

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 284 672 A5**



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 7/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 332 262 0	(22)	31.08.89	(44)	21.11.90
(31)	238,854	(32)	31.08.88	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Schreiner, James L.; Britton, Robert A.; Dickson, Charles Th.; Pehler Jr., Frederick A., US
(73)	Exxon Chemical Patents Inc., Baytown, US
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffeinsatzgutes

(55) Paraffine, linear; Reinigungsverfahren; Adsorptionsmittel, fest zeolithisch; Desorptionsmittel; Toluol
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffeinsatzgutes, insbesondere zur Reinigung linearer Paraffine, bei dem ein lineare Paraffine enthaltender Kohlenwasserstoffstrom, der mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen, und Farbkörpern verunreinigt ist, doch im wesentlichen frei von Olefinen ist, mit einem festen zeolithischen Adsorptionsmittel wie ein NaX- oder MgY-Zeolith in Kontakt gebracht wird. Nach der Adsorption wird das feste zeolithische Adsorptionsmittel mit einem Alkyl-substituierten aromatischen Desorptionsmittel wie Toluol desorbiert.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffeinsatzgutes, das lineare Paraffine und einen oder mehrere Verunreinigungsstoffe umfaßt, die aus aromatischen Verbindungen, stickstoffhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen Verbindungen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, Farbkörpern und Gemischen davon ausgewählt sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren die Stufen umfaßt:
 - a) Inkontaktbringen eines flüssigen Einsatzstoffstromes des Kohlenwasserstoffeinsatzgutes mit einem Adsorptionsmittel, das einen Zeolith mit einer durchschnittlichen Porengröße von 6 bis 15 Angström unter für die Adsorption der Verunreinigungsstoffe durch den Zeolith geeignete Bedingungen umfaßt, um einen mit dem Verunreinigungsstoff belasteten Zeolith zu erzeugen; und
 - b) Desorbieren des mit dem Verunreinigungsstoff belasteten Zeoliths unter Verwendung eines Desorptionsmittels, das ein Alkylsubstituiertes Benzen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Porengröße zwischen 6, 8 und 10 Angström liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zeolith im wesentlichen in Form von zerkleinerten oder perlenförmigen Teilchen vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zeolith ein Zeolith des Typs Y mit wahlweise ausgetauschten Kationen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zeolith des Typs Y mit einem Alkali- und Erdalkalimetallkation ausgetauschte Kationen aufweist und vorzugsweise ein MgY-Zeolith ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zeolith ein Zeolith des Typs X, vorzugsweise ein NaX-Zeolith, ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der flüssige Einsatzstoffstrom mit dem Zeolith bei einer stündlichen Masseraumgeschwindigkeit von 0,2 bis 2,5, vorzugsweise von 0,75 bis 2,0, in Kontakt gebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es weiterhin das Inkontaktbringen des mit dem Verunreinigungsstoff belasteten Zeoliths mit dem Desorptionsmittel bei einer stündlichen Masseraumgeschwindigkeit für das Desorptionsmittel von 0,1 bis 2,5, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5, umfaßt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Inkontaktbringen in Stufe a) bei einer Temperatur von 20°C bis 250°C, vorzugsweise von 100°C bis 150°C, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in dem Einsatzstoffstrom vorhandenen aromatischen Verbindungen in einer Konzentration von 0,1 bis 10,0 Ma.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3,0 Ma.-%, vorhanden sind, und vorzugsweise aus Alkylsubstituierten Benzenen, Indanen, Alkylsubstituierten Indanen, Naphthalenen, Tetralinen, Alkylsubstituierten Tetralinen, Biphenylen, Acenaphthenen und Gemischen davon ausgewählt sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in dem Einsatzstoffstrom vorhandenen stickstoffhaltigen Verbindungen in einer Konzentration von bis zu 500 wppm, vorzugsweise von etwa 1,0 bis etwa 200 wppm, vorhanden sind, und vorzugsweise aus der aus Indolen, Chinolinen, Pyridinen und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in dem Einsatzstoffstrom vorhandenen schwefelhaltigen Verbindungen in einer Konzentration von bis zu 100 wppm, vorzugsweise von 1,0 bis 15 wppm, vorhanden sind, und vorzugsweise aus der aus Sulfiden, Thiophenen, Mercaptanen und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in dem Einsatzstoffstrom vorhandenen Farbkörper in einer Menge vorhanden sind, die ausreicht, um einen Pt/Co-Wert von bis zu 30, vorzugsweise zwischen 5 und 20, entsprechend Messung nach ASTM D-1209, zu erzeugen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen Phenole umfassen und daß die in dem Einsatzstoffstrom vorhandenen Phenole in einer Konzentration von bis zu 600 wppm, und vorzugsweise zwischen 10 und 150 wppm, vorhanden sind.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Desorptionsmittel Toluol, und vorzugsweise mindestens 95 % Toluol, umfaßt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Desorptionsmittel gelöstes Wasser umfaßt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in dem Toluol vorhandene Menge gelösten Wassers bis zu 500 wppm, vorzugsweise von 50 bis 300 wppm, beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß es weiterhin die Trennung des Desorptionsmittels von den Verunreinigungsstoffen nach der Desorptionsstufe, vorzugsweise durch Destillation, und Rückführung des Desorptionsmittels in die Desorptionsstufe umfaßt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorptionsmittel weiterhin ein aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Kaolin und Attapulgit ausgewähltes anorganisches Bindemittel umfaßt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gereinigte lineare Paraffinprodukt, das nach dem Verfahren erzeugt wurde, eine Reinheit von mindestens 98,5 Ma.-%, vorzugsweise von mindestens 99,7 Ma.-%, aufweist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produkt nicht über 100 wppm (vorzugsweise nicht über 10 wppm) aromatische Kohlenwasserstoffe, nicht über 1 wppm stickstoffhaltige Verbindungen, nicht über 0,1 wppm schwefelhaltige Verbindungen und nicht über 10 wppm sauerstoffhaltige Verbindungen enthält.
22. Lineares Paraffin, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Reinheit von mindestens 98,5 Ma.-%, vorzugsweise von mindestens 99,7 Ma.-%, aufweist, und das nicht über 100 wppm (vorzugsweise nicht über 10 wppm) aromatische Kohlenwasserstoffe, nicht über 1 wppm stickstoffhaltige Verbindungen, nicht über 0,1 wppm schwefelhaltige Verbindungen und nicht über 10 wppm sauerstoffhaltige Verbindungen enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung, Reinigung und Isolierung von Paraffinen. Genauer gesagt, betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung linearer Paraffine, und speziell der im Kerosinbereich liegenden linearen Paraffine, durch die Entfernung von Verunreinigungsstoffen daraus wie aromatische Verbindungen, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen sowie sauerstoffhaltige Verbindungen wie Phenole.

Wie innerhalb eines jeden Kohlenwasserstoffproduktes, dessen Ausgangsstoff Rohöl ist, umfaßt der Reinheitsgrad, auf den die Paraffine raffiniert werden können, einen großen Bereich, d. h. von einer verhältnismäßig rohen Qualität bis zu einer verhältnismäßig reinen Qualität. Während jede Paraffinqualität einem kommerziellen Verwendungszweck dient, gibt es bestimmte Anwendungsgebiete, die ein Paraffinprodukt von außergewöhnlicher Reinheit erfordern. Bestimmte dieser Anwendungsgebiete erfordern ein Paraffinprodukt, dessen Zusammensetzung im wesentlichen auf lineare Paraffine begrenzt ist, die alternativ als normale, unverzweigte oder geradkettige Paraffine bezeichnet werden können. Eines dieser speziellen Anwendungsgebiete ist die Herstellung von Detergenzien, in denen die linearen Paraffine als Alkylbestandteile von sulfonierten Alkylaryl- und Alkyl-sulfonierten synthetischen Detergenzien dienen. Lineare Paraffine werden bei derartigen Herstellungen bevorzugt, da sie in ein Produkt mit hervorragenden reinigenden Eigenschaften resultieren, das darüber hinaus eine außergewöhnlich gute biologische Abbaubarkeit im Vergleich zu synthetischen Detergenzien, die aus verzweigten Detergenzien hergestellt werden, aufweist.

Andere wichtige Einsatzgebiete für im wesentlichen reine lineare Paraffine umfassen ihre Verwendung als Ingredienzien für die Herstellung flamm sicherer Mittel; als Reaktionsverdünnungsmittel; Lösungsmittel, Zwischenprodukte bei Aromatisierungsreaktionen; Weichmacher; und ihre Verwendung bei der Herstellung von Protein-Vitaminkonzentraten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Leider sind im wesentlichen reine lineare Paraffine extrem schwer zu gewinnen. Lineare Paraffine, die für denttechnischen und kommerziellen Gebrauch vorgesehen sind, werden nicht durch Synthese erzeugt, sondern statt dessen aus natürlich auftretenden Kohlenwasserstoffquellen isoliert und typischerweise aus der im Kochbereich liegenden Kerosinfraktion von natürlichen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien (wobei sich der hierin verwendete Terminus „Kerosinbereich“ aus einem Siedepunktbereich zwischen etwa 182°C bis 277°C bezieht). Diese Einsatzmaterialien bestehen aus einer großen Anzahl von Kohlenwasserstoffbestandteilen und schließen zusätzlich zu den Paraffinen Verunreinigungsstoffe wie aromatische Verbindungen, heteroatomare Verbindungen wie schwefelhaltige Verbindungen, stickstoffhaltige Verbindungen sowie sauerstoffhaltige Verbindungen (d. h. Phenole) ein.

Die für Abtrennung der linearen Paraffinkomponente von derartigen Einsatzmaterialien verwendeten kommerziellen Verfahren sind im allgemeinen nicht ausreichend präzise, um ein im wesentlichen reines lineares Paraffinprodukt zu ergeben. Statt dessen kann das im Kerosinbereich angesiedelte lineare Paraffinprodukt die zuvor ausgeführten Verunreinigungsstoffe in Mengen enthalten, die ausreichen, die Verwendung des Produktes für die zuvor geschilderten speziellen Anwendungsgebiete auszuschließen.

Die wichtigsten, nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Qualitätsverbesserung von linearen Paraffinen im Kerosinbereich zu im wesentlichen reinen linearen Paraffinen stellt das schwache Hydrofining mit anschließender Säurebehandlung und das starke Hydrofining dar. Während die Säurebehandlung aus den im Kerosinbereich liegenden linearen Paraffinen die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt, stellt sie jedoch keine gänzlich zufriedenstellende Prozedur dar. Die Säurebehandlung spricht nur den aromatischen Bestandteil eines kontaminierten Paraffinstromes an, ohne daß die Produktreinheit hinsichtlich der heteroatomaren Verbindungen verbessert wird. Außerdem wirft die Säurebehandlung signifikante, die Gesundheit, Sicherheit, Industriehygiene und die Umweltqualität betreffende Fragen auf. Darüber hinaus kann die Säurebehandlung tatsächlich den Schwefelgehalt in dem Finalprodukt erhöhen.

Im allgemeinen sind Verfahren bekannt, wodurch die spezifischen Kohlenwasserstofffraktionen gereinigt und/oder aus einer verhältnismäßig rohen Quelle unter Verwendung von festen Adsorptionsmitteln isoliert werden können. Bei diesen dem Stand der Technik entsprechenden bekannten Verfahren wird ein Bett aus einem festen Adsorptionsmittel mit einem Kohlenwasserstoffstrom in entweder flüssiger oder dampfförmiger Phase unter für die Adsorption günstige Bedingungen in Kontakt gebracht. Während des Stadiums des Inkontaktbringens wird ein geringer Anteil des Kohlenwasserstoffstromes in die Poren des festen Adsorptionsmittels adsorbiert, wohingegen der Hauptanteil, der als ausfließendes Medium oder Raffinat bezeichnet werden kann, passiert.

Entsprechend dem Verfahren und dem betreffenden Produkt kann das Adsorptionsmittel dazu verwendet werden, entweder das gewünschte Produkt zu adsorbieren, das dann desorbiert und rückgewonnen wird, oder die ungewünschten Kontaminationsstoffe zu adsorbieren, so daß das ausfließende Medium das gereinigte Produkt darstellt.

In jedem Falle wird das feste Adsorptionsmittel in der Stufe des Inkontaktbringens allmählich mit dem adsorbierten Stoff gesättigt, so daß es dementsprechend in bestimmten Abständen desorbiert werden muß. Wenn das Adsorptionsmittel ungewünschte Kontaminationsstoffe enthält, ist die Desorption erforderlich, um das Adsorptionsmittel für die weitere Entfernung von Kontaminationsstoffen zu reinigen. Wenn das Adsorptionsmittel das gewünschte Produkt enthält, setzt die Desorption sowohl das Adsorptionsmittel für die weitere Abtrennung des gewünschten Produktes aus dem Kohlenwasserstoffstrom frei als auch das gewünschte Produkt aus dem Adsorptionsmittel für die Rückgewinnung und, falls gewünscht, für die weitere Behandlung.

Die Desorption wird im allgemeinen durch eine erste Isolierung der Adsorptionsmittelschicht von dem Kohlenwasserstoffstrom ausgeführt, und dann durch Inkontaktbringen der Adsorptionsmittelschicht mit einem Strom eines Stoffes, der dahingehend wirkt, daß der adsorbierte Stoff aus dem festen Adsorptionsmittel verdrängt wird. Dieser Stoff wird als Desorptionsmittel bezeichnet. Sobald die Desorption vollständig erfolgt ist, kann die Schicht des festen Adsorptionsmittels wieder mit dem Kohlenwasserstoffstrom in Kontakt gebracht werden.

Die Wirksamkeit des Adsorptions-/Desorptionsverfahrens wird durch mehrere kritische Faktoren, einschließlich des präzise ausgewählten Adsorptionsmittels der Temperatur, des Druckes, der Fließgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffstromes, der Konzentrationen der Zuflußstrombestandteile, und des Desorptionsmittels, bestimmt.

Die Auswahl eines geeigneten Desorptionsmittels für einen bestimmten Prozeß ist kritisch. Das Desorptionsmittel muß den adsorbierten Stoff effizient verdrängen, ohne daß die Fähigkeit des Adsorptionsmittels beeinträchtigt wird, den Stoff weiterhin zu adsorbieren, wenn die Adsorptionsmittelschicht bereits wieder mit dem Kohlenwasserstoffstrom in Kontakt kommt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sollte das Desorptionsmittel idealerweise von dem desorbierten Material leicht zu trennen sein, so daß das Desorptionsmittel in den Kreislauf zurückgeführt werden kann.

Darüber hinaus wird es bei Verfahren, wo der abfließende Strom das gereinigte Produkt enthält, unweigerlich zu einer gewissen Kontamination des gereinigten Produktes mit dem Desorptionsmittel kommen, wenn eine Schicht des festen Adsorptionsmittels, das der Desorption ausgesetzt wurde, wieder mit dem Kohlenwasserstoffstrom in Kontakt kommt, da die anschließende Adsorption von Verunreinigungsstoffen durch das feste Adsorptionsmittel das Desorptionsmittel verdrängen wird. Das anfänglich ausfließende Medium wird dementsprechend eine hohe Konzentration des Desorptionsmittels enthalten, die schnell sinken, aber dennoch über den Adsorptionszyklus hinweg meßbar bleiben wird. Bei diesen Verfahren ist dann hinsichtlich des Desorptionsmittels außerdem wichtig, daß es von dem gereinigten Produkt leicht getrennt werden kann. Das Desorptionsmittel sollte dann insgesamt die folgenden Qualitäten aufweisen: erstens, es sollte nicht teuer sein; zweitens, es sollte das adsorbierte Material wirksam aus dem Adsorptionsmittel verdrängen; drittens, nach Verdrängen des adsorbierten Stoffes aus dem Adsorptionsmittel sollte das Adsorptionsmittel weiterhin bereit sein, zusätzliches Material wirksam zu adsorbieren; viertens, es sollte selber leicht aus dem festen Adsorptionsmittel durch das Material verdrängbar sein, dessen Adsorption gewünscht wird; fünftens, es sollte aus dem adsorbierten Material leicht abscheidbar sein, um die Rückgewinnung und die Wiedereinführung des Desorptionsmittels in den Kreislauf zu ermöglichen, und sechstens, bei Verfahren, wo das gereinigte Produkt in dem abgehenden Strom enthalten ist, sollte das Desorptionsmittel leicht aus dem abgehenden Strom abtrennbar sein, um die Kontamination des Produktes zu vermeiden.

Der Umfang des bisherigen Standes der Technik auf diesem Gebiet demonstriert die Komplexität und den hohen Grad an Spezifität, die darin liegen, ein bestimmtes Einsatzgut, aus dem ein bestimmtes Produkt gewünscht wird, mit einer geeigneten Adsorptions-/Desorptionsmittelkombination unter angemessenen Bedingungen in Übereinstimmung zu bringen, um ein kommerziell annehmbares Verfahren zu ergeben.

Die US-A-2881862 offenbart die Trennung von aromatischen Verbindungen und Schwefelverbindungen von komplexen Kohlenwasserstoffströmen durch Adsorption auf einem „zeolithischen Metallalumosilicat“, das mit linearem Pentan (siehe Spalte 5, Zeile 49–54; Spalte 6, Zeile 8–12) desorbiert werden kann.

Die US-A-2950336 offenbart die Trennung von aromatischen Verbindungen und Olefinen von Kohlenwasserstoffgemischen, die auch Paraffine einschließen können, unter Verwendung eines zeolithischen Molekularsiebes, das durch Gasspülung, Evakuierung, Verdrängung mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder Dampfbehandlung mit anschließender Dehydratisierung (siehe Spalte 4, Zeile 38–48) desorbiert werden kann.

Die US-A-2978407 offenbart die Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen von Gemischen, die lineare Paraffine, Isoparaffine, zyklische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe einschließen, unter Verwendung von Molekularsieben mit einem Porendurchmesser von 13 Angström, die durch Gasspülung und/oder Evakuierung (siehe Spalte 2, Zeile 65–70) desorbiert werden können.

Die US-A-3063934 offenbart die Entfernung von aromatischen Verbindungen, Olefinen und Schwefel aus dem Einsatzprodukt für einen Naphthaisomerisationsreaktor unter Verwendung eines Molekularsiebes wie ein Linde-10X- oder ein Linde-13X-Molekularsieb, das dann unter Verwendung des abgehenden Stromes aus dem Isomerisationsreaktor (Spalte 2, Zeile 36–41) desorbiert werden kann.

Die US-A-3228995 und US-A-3278422 offenbaren beide im allgemeinen die Trennung von aromatischen und/oder Nichtkohlenwasserstoffen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Olefinen unter Verwendung eines Zeolith-Adsorptionsmittels. Der Zeolith wird mit einer polaren oder polarisierbaren Substanz, die vorzugsweise Ammoniak ist, desorbiert, obgleich auch Schwefeldioxid, Kohlendioxid, Alkohole, Glycole, halogenierte und nitrierte Verbindungen verwendet werden können.

Die US-A-4313014 offenbart die adsorptive Trennung von Cyclohexan von einem Cyclohexan/Cyclohexangemisch unter Verwendung eines Aluminosilicatzeoliths des Typs X und/oder Typs Y, der mit Trimethylbenzen (siehe Spalte 2, Zeile 3–11) desorbiert werden kann.

Die US-A-4567315 offenbart ein Verfahren für die Entfernung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus einem flüssigen Paraffin. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden zuerst von einem Zeolith-Molekularsiebmaterial des Typs X adsorbiert und anschließend unter Verwendung einer polaren oder polarisierbaren Substanz wie ein Alkohol oder Glykol (siehe Spalte 3, Zeile 65–68 und Spalte 7, Zeile 15–20) desorbiert. In einer dritten Stufe werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus der Zeolithschicht unter Verwendung eines Lösungsmittels wie n-Hexan, n-Heptan oder Isooctan (siehe Spalte 7, Zeile 26–30) desorbiert.

Die US-A-4571441 offenbart die Trennung eines substituierten Benzens von einem substituierten Benzenisomergemisch unter Verwendung eines Faujasit-artigen zeolithischen Adsorptionsmittels wie ein Zeolith des Typs X oder Y. In Abhängigkeit von der Natur des substituierten Benzens, dessen Rückgewinnung gewünscht wird, kann das verwendete Desorptionsmittel Toluol, Xylen, Dichlortoluol, Chlorxylen oder Trimethylbenzen, eine sauerstoffhaltige Substanz wie ein Alkohol oder Keton, oder Diethylbenzen (siehe Spalte 3, Zeile 35–59) sein.

Die SU-1298202 offenbart eine Methode zur Entfernung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus einem Paraffin-Einsatzstoff unter Verwendung eines festen Adsorptionsmittels wie Kieselsäuregel, amorphes Aluminosilicat oder Faujasit-artiger Zeolith. Eine Schicht des festen Adsorptionsmittels wird zuerst mit einem von aus einem früheren Reinigungszyklus gewonnenen gereinigten Paraffinstrom penetriert. Das Paraffin-Einsatzprodukt wird anschließend durch die feste Adsorptionsmittelschicht geleitet, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe daraus zu entfernen, bis der aromatische Gehalt des abgehenden Stromes einen spezifizierten Anteil erreicht. Die Desorption der adsorbierten aromatischen Kohlenwasserstoffe wird unter Verwendung von Dampf, Ammoniak, Isopropylalkohol, Aceton, Toluol oder dergleichen bei 50°C bis 500°C durchgeführt. Das Desorptionsmittel muß dann aus dem festen Adsorptionsmittel unter Verwendung einer Gasspülung bei 200°C bis 500°C entfernt werden, und die Schicht muß anschließend auf eine Temperatur zwischen 20°C und 150°C unter Verwendung von entweder einem Strom gereinigter Paraffine oder einem Gasstrom abgekühlt werden, bevor die Adsorptionsphase wieder fortgesetzt werden kann.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das effizient und wirtschaftlich eingesetzt werden kann, um ein lineares Paraffinprodukt von außergewöhnlicher Reinheit zu erzeugen, ohne daß von Säurebehandlung oder Hydrofining in der Endstufe Gebrauch gemacht werden muß. Ein hervorragender Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß in einen umfassenden Kohlenwasserstofftrennungs-, -reinigungs- und -isolierungsprozeß integriert werden kann, woraus sich eine außergewöhnliche Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit des Betriebes ergibt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Reinigung linearer Paraffine zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffeinsatzgutes, das lineare Paraffine und mindestens einen Kontaminationsstoff enthält, der aus der Gruppe der aromatischen Verbindungen, stickstoffhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen Verbindungen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, Farbkörper, und Gemischen davon ausgewählt ist. Dieses Verfahren umfaßt die Stufen von:

- a) Inkontaktbringen eines flüssigen Einsatzproduktstromes des Kohlenwasserstoffeinsatzgutes mit einem Adsorptionsmittel, das einen Zeolith mit einer durchschnittlichen Porengröße von 6 bis 15 Angström unter Bedingungen umfaßt, die für die Adsorption von mindestens einem Kontaminationsstoff durch den Zeolith geeignet sind, um einen mit dem Kontaminationsstoff belasteten Zeolith zu erzeugen; und
- b) Desorbieren des mit dem Kontaminationsstoff belasteten Zeoliths unter Verwendung eines Desorptionsmittels, das ein alkylsubstituiertes Benzen umfaßt.

Der bevorzugte Zeolith kann eine Porengröße von 6, 8 bis 10 Angström aufweisen und im wesentlichen die Form von zerkleinerten oder perlenförmigen Teilchen haben.

In einer besonderen Ausführungsform kann der Zeolith ein Zeolith des Typs Y sein, und insbesondere kann er vom Typ Y mit ausgetauschten Kationen sein. Die Kationen können aus der aus Alkali und Erdalkalimetallen bestehenden Gruppe ausgewählt sein.

In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform ist der Zeolith des Typs Y mit ausgetauschten Kationen ein MgY-Zeolith. Der Zeolith kann alternativ ein Zeolith des Typs X sein wie ein NaX-Zeolith.

In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird der flüssige Einsatzstoffstrom mit dem Zeolith bei einer stündlichen Masseraumgeschwindigkeit von 0,2 bis 2,5 in Kontakt gebracht, wobei eine stündliche Masseraumgeschwindigkeit von 0,75 bis 2,0 bevorzugt wird.

Gleichermaßen kann in einer bevorzugten Ausführungsform der mit Kontaminationsstoff belastete Zeolith mit dem Desorptionsmittel bei einer stündlichen Masseraumgeschwindigkeit des Desorptionsmittels von 0,1 bis 2,5 mit dem Desorptionsmittel in Kontakt gebracht werden, wobei eine stündliche Masseraumgeschwindigkeit von 0,3 bis 1,5 bevorzugt wird. Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Betriebstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 250°C, wobei ein Bereich von 100°C bis 150°C am meisten bevorzugt wird.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren in der Praxis für eine Vielzahl von Einsatzstoffen geeignet, die eine extrem unterschiedliche und mannigfaltige Ansammlung von Kontaminationsstoffen enthalten. Typische aromatische Verbindungen sind in dem Einsatzproduktstrom in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Ma.-% vorhanden, und noch typischer ist eine Konzentration von 0,5 bis 3,0 Ma.-%. Diese aromatischen Verbindungen können zum Beispiel Alkyl-substituierte Benzene, Indane, alkylsubstituierte Indane, Naphthalene, Tetraline, alkylsubstituierte Tetraline, Biphenyle, Acenaphthene und Gemische davon umfassen.

Der Einsatzproduktstrom kann stickstoffhaltige Verbindungen in typischen Konzentrationen von bis zu 500 wppm und noch typischeren Konzentrationen der stickstoffhaltigen Verbindungen von 1,0 bis 200 wppm enthalten. Typische stickstoffhaltige Verbindungen schließen Indole, Chinoline, Pyridine, und Gemische davon ein.

Schwefelhaltige Verbindungen können in dem Einsatzproduktstrom in typischer Konzentration von bis zu 100 wppm vorhanden sein, wobei eine Konzentration von 1,0 bis 15 wppm noch typischer ist. Diese schwefelhaltigen Verbindungen können zum Beispiel Sulfide, Thiophene, Mercaptane und Gemische davon umfassen.

Daneben können in dem Einsatzproduktstrom Farbkörper in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um einen Pt/Co-Wert von bis zu etwa 30, entsprechend ASTM D-1209-Messung, zu bewirken, obgleich ein Pt/Co-Wert zwischen 5 und 20 noch typischer ist.

Darüber hinaus kann der Einsatzproduktstrom heteroatomhaltige Verbindungen wie Phenole einschließen, die in dem Einsatzproduktstrom in einer Konzentration von bis zu etwa 600 wppm und noch üblicher in einer Konzentration zwischen etwa 10 und 150 wppm vorhanden sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Desorptionsmittel Toluol, und am bevorzugtesten sind mindestens etwa 95% Toluol. Das Desorptionsmittel kann gelöstes Wasser in Mengen von bis zu etwa 500 wppm, und noch spezieller von etwa 50 bis etwa 300 wppm, einschließen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Desorptionsmittel vorzugsweise von mindestens einem Verunreinigungsstoff nach der Desorptionsstufe getrennt, und das Desorptionsmittel wird zur Desorptionsstufe zurückgeführt. Das Desorptionsmittel kann von mindestens einem Verunreinigungsstoff durch jedes herkömmliche Mittel wie Destillation getrennt werden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Adsorptionsmittel kann ein anorganisches Bindemittel wie Siliciumdioxid, Aluminiumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid, Kaolin oder Attapulgit enthalten.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf das durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugte, gereinigte lineare Paraffinprodukt. Dieses gereinigte lineare Paraffinprodukt kann eine Reinheit von mindestens etwa 98,5 Ma.-% aufweisen, und es darf nicht über etwa 100 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, nicht über etwa 1 wppm stickstoffhaltige Verbindungen, nicht über etwa 0,1 wppm schwefelhaltige Verbindungen und nicht über etwa 0,1 wppm sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten.

Die Menge der in dem gereinigten linearen Paraffinprodukt vorhandenen aromatischen Verbindungen darf nicht über etwa 100 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe betragen, und die Reinheit des gereinigten linearen Paraffinproduktes kann mindestens bei etwa 99,7 Ma.-% liegen. Der Anteil der in dem gereinigten linearen Paraffinprodukt vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe darf nicht über etwa 10 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe liegen.

Schließlich umfaßt die Erfindung ein gereinigtes lineares Paraffin mit einer Reinheit von mindestens etwa 98,5 Ma.-%, das nicht über etwa 100 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe, nicht über etwa 1 wppm stickstoffhaltige Verbindungen, nicht über etwa 0,1 wppm schwefelhaltige Verbindungen, und nicht über etwa 10 wppm sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten darf. Der Anteil der in dem gereinigten linearen Paraffin vorhandenen aromatischen Verbindungen darf nicht über etwa 10 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe betragen, und die Reinheit des gereinigten linearen Paraffins kann mindestens etwa 99,7 Ma.-% betragen.

Die Menge der in dem gereinigten linearen Paraffin vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe darf nicht über etwa 10 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe betragen.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von linearen Paraffinen weist besonders in bestimmten anschließend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen mehrere wesentliche unterschiedende Merkmale auf, die dem Verfahren gegenüber dem Stand der Technik wesentliche Vorteile verleihen.

Erstens können die Adsorptions- und Desorptionsphasen vollständig in der flüssigen Phase bei im wesentlichen konstanten Temperaturen durchgeführt werden. Die Tatsache eliminiert Zeit und Kosten einschließlich erhöhte Beanspruchung der Einrichtungen, die nach dem bisherigen Stand der Technik aus dem Wechsel zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase resultieren.

Zweitens verwendet das erfindungsgemäße Verfahren ein nichtpolares Desorptionsmittel, das weitestgehend verfügbar, preiswert und sowohl leicht aus dem festen Adsorptionsmittel als auch aus dem Produkt abzutrennen ist. Die Verwendung eines nichtpolaren Desorptionsmittels eliminiert außerdem die Notwendigkeit des Waschens, Spülens oder anderer Behandlung der festen Adsorptionsmittelschicht nach der Desorptionsstufe, außer vor erneutem Inkontaktbringen der festen Adsorptionsmittelschicht mit dem Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstrom.

Drittens werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Adsorptions- und Desorptionsstufen im Gegenstrom durchgeführt. Die Anwendung der Gegenstromtechnik resultiert in einer effizienten Nutzung des Desorptionsmittels und führt daher auch zu einer verbesserten Adsorption.

Viertens wurde erfindungsgemäß ermittelt, daß die anfänglichen Vorteile durch die Anwendung der Gegenstromtechnik verwirklicht werden können, indem die Adsorptionsstufe im Rücklaufstrombetrieb durchgeführt wird. Diese verhindert das auf den Dichtegradienten beruhende nachteilige Rückmischen (backmixing), das während der Aufwärts-Adsorption auftritt, wenn das relativ dichte Toluol aus dem festen Adsorptionsmittel durch den verhältnismäßig leichten Paraffinzufußstrom verdrängt wird. Darüber hinaus können durch die Verwendung einer niedrigeren Massegeschwindigkeit während der im Gegenstrom durchgeführten Desorption im Aufwärtsstrombetrieb Probleme mit dem Anheben der Schicht wesentlich reduziert werden. Fünftens wurde festgestellt, daß der Wirkungsgrad hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Verwendung von Recycle-Techniken für die Rückführung und Rückgewinnung des Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstromes und des Desorptionsmittels, die am Ende der entsprechenden Adsorptions- und Desorptionszyklen in dem Adsorber bleiben, signifikant erhöht werden kann.

Sechstens verwendet das erfindungsgemäße Verfahren eine gewöhnliche, hochmoderne Analysetechnik, um die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstromes zu überwachen. Diese Technik, die als Superkritische Flüssigkeitschromatografie (SFC) bezeichnet wird, stellt eine außergewöhnlich genaue Methode zur Ermittlung der richtigen Zykluszeit zwischen Adsorption und Desorption zur Verfügung, indem ein besserer Nachweis für die Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe als durch die herkömmliche Technologie erfolgt.

Siebtens wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Stickstoffabschirmung verwendet, um das gesamte Verfahren unter sauerstofffreien Bedingungen durchzuführen. Dadurch wird die Einleitung von Sauerstoff in die Kohlenwasserstoff- und Desorptionsmittelströme vermieden, die andernfalls zur oxidativen Degradation der Bestandteile des zugeführten Kohlenwasserstoffes und folglich zur Bildung ungewünschter Nebenprodukte führen könnte.

Die Gesamtwirkung dieser Vorteile kann unter Bezugnahme auf die Tatsache bewertet werden, daß es das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, mindestens 95% der in der anfänglichen Kohlenwasserstoffcharge vorhandenen linearen Paraffine, die in die feste Adsorptionsmittelschicht bei einem einzigen Adsorptions-/Desorptionszyklus eingeleitet werden, ohne Erwärmen, Abkühlen, Waschen, Spülen oder Wechseln zwischen dampfförmiger und flüssiger Phase zurückzugewinnen. Die Messung des Wirkungsgrades wird im folgenden als „einmalig durchgeführte“ (once-through) Paraffinrückgewinnung bezeichnet.

Das zur Bildung des Kohlenwasserstoffstromes, der entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden soll, verwendete Einsatzprodukt, kann jede Kohlenwasserstofffraktion sein, die mit aromatischen und/oder heteroatomaren Verbindungen kontaminierte lineare Paraffine einschließt. Typisch sind die in dem Einsatzproduktstrom vorhandenen Paraffine mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C_8 – C_{22} .

Ein für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes Einsatzprodukt ist das lineare Paraffinprodukt aus einem Verfahren für die Abtrennung linearer Paraffine aus einer im Kerosinbereich liegenden Kohlenwasserstofffraktion. Der von einem derartigen Verfahren abgehende Strom aus linearem Paraffin wird typischerweise hauptsächlich aus linearen Paraffinen bestehen, die aufgrund der Natur des rohen Ausgangsmaterials, aus dem sie isoliert wurden, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie auch mit heteroatomaren Verbindungen kontaminiert sind.

Den Fachleuten auf dem Gebiet wird klar sein, daß Einsatzprodukte, die durch das erfindungsgemäße Verfahren behandelt werden können, ein extrem vielfältiges Spektrum von Kontaminationsstoffen enthalten, das hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen wie auch aus Farbkörpern zusammengesetzt ist. Während repräsentative Kategorien dieser Kontaminationsstoffe anschließend beschrieben werden, ist die spezifische Aufzählung dieser Kategorien hierin daher nur erläuternd und sollte nicht als einschränkend oder erschöpfend angesehen werden.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe können in dem Kohlenwasserstoffstrom in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10,0 Ma.-% und typischerweise in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 3,0% vorhanden sein.

In dem Einsatzmaterial vorhandene typische aromatische Verbindungen umfassen monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Alkyl-substituierte Benzene, Tetraline, Alkyl-substituierte Tetraline, Indane und Alkyl-substituierte Indane; und bicyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalene, Biphenyle und Acenaphthene.

Das Einsatzmaterial kann sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten. Die in dem Einsatzmaterial am häufigsten gefundenen sauerstoffhaltigen Verbindungen sind Phenole, die in dem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial in einer Konzentration von bis zu etwa 600 wppm vorhanden sein können. Noch typischer ist eine in dem Einsatzmaterial vorhandene Phenolkonzentration von zwischen etwa 10 wppm und 150 wppm.

Die Menge der schwefelhaltigen Verbindungen in dem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial kann ebenfalls bei etwa 100 wppm liegen. Typisch ist der Schwefelgehalt von etwa 1 wppm bis 15 wppm. In dem Einsatzmaterial vorhandene typische schwefelhaltige Verbindungen umfassen Sulfide. Thiophene und Mercaptane können in Mengen bis zu etwa 1 wppm vorhanden sein.

Stickstoffhaltige Verbindungen können in dem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial in einer Konzentration von bis zu etwa 500 wppm vorhanden sein. Noch typischer ist eine Konzentration von stickstoffhaltigen Verbindungen zwischen 1,0 wppm und 200 wppm. In dem Einsatzmaterial vorhandene typische stickstoffhaltige Verbindungen umfassen Indole, Chinoline und Pyridine. Zusätzlich zu den zuvor erwähnten Kontaminationsstoffen kann das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigende Einsatzmaterial Farbkörper enthalten. Die Pt/Co-Farbe des Einsatzmaterials kann entsprechend der ASTM-D-1209-Messung so hoch sein wie etwa 30 und typischerweise in einem Bereich zwischen 5 und 20 liegen.

Der Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstrom wird vorzugsweise mit einem festen Adsorptionsmittel in einer flüssigen Phase in Kontakt gebracht. Vor dem Inkontaktbringen mit dem Adsorptionsmittel wird das Einsatzmaterial auf eine Temperatur von 20°C bis 250°C erwärmt; der bevorzugte Temperaturbereich für die Durchführung der Adsorption liegt zwischen 100°C und 150°C. Die Gegendruckregulierung kann dazu eingesetzt werden, die Aufrechterhaltung der flüssigen Phase zu sichern.

Die Fließgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialstromes durch das feste Adsorptionsmittel ist auf einen Bereich von 0,2 bis 2,5 WHSV eingestellt, wobei der bevorzugte Bereich von 0,75 bis 2,0 WHSV reicht.

Das Desorptionsmittel wird ebenfalls mit dem festen Adsorptionsmittel in der flüssigen Phase in Kontakt gebracht. Das Desorptionsmittel kann auch auf eine Temperatur von 20°C bis 250°C erwärmt werden, bevor es mit dem Adsorptionsmittel in Kontakt gebracht wird, wobei der bevorzugte Temperaturbereich im wesentlichen der gleiche ist wie der, bei dem der Einsatzproduktstrom mit dem Adsorptionsmittel in Kontakt gebracht wird.

Die Fließgeschwindigkeit des Desorptionsmittels durch das feste Adsorptionsmittels kann von mindestens 0,1 bis 2,5 WHSV reichen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 1,5 WHSV.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete feste Adsorptionsmittel kann jedes Molekularsieb sein. Bevorzugt wird die Verwendung von Zeolithen der Faujasit-Familie, die natürliche und synthetische Zeolithe mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 6 bis 15 Angström einschließt. Repräsentative Beispiele für Molekularsiebe umfassen Faujasite, Mordenite und Zeolithe des Typs X, Y und A. Die am meisten bevorzugten Zeolithe für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Zeolithe des Typs X und Y.

Die Zeolithe können vor der Verwendung Kationenaustausch ausgesetzt werden. Kationen, die durch Ionenaustauschverfahren oder auf andere Weise in die Zeolithe eingefügt werden sollen, umfassen alle Alkali- und Erdalkalimetalle wie auch trivalente Kationen, wobei Na, Li und Mg bevorzugt werden.

Die für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolithe sind NaX-Zeolithe, die im allgemeinen als 13X-Zeolith und MgY-Zeolith bezeichnet werden.

Während der Zeolith in jeder Form verwendet werden kann, wird die Verwendung von Zeolith in Form von perlförmigen oder zerkleinerten Teilchen bevorzugt. Der Zeolith kann rein oder in Verbindung mit bekannten Bindemitteln verwendet werden, die Siliciumdioxid, Aluminiumdioxid, Alumosilikate oder Tonerden wie Kaolin und Attapulgit einschließen jedoch nicht darauf beschränkt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Adsorptions- und Desorptionsphasen zueinander im Gegenstrom durchgeführt. Genauer ausgedrückt heißt das, daß die Adsorption durch Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialstromes mit der festen Adsorptionsmittelschicht in abwärts gerichteter Betriebsweise erfolgt.

Dieses Verfahren, das für die meisten Festbettverfahren einzigartig ist, weist zwei wesentliche Vorteile auf. Erstens eliminiert die Abwärtsadsorption durch den Dichtegradienten hervorgerufenen Rückmischen (backmixing), das das Adsorptionsverfahren stört und somit die Produktqualität beeinträchtigt. Zweitens reduziert die Durchführung der Desorption in Aufwärtsrichtung unter Verwendung einer niedrigeren Massegeschwindigkeit Probleme hinsichtlich des Anhebens der festen Adsorptionsmittelschichten, das andernfalls bei der Desorption eintreten kann.

Die Desorptionsverfahren entsprechend dem Stand der Technik sind ebenfalls typisch für die Verwendung von polaren und polarisierbaren Stoffen als Desorptionsmittel. Im Gegensatz dazu verwendet die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein nichtpolares Alkyl-substituiertes Benzen, um die Kontaminationsstoffe aus dem gesättigten Adsorptionsmittel zu desorbieren. Die Möglichkeit, ein nichtpolares Desorptionsmittel zu verwenden, stellt einen beträchtlichen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik dar wie in der US-A-4567315 beschrieben ist, da dadurch keine Notwendigkeit mehr besteht, die Schicht des festen Adsorptionsmittels nach der Desorption und vor Wiederaufnahme der Adsorption zu waschen. Daraus ergeben sich für die Ausführung, Betriebsablauf, Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit wesentliche Vorteile.

Unter den für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens am besten geeigneten Betriebsbedingungen wurde unerwarteterweise festgestellt, daß das Desorptionsmittel Toluol sein kann.

Somit ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, ein Desorptionsmittel zu verwenden, das heißt hauptsächlich Toluol, das effizient, leicht verfügbar, nicht teuer und aus dem festen Adsorptionsmittel während der anschließenden Adsorptionsstufe leicht verdrängt sowie von dem Produkt einfach getrennt werden kann.

Während das aromatische Desorptionsmittel in einem Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen, die einen ähnlichen Siedepunkt aufweisen (zum Beispiel kann Heptan mit Toluol verwendet werden), eingesetzt werden kann, wird hauptsächlich die Formulierung des Desorptionsmittels aus dem aromatischen Substituenten bevorzugt, wobei Toluol der bevorzugte aromatische Stoff ist. Daraus ergibt sich, daß das Desorptionsmittel Nichttoluol-Kohlenwasserstoffe in einer Menge bis zu etwa 90% enthalten kann, während das bevorzugte Desorptionsmittel Nichttoluol-Kohlenwasserstoffe in einer Menge zwischen 0,0001% und 10% enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Desorptionsmittel mindestens 95 Ma.-% Toluol, wobei sich der Rest des Desorptionsmittels aus Nichttoluol-Kohlenwasserstoffen zusammensetzt.

Das Desorptionsmittel kann auch gelöste Feuchte in relativen Spurenmengen beinhalten. Im allgemeinen kann in dem Desorptionsmittel aufgelöstes Wasser in einer Menge von bis zu etwa 500 wppm vorhanden sein, wobei eine Menge im Bereich von 50 wppm bis 300 wppm bevorzugt wird.

Da das Desorptionsmittel die Verunreinigungsstoffe verdrängt, indem es ihren Platz in den Poren des festen Adsorptionsmittels einnimmt, wenn die regenerierte Adsorptionsmittelschicht wieder an den Betrieb angeschlossen ist und mit dem Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstrom in Kontakt gebracht wird, wird das von der Adsorptionsmittelschicht ausgehende anfängliche ausfließende Medium etwas von dem Desorptionsmittel enthalten. Dieses kann aus dem gereinigten linearen Paraffinprodukt durch jedes herkömmliche Mittel wie die Destillation abgeschieden werden.

Das so abgetrennte Desorptionsmittel kann, wenn es gewünscht wird, wieder zur Desorptionsstufe zurückgeführt werden; zum abgetrennten Desorptionsmittel kann Wasser zugesetzt oder es kann aus ihm entfernt werden, um für das Desorptionsmittel vor der Rückführung in dem Kreislauf die gewünschte Zusammensetzung zu erreichen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann ein lineares Paraffinprodukt gewonnen werden, in dem die Konzentration der aromatischen Verbindungen von einem Einsatzstoffgehalt in Höhe von etwa 10% auf einen Produktgehalt von unter etwa 100 wppm und sogar unter etwa 50 wppm gesenkt werden kann.

Vergleichbare Reinigungsgrade können bezüglich der schwefel- und stickstoffhaltigen Verunreinigungsstoffe erzielt werden.

Während der Kohlenwasserstoffeinsatzstoff bis zu etwa 100 wppm schwefelhaltige und etwa 500 wppm stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe beinhalten kann, wird das gereinigte Produkt unter 0,1 wppm schwefelhaltige Verbindungen, unter 1 wppm stickstoffhaltige Verbindungen und unter etwa 10 wppm Phenole enthalten.

Die Vorteile, die durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens verwirklicht werden können, werden aufgrund der Tatsache, daß 95% der linearen Paraffine, die in dem der festen Adsorptionsmittelschicht zugeführten Einsatzstoff vorhanden sind, in einem einzigen Adsorptions-/Desorptionszyklus zurückgewonnen werden, vielleicht höchst einfach geschildert und sind

deutlich offenbar. Diese Rückgewinnung wird durchgeführt, ohne daß von Waschen, Spülen, Erwärmen, Abkühlen, Wechseln von flüssiger zu dampfförmiger Phase Gebrauch gemacht werden muß oder andere Komplikationen auftreten können. Das erfindungsgemäße Verfahren kann noch besser eingeschätzt werden, wenn verstanden wird, wie es in einen gesamten Kohlenwasserstoffverarbeitungsbetrieb und -raffinationsbetrieb eingefügt werden kann. In einer Anfangsstufe wird ein den vollen Kerosinbereich umfassender Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffstrom durch ein Verfahren zur Abtrennung linearer Paraffine behandelt. Dieser Einsatzproduktstrom enthält typischerweise nur einen geringen Anteil linearer Paraffine, zum Beispiel 8% bis 30%, wobei der Rest des Stromes aus Iso- und Cycloparaffinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heteroatome enthaltenden Verbindungen besteht.

Das teilweise gereinigte lineare Paraffinprodukt, das durch aromatische heteroatomhaltige Verbindungen, die im wesentlichen keine Olefine enthalten, verunreinigt ist, wird dann der Einsatzstoffstrom für das erfindungsgemäße Verfahren. Die Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Einsatzstoffstrom, der die Länge des Adsorptionszyklus beeinträchtigt, kann unter Verwendung des bereits erwähnten Superkritischen Flüssigkeitschromatografie-Verfahrens (SFC) gemessen werden. Diese Technik ist erheblich genauer als die Anwendung ultravioletter spektrofotometrischer Verfahren. Diese erhöhte Genauigkeit weist den deutlichen Vorteil auf, daß ein genauer Zuschnitt auf die Verfahrensbedingungen möglich ist und speziell der Adsorptions-/Desorptionszykluszeit, um das Verfahren wirkungsvoll auf den Grad der Verunreinigung einzustellen, um somit die Leistungsfähigkeit des Gesamtverfahrens zu maximieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt zwei Festbetten des festen Adsorptionsmittels, die in zyklischer Betriebsweise arbeiten, so daß ein Bett der Adsorption unterzogen wird, während das andere Bett desorbiert wird. Bevor das Verfahren eingeleitet wird, werden die Betten vorzugsweise mit Stickstoff abgeschirmt, um sauerstofffreie Umgebungsbedingungen zu schaffen. Dadurch wird verhindert, daß Sauerstoff in den Kohlenwasserstoffstrom eingeleitet wird; andererseits könnte die oxidative Degradation der Bestandteile des Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials auftreten, die in die Bildung ungewünschter Nebenprodukte resultiert.

Wenn das Bett, das der Adsorption ausgesetzt ist, das Ende des Zyklus erreicht, das durch Messen des Schwellenwertes für die Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem abgehenden Adsorptionsstrom angezeigt wird, werden die Betten umgeschaltet. Das Umschalten kann unter Verwendung eines programmierbaren Reglers und fernbedienter Ventile erfolgen. Ein typischer Adsorptionszyklus wird mindestens von etwa 4 Stunden bis etwa 17 Stunden dauern, doch er kann auch beträchtlich variieren, was von Variablen wie dem Durchsatz, der Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Einsatzstoffstrom, der Alterung des festen Adsorptionsmittels und der Menge des verwendeten Adsorptionsmittels abhängt. Der abgehende Strom von gereinigtem linearem Paraffin aus der Adsorptionsstufe wird zu einer Fraktioniersäule weitergeleitet, wo die leichten Paraffine und das restliche Toluol entfernt werden.

Während der Fraktionierung wird das in dem abgehenden gereinigten Paraffinstrom vorhandene restliche Desorptionsmittel als flüssiges Destillat entfernt. Ein Gemisch von leichten Paraffinen und Toluolen wird aus der Säule als ein flüssiger Nebenstrom abgeleitet, wohingegen das schwerere Paraffinbodenprodukt für die Trennung in die Finalprodukte weitergeleitet wird. Der abgehende verunreinigte Toluolstrom aus der Desorptionsstufe wird zu einer Toluolrückgewinnungskolonnen geleitet. Das Toluolkopfprodukt aus dieser Kolonne kann erwärmt und zu den festen Adsorptionsmittelschichten für die Verwendung in der Desorptionsstufe zurückgeführt werden. Das Kolonnenbodenprodukt kann abgekühlt und zu einem Trennverfahren für lineare Paraffine rezirkuliert werden.

Vor der Einleitung in die Rückgewinnungskolonnen kann das verunreinigte Toluol in einen Lagerbehälter eingeleitet werden, der auch das aus dem Kopfprodukt der Fraktionierungskolonnen zurückgewonnene Toluol aufnehmen kann, und das Zusatztoluol kann dafür verwendet werden, das während der Rückgewinnung und der Wiedereinführung in den Prozeß verlorengegangene Toluol zu ersetzen. Dieser Lagerbehälter kann zum Mischen der verschiedenen eingeleiteten Ströme verwendet werden, um einen Produktionsstrom konsistenter Zusammensetzung bereitzustellen.

Somit wird dann das für die Desorption der festen Adsorptionsmittelschichten verwendete Toluol insgesamt zurückgeführt. Da jedoch die leichten Paraffine im Bereich von C_6 bis C_8 schwer aus dem Toluol durch Fraktionieren abzutrennen sind, werden sich diese Paraffine in dem rückgeführten Desorptionsmittel aufbauen. Dieser Aufbau kann durch Entfernen eines gespülten Stromes aus dem Desorptionsmittelkreislauf kontrolliert werden, so daß auf diese Weise die Anwesenheit von Verunreinigungen aus leichten Kohlenwasserstoffbestandteilen in dem Desorptionsmittel auf etwa 5% begrenzt wird.

Da die feste Adsorptionsmittelschicht am Ende einer Adsorptionsstufe mit dem Einsatzmaterialstrom angefüllt ist, wird der anfängliche abgehende Strom aus der anschließenden Desorptionsstufe größtenteils aus Restparaffinen bestehen. Ein besonders wertvolles Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Rückgewinnung dieser Paraffine, dadurch daß eine Rückführung des anfänglichen abgehenden Desorptionsmittelstromes zum Einsatzstoffstrom des vorliegenden Verfahrens ermöglicht wird. Wenn das Desorptionsmittel in dem abgehenden Strom in Erscheinung tritt, kann dann das abgehende Medium zur Toluolrückgewinnungskolonnen geleitet werden. Durch dieses Verfahren können viele Paraffine, die anderweitig als Toluolrückgewinnungskolonnenböden zurückgewiesen werden würden, zurückgewonnen werden, was in eine verbesserte einmalig durchgeführte (once-through) Paraffinrückgewinnung resultiert.

Der aus dem Desorptionszyklus abgehende anfängliche Strom, der zurückgeführt wird, kann Toluol in Spurenmengen enthalten, die in eine Toluolkonzentration in dem Einsatzstoffstrom von bis zu etwa 0,22% resultiert, wobei ein Konzentrationsbereich von etwa 0,0001% bis etwa 0,15% bevorzugt wird. Bei diesem Niveau verhält sich das Toluol einfach wie ein weiterer aromatischer Verunreinigungsstoff in dem zulaufenden Strom. Da die feste Adsorptionsmittelschicht am Ende der Desorptionsstufe mit Toluol angefüllt ist, wird der abgehende Anfangsstrom aus dem anschließenden Adsorptionszyklus ebenfalls größtenteils aus Resttoluol bestehen. Aus diesem Grunde wird der anfängliche abgehende Adsorptionsstrom zur Toluolrückgewinnungskolonnen geleitet, so daß das Toluol darin zurückgewonnen und in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Wenn der Paraffingehalt des abgehenden Adsorptionsstromes anfängt zu steigen, wird der abgehende Strom zu einem Aufbewahrungsbehälter geleitet und von dort zur Fraktionierkolonne. Auf diese Weise ergibt sich ein besonders wertvoller Effekt hinsichtlich der Reduktion der Fraktionierbelastung auf diesen Turm.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird weiterhin unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und die Tabelle, die die Erfindung natürlich nur veranschaulichen sollen und in keiner Weise einschränkend sind, erläutert.

Beispiel I

Ein röhrenförmiger Reaktor mit einem Durchmesser von 2,65 Zoll und 8 Fuß Länge wird mit 5500 g NaX (13X) Zeolith gefüllt und bei 250°E (etwa 121°C) und mit dem in Tabelle 1 beschriebenen Einsatzstoff 2500 Stunden bei 110 psig betrieben. Der Adsorptionsbetrieb wurde bei 1,0 WHSV und der Desorptionsbetrieb wurde bei 0,5 WHSV durchgeführt. Das Produktmaterial wies durchweg über den gesamten Betrieb von 2500 Stunden unter 100 wppm aromatische Kohlenwasserstoffe auf, wobei die Zykluslängen 12 Stunden betrugen.

Alle 12 Stunden wurde die Adsorptionsmittelschicht direkt auf den Desorptionsbetrieb umgeschaltet. Das Reaktorprodukt zeigte nach der Fraktionierung zur Entfernung von Toluendesorbens die in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzungsbereiche.

Tabelle 1

Einsatzstoff- und Produktzusammensetzung

	Zugeführter Einsatzstoff	Produkt
n-Paraffinbereich	C ₈ -C ₂₂	C ₈ -C ₂₂
n-Paraffinreinheit	97-99 Ma.-%	98,5-99,7 Ma.-%
Aromatische Kohlenwasserstoffe	0,6-2,4 Ma.-%	< 10-80 wppm
Stickstoff	100-200 wppm	< 1 wppm
Schwefel	0,1-12 wppm	< 0,1 wppm
Phenole	10-150 wppm	< 10 wppm
Farbkörper	5-10	5

Beispiel II

Der in Beispiel I beschriebene Reaktor wurde unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben betrieben, wobei die Ströme in den Kreislauf zurückgeführt wurden, um somit die Effizienz zu erhöhen. Der während der ersten 30 Minuten des 12stündigen Desorptionszyklus abgehende Desorptionsstrom wurde direkt zurück zum Einsatzstoffbehälter geleitet. Dieser Kreislaufstrom führte Toluengehalte in Höhe von bis zu 760 wppm mit sich, die in den Einsatzstoffbehälter eingeleitet wurden. Die Anwesenheit von Toluol hatte keine Auswirkungen auf die Reaktorproduktreinheit und erhöhte die einmalig durchgeführte (once-through) Paraffinrückgewinnung auf über 95%.

Der Desorptionszyklusabfluß vom Kompensationsanteil des 12-Stunden-Desorptionszyklus wurde gesammelt und kontinuierlich fraktioniert, um in den Kreislauf zurückführbares Toluol zu gewinnen. Die Rückführung dieses fraktionierten Stromes zum Desorptionsmittelbehälter erhöhte den Nichttoluen-Kohlenwasserstoffanteil im Desorptionsmittel auf ein Niveau von 0,6 Ma.-%. Dieser Kreislaufstrom verringerte den Anteil an erforderlichem Ausgleichsdesorptionsmittel, wobei es zu keiner Beeinträchtigung der Reaktorproduktreinheit kam und die Rate der Siebinaktivierung nicht nachteilig beeinflusst wurde. Der Reaktorabfluß, der nach der Fraktionierung übrigblieb, um das Desorptionsmittel zu entfernen, ähnelte in der Zusammensetzung dem von Beispiel I wie in Tabelle 1 beschrieben ist.

Anhand der hierin beschriebenen Erfindung und unter Bezugnahme auf bestimmte Mittel, Methoden und Materialien wird den Fachleuten auf dem Gebiet sicher klar sein, daß der Umfang der Erfindung dadurch nicht eingeschränkt wird und sich auf alle anderen Mittel, Methoden und Materialien erstreckt, die für die praktische Durchführung der Erfindung geeignet sind.