöse Polytetrafluorethylen (PTFE)-Membran mit 0,2 µm Porengröße (W.L. Gore, Elkton, MD) beschichtet. Das Lösungsmittel verdampfte, um einen kontinuierlichen Film zu ergeben. Die Kompositmembran wurde dann 1 Stunde in einem Ofen bei 100 °C erwärmt. Die fertige Kompositmembranstruktur wies eine 3 µm dicke PUU-Beschichtung auf, gemessen durch Rasterelektronenmikroskopie.

[0061] Die Membran wurde direkt mit Naphtha getestet (Tabelle 6). Die Membran zeigte einen Anreicherungsfaktor von 7,53 für Thiophen und 3,15 für Mercaptane.

Tabelle 6

Pervaporationsexperimente mit Raffinerienaphtha

Membrane von Beispiel 5	Einsatzmaterial	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		78
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		0,35 (2,6)
Mercaptane (alle ppm Schwefel)	8	25
Thiophen	49	370
Methylthiophene	142	857
Tetrahydrothiophene	14	38
C ₂ -Thiophene	186	604
Thiophenol	6	12
C ₃ -Thiophene	103	224
Methylthiophenol	20	26
C ₄ -Thiophene	62	99
nicht identifizierter Schwefel im Benzinbereich	1	11
Benzothiophen	101	320
Alkylbenzothiophene	381	490
Permeatfluss (kg/m ² /h)		0,038
Schwefelanreicherungsfaktor (Thiophen)		7,53

Beispiel 6

[0062] Eine Polyharnstoff/Urethan (PUU)-Kompositmembran wurde wie in Beispiel 5 gebildet, aber indem p-Dioxan mit N,N-Dimethylformamid (DMF) ersetzt wurde. Zu 0,4846 g Toluoldiisocyanat-terminiertem Polymethylenadipat (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI; Cat. # 43,351-9) in 3,29 g DMF wurden 0,0749 g 4,4'-Methylendianilin (Aldrich; # 13,245-4) gelöst in 0,66 g DMF gegeben. Als die Lösung begann in den Gelzustand überzugehen, wurde sie mit einem Rakelabstand von 0,09 mm (3,6 mil) auf eine mikroporöse Polytetrafluorethylen (PTFE)-Membran mit 0,2 µm Porengröße (W.L. Gore, Elkton, MD) beschichtet. Das Lösungsmittel verdampfte, um einen kontinuierlichen Film zu ergeben. Die Kompositmembran wurde dann 2 Stunden in einem Ofen bei 94 °C erwärmt. Die fertige Kompositmembranstruktur wies ein PUU-Beschichtungsgewicht von 6,1 g/m² auf. Die Membran wurde direkt mit Naphtha getestet (Tabelle 7). Die Membran zeigte einen Anreicherungsfaktor von 9,58 für Thiophen und 4,15 für Mercaptane (Alkyl-S). Bei einem Anteil von 99 % Gewinnung von Retentat betrug die Gewinnung von Olefinen in dem Retentat 99,2 %.

Tabelle 7

Pervaporationsexperimente mit Raffinerienaphtha

Membran von Beispiel 6	Einsatzmaterial	Permeat
Einsatzmaterialtemperatur (°C)		75
Einsatzmaterialdruck (bar)		4,5
Permeatdruck (kPa (mm Hg))		0,37 (2,8)
Mercaptane (alle ppm Schwefel)	20	84
Thiophen	33	321
Methylthiophene	83	588
Tetrahydrothiophene	10	45
C ₂ -Thiophene	105	413
Thiophenol	4	8
C ₃ -Thiophene	60	156
Methylthiophenol	12	19
C ₄ -Thiophene	24	116
nicht identifizierter Schwefel im Benzinbereich	0	5
Benzothiophen	44	247
Alkylbenzothiophene	44	245
Paraffine (alle Gew.-%)	4,00	1,91
Isoparaffine	29,48	10,33
Aromaten	26,18	57,91
Naphthene	10,46	4,98
Olefine	29,88	24,87
Permeatfluss (kg/m ² /h)		0,085
Schwefelanreicherungsfaktor (Thiophen)		9,58

Beispiel 7

[0063] Ein leichtes FCC-Naphtha mit einem Siedebereich von 50 bis 98 °C enthält 300 ppm an S-Verbindungen. Es wird mit einer Geschwindigkeit von 100 m³/h in ein bei 98 °C betriebenes Membranpervaporationssystem gepumpt.

[0064] Eine Schwefelanreicherungsmembran mit einer Permeationsrate von 3 kg/m²/h wird in ein spiralförmig gewickeltes Bauteil eingebracht, das 15 m² Membran enthält. Das Bauteil enthält Einsatzmaterialdistanzstücke, Membran und Permeatdistanzstücke, die um einen zentralen perforierten Metallsammelschlauch gewickelt sind. Haftmittel werden verwendet, um die Einsatzmaterial- und Permeatkanäle zu trennen, die Materialien an den Sammelschlauch zu binden und das äußere Gehäuse abzudichten. Die Bauteile sind 1,22 m (48 Inch) lang und weisen einen Durchmesser von 0,20 m (8 Inch) auf. 480 dieser Bauteile werden in Druckgehäusen wie einem Einstufensystem montiert. Auf der Permeatseite wird Vakuum aufrechtgehalten. Das kondensierte Permeat wird bei einer Geschwindigkeit von 30 m³/h gesammelt und enthält mehr als 930 ppm S-Verbindungen. Der Gesamtanreicherungsfaktor für S-Verbindungen beträgt 3,1. Dieses Permeat wird zu herkömmlicher Hydrobehandlung geleitet, um den S-Gehalt auf 30 ppm zu vermindern, und danach zu dem Benzinpool geleitet.

[0065] Das aus dem Pervaporationssystem bei 70 m³/h erzeugte Retentat enthält weniger als 30 ppm Schwefelverbindungen. Dieses Naphtha wird zu dem Benzinpool geleitet. Das Verfahren verminderte die Menge an Naphtha, das zur herkömmlichen Hydrobehandlung geleitet wird, um 70 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung des Schwefelgehalts eines Naphtha-Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialstroms unter wesentlicher Beibehaltung der Menge an Olefinverbindungen im Einsatzmaterialstrom, bei dem i) ein Naphtha-Einsatzmaterial unter Perstraktions- oder Pervaporationsbedingungen mit einer Membrantrennzone in Kontakt gebracht wird, die eine Membran mit ausreichendem Fluss und Selektivität enthält, um eine schwefelangereicherte Permeatfraktion und eine schwefelarme Retentatfraktion mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm Schwefel und mit mehr als 50 Gew.-% des Olefins im Naphtha-Einsatzmaterial zu trennen, wobei die Membran einen Schwefelanreicherungsfaktor von größer als 1,5 aufweist und eine Polyimidmembran, eine Polyharnstoff-Urethanmembran oder eine Polysiloxanmembran ist, wobei das Naphtha-Einsatzmaterial leichtes Naphtha mit einem Siedebereich von 50 °C bis 105 °C ist und Schwefel enthaltende aromatische Kohlenwasserstoffe, Schwefel enthaltende nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe und Olefinverbindungen umfasst, wobei die schwefelangereicherte Permeatfraktion im Vergleich zum Naphtha-Einsatzmaterial hinsichtlich Schwefel enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe und Schwefel enthaltender nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffe angereichert ist,
ii) die schwefelarme Retentatfraktion als ein Produktstrom gewonnen wird,
iii) die schwefelangereicherte Permeatfraktion einem Nicht-Membranverfahren unterworfen wird, um den Schwefelgehalt zu verringern und einen schwefelverminderten Permeatproduktstrom zu liefern und
iv) ein schwefelverminderter Permeatproduktstrom gewonnen wird, wobei die Gesamtmenge an Olefinverbindungen, die im Retentatproduktstrom und dem Permeatproduktstrom vorhanden sind, mindestens 50 Gew.-% der in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinverbindungen beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Membrantrennzone unter Pervaporationsbedingungen betrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Membrantrennzone unter Perstraktionsbedingungen betrieben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Gesamtmenge an Olefinverbindungen im Retentatproduktstrom und Permeatproduktstrom 50 bis 90 Gew.-% der in dem Einsatzmaterial vorhandenen Olefinverbindungen beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Schwefelgehalt der schwefelarmen Fraktion weniger als 50 ppm beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Schwefelgehalt der schwefelarmen Fraktion weniger als 30 ppm beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Naphtha des Einsatzmaterialstroms Kracknaphtha oder Co-kernaphtha oder straight-run Naphtha ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Kracknaphtha Fließbettkracknaphtha (FCC-Naphtha) ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die schwefelarme Retentatfraktion mindestens 70 Gew.-% des Gesamteinsatzmaterials umfasst.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zur Verringerung des Schwefelgehalts die schwefelangereicherte Permeatfraktion einem Hydrobehandlungsverfahren oder einem Adsorptionsverfahren oder einem katalytischen Destillationsverfahren unterworfen wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Membran einen Schwefelanreicherungsfaktor von größer als 2 aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Membran einen Schwefelanreicherungsfaktor im Bereich von 2 bis 20 aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ferner der schwefelarme Retentatproduktstrom und der schwefelverminderter Permeatproduktstrom kombiniert werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIGUR

