

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **205 181 B1**

4(51) **C 10 G 73/00**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G / 239 011 8

(22) 15.04.82

(45) 24.09.86

(44) 21.12.83

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt (Oder), DD

(72) Bauerfeind, Götz, Dipl.-Phys.; Beret, Rainhilde; Hänel, Rolf, Dipl.-Chem.; Helbig, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.;
Hildebrand, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Hollin, Friedger, DD

(54) **Verfahren zur Gewinnung eines n-Alkan-Gemisches aus TTH-Paraffin**

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Gewinnung eines n-Alkan-Gemisches im Gradationsbereich von 49 bis 51°C mit einem Ölgehalt von $\leq 0,7$ Ma.-% und einem n-Anteil von ≥ 96 Ma.-% durch Schwitzentölung undfraktionierung einer leichten, ölarmen Paraffin-Fraktion aus Rohparaffin auf der Basis von Topprückstand aus der Hydrierung von Braunkohlenschwelteer, Teerfraktionen, Kokungsdestillat und Erdölfraktionen nach dem TTH-Verfahren in ringförmigen Schwitzzellen und anschließende adsorptive Nachraffination, **gekennzeichnet dadurch**, daß die leichte ölarme Paraffin-Fraktion einen Siedebereich von 350 bis 430°C aufweist und die Schwitzfeinentölung unter Anwendung von gestaffelten Heizgradienten von 0,7°C/h bis 35 % der Ablaufmenge und darüber hinaus mit 0,3 bis 0,5°C/h bis zur Beendigung des Schwitzprozesses erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines n-Alkan-Gemisches im Gradationsbereich 40 bis 51°C aus TTH-Paraffinen der hydrierenden Verarbeitung von Braunkohlenteerprodukten für technische Zwecke.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Gewinnung von niedrigschmelzenden Hartparaffinen mit geringem Ölgehalt unter 1 Ma.-% sind eine Reihe von Verfahren und Einrichtungen bekannt, die durch Anwendung eines thermischen Wirkprinzips oder von selektiven Lösungsmitteln die Gewinnung der gewünschten Zielprodukte ermöglichen.

So werden Erdölgatsche aus leichten Schmierölfractionen, die durch Druckfiltration bei $\pm 0^\circ\text{C}$ in der 1. Verfahrensstufe und $+18^\circ\text{C}$ in der 2. Verfahrensstufe erzeugt wurden, in einem nachfolgenden Schwitzprozeß unter Einsatz von Wannen zur Durchführung des Prozesses entölt und durch nachfolgende adsorptive Reinigung zu einem Hartparaffin der Gradation 52 bis 54°C aufgearbeitet.

Es ist auch ein Prozeßverfahren für extrem leichte Gatsche im Siedebereich 280 bis 310°C bekannt, daß bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 30 kp/cm² arbeitet und Sägemehl als Filterhilfsmittel benutzt sowie eine Variante, in der Alkohol zur Ölentfernung in der nachfolgenden Extraktionsstufe eingesetzt wird.

Es ist weiterhin bekannt, Reinparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 53 bis 54°C, das als Kernfraktion aus der hydrierenden Verarbeitung von Braunkohlenschwelteer nach dem TTH-Verfahren bei der Vakuumfraktionierung des Rohparaffins gewonnen wurde, einer Schwitzfeinentölung zu unterziehen und ein ölarmes Schwitzgut zu erzeugen, das nach einer Säure-Kalk-Bleicherde-Nachraffination zu einem Hartparaffin-Vollraffinat der Gradation 56 bis 58°C mit einem Ölgehalt unter 0,5 Ma.-% verarbeitet wird. Aus jüngeren Veröffentlichungen sind ein Verfahren und dazugehörige Einrichtungen bekannt geworden, in denen anstelle der bisher im Schwitzverfahren vorwiegend genutzten Wannen und ringförmigen Zellen Plattenapparate eingesetzt werden, mit deren Hilfe niedrigschmelzende Paraffine im Gradationsbereich von 50 bis 52°C mit einem Ölgehalt von ca. 1,1 Ma.-% erzeugt werden können. Den vorgeschrittenen Stand der Technik stellen die Lösemittelverfahren mit einer ein- bzw. mehrstufigen Verarbeitung eines Rohstoffes dar, der selektiv auf den gewünschten Ölgehalt verarbeitet und gegenüber den thermischen Verfahren in maximaler Ausbeute gewonnen wird. Durch Auswahl des Siedebereiches des eingesetzten Rohstoffes kann hier prinzipiell der Gradationsbereich des Paraffins variiert werden.

Die beschriebenen Verfahren und Verfahrenskombinationen besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen. Es werden einerseits vorwiegend Rohstoffe mit höherschmelzenden n-Alkanen und andererseits Fraktionen mit einem weiten n-Alkan-Bereich eingesetzt, die eine leichtere Aufarbeitung ermöglichen und einen relativ geringen technologischen Aufwand erfordern, jedoch ein Nachteil besitzen, eine größere Menge von verwertbaren niedrigschmelzenden Alkanen über die Abprodukte ungenutzt zu lassen. Hierzu gehören sowohl die thermischen Verfahren der Schwitzentölung als auch die der Verfahrenskombination von Druckfiltration und Schwitzprozeß. Nach diesen Verfahren werden Erdölfraktionen bzw. -gatsche zu Hartparaffin über 52°C schmelzend aufgearbeitet, jedoch gelingt es nicht, niedrigschmelzende Paraffine mit hohen n-Alkangehalten von ≥ 96 Ma.-% und niedrigen Ölgehalten mit Werten unter 0,7 Ma.-% im Gradationsbereich 48 bis 52°C herzustellen. Feiner können der Gehalt an isoparaffinischen und cycloparaffinischen Inhaltsstoffen bei Erdölprodukten nicht unter einen Grenzwert von 2 bis 4 Ma.-% abgesenkt werden, weil die Trennleistung der beschriebenen Verfahren nicht ausreicht. Versuche zur Erhöhung der Trennleistung scheiterten am Zusammenbrechen des Schwitzgutskeletts in der Schwitzzelle, bei dessen Auftreten keine Fraktionierung mehr erfolgt und der Schwitzprozeß abgebrochen werden muß.

Die selektiven Lösemittel-Entölungsverfahren erfordern dagegen einen hohen technologischen Aufwand für eine spezielle destillative Schnittlegung des paraffinhaltigen Rohstoffes zwecks Sicherung der maximalen Ausbeute und sehr niedrige Temperaturen für niedrigschmelzende Paraffine in der hierfür erforderlichen, mehrstufigen Entölung, die insgesamt die Kosten zur Durchführung der Verarbeitung enorm steigern. Es hat sich ferner erwiesen, daß im Gradationsbereich 50 bis 52°C die selektiven Lösemittelverfahren trotz zweistufiger Entölung den Restölanteil nicht unter 0,8 bis 1,0 Ma.-% abzusenken vermögen und dabei gleichzeitig eine Entfernung von n-Alkanen des Kohlenstoffbereiches C₂₀ bis C₂₂ in das Ablauföl vollziehen, so daß die bei der Rohstoffvorbehandlung vollzogene n-Alkan-Verteilung nicht beibehalten wird.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und ein Verfahren zu finden, mit dem insbesondere niedrigschmelzende Hartparaffine mit geringem technologischen Aufwand hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zu entwickeln, mit dem für die Erzeugung von niedrighschmelzenden Paraffinen vorhandenen Rohstoffe und an sich üblichen Verfahrensschritte so variiert und so vereinfacht werden, daß die Gewinnung eines Hartparaffins im Gradationsbereich von 49 bis 51 °C bei einem Gehalt von ≥ 96 Ma.-% n-Alkanen und einem Ölgehalt von $\leq 0,7$ Ma.-% möglich ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein bei der Fraktionierung eines Rohparaffins aus der Hydrierung des Braunkohlenschwelteeres im Gemisch mit Leichtöl und anderen paraffinhaltigen Braunkohlenschwelteer-Fractionen oder Kokungsdestillaten nach dem TTH-Verfahren und nachfolgender Aufarbeitung des Abstreifers über die atmosphärische Destillation und zweistufigen Propan-Entparaffinierung des Abstreifer-Topprückstandes ein bei 350 bis 430 °C anfallender unter atmosphärischem Druck siedender Destillationsvorlauf erhalten wird, der einer Schwitzfeinentölung- und fraktionierung in ringförmigen Schwitzzellen bei Anwendung von gestaffelten Heizgradienten von 0,7 °C/h bis 35 Ma.-% der Ablaufmenge und darüber hinaus mit 0,3 bis 0,5 °C/h bis zur Beendigung des Schwitzprozesses unterworfen, wobei eine zielgerichtete n-Alkanfraktionierung sowie eine Feinentölung in einem Verfahrensschritt erreicht wird. Nach Beendigung des Schwitzprozesses erfolgt eine adsorptive Nachbehandlung des Schwitzgutes mit 0,5 bis 1,0 Ma.-% Bleicherde bei Temperaturen bei 90 bis 110 °C und einer Verweilzeit von 60 bis 90 Minuten. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise fällt ein niedrig gradientes Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 49 bis 51 °C, einem Ölgehalt von $\leq 0,7$ Ma.-% und einem n-Alkangehalt von ≥ 96 Ma.-% an.

Es wurde gefunden, daß die Öl-Paraffin-Trennung für diesen relativ engsiedenden Rohstoff durch das einstufige Schwitzverfahren vollständig erfolgt. Von besonderer Bedeutung ist die Möglichkeit einer weitgehenden Absenkung des Schwitzgutanfalles auf Werte von ca. 50 Ma.-% ohne Zusammenbrechen des Schwitzzelleninhaltes bei Einsatz der ringförmigen Schwitzzellen, wodurch dieses Verfahren für Schwankungen im Siedebereich des Rohstoffes und des n-Alkangehaltes weitgehend flexibel wird. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung kann dem Schwitzgut 0,5 bis 2,0 Ma.-% Multiklonstaub des Winkler-Vergasungsverfahrens zugesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

1. Eine Kopffraktion der Vakuumdestillation eines Rohparaffins aus der hydrierenden Verarbeitung eines Gemisches von Braunkohlenschwelteeren, Teerdestillatfraktionen, Kokungsdestillat und Leichtölfraktionen, dessen Hydrierabstreifer mit hydrierten Erdölvakuumdestillatfraktionen über eine Abstreiferredestillation und zweistufige Propan-Entparaffinierung zu einem ölarmen Rohparaffin aufgearbeitet wird, das im Bereich von 350 bis 430 °C unter atmosphärischen Druck siedend und einen Erstarrungspunkt von 47,5 °C besitzt, wird in eine aus 90 ringförmigen, zylindrischen Schwitzzellen bestehende Schwitzanlage bei einer Temperatur von ca. 70 °C gefüllt, auf ca. 35 °C abgekühlt und nach dem Entfernen des Sperrwassers durch langsames Aufheizen entölt. Bis zu einem Schwitzablauf von 35 Ma.-% der Einsatzmenge wird mit einer stündlichen Erwärmung der in der Schwitzanlage zirkulierenden Luft von 0,7 °C gearbeitet und darüber mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 0,5 °C/h aufgeheizt. Beim Erreichen eines Erstarrungspunktes von 48 °C im Schwitzablauf, das entspricht einer in der Schwitzanlage verbleibenden Schwitzgutmenge von ca. 50 Ma.-%, wird die Abnahme des Schwitzablaufes unterbrochen, durch schnelles Aufheizen mit Heißluft das Paraffin in den Schwitzzellen aufgeschmolzen und separat entnommen. Das auf diese Weise erhaltene Schwitzgut wird nachfolgend mittels einer kombinierten Bleicherde-Multiklonstaub-Nachraffination von Farb- und Geruchsträgern entfernt. Es werden bei 90 °C, 0,5 Ma.-% noch aktive Bleicherde und 0,7 Ma.-% Multiklonstaub dem Schwitzgut zugegeben und nach einer Einweichdauer von 60 Min. mittels einer Rahmenfilterpresse abgetrennt. Das mit einer Gesamtausbeute von ca. 49 Ma.-% erhaltene farblose Paraffin besitzt folgende Kennwerte:

Erstarrungspunkt	50,5 °C
Ölgehalt	0,4 Ma.-%
Gehalt an mit Harnstoff-addierbaren Anteilen	98 Ma.-%
Kohlenstoff-Verteilung der n-Alkane	
C ₂₀ —	1,2 Ma.-%
C ₂₀ —	3,0 Ma.-%
C ₂₁ —	6,0 Ma.-%
C ₂₂ —	10,2 Ma.-%
C ₂₃ —	12,2 Ma.-%
C ₂₄ —	16,3 Ma.-%
C ₂₅ —	13,0 Ma.-%
C ₂₆ —	13,3 Ma.-%
C ₂₇ —	8,8 Ma.-%
C ₂₈ —	7,6 Ma.-%
C ₂₉ —	3,8 Ma.-%
C ₃₀ —	2,6 Ma.-%
C ₃₀ —	2,0 Ma.-%

Das Schwitzablaufprodukt mit einem Erstarrungspunkt von 45°C und einem Ölgehalt von 7,6 Ma.-% wird einer einstufigen Maischentölung mit der ca. 2,5fachen Menge eines Aceton-Toluen-Lösemittelgemisches im Verhältnis 47:53 Vol.-% bei $\pm 0^\circ\text{C}$ unterzogen und mit 90%iger Ausbeute zu einer Oxidationsparaffinkomponente mit einem Erstarrungspunkt von 47°C und einem Ölgehalt von 3,5 Ma.-% verarbeitet.

2. Ein nach Beispiel 1 in gleicher Zusammensetzung und Beschaffenheit gewonnener Destillationsvorlauf wird einer Selektiventölung unter Anwendung der Umlösetechnik mit einem Lösemittelgemisch, bestehend aus 47 Vol.-% Aceton und 53 Vol.-% Toluol, unter verschärften Entölungsbedingungen, wie sie durch Anwendung einer Verdünnung von 1:4,5 Vol.-% und einer Temperatur von $+10^\circ\text{C}$ für die Filtration und einer Kaltwäsche mit 1:1 Vol.-% Lösemittel bei dieser Temperatur erreicht werden kann, in ein Rohparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 50°C und mit einem Ölgehalt von 0,8 bis 1,2 Ma.-% bei einer Ausbeute von ca. 65 Ma.-% sowie in ein Ablauföl mit einem Erstarrungspunkt von 38°C getrennt, das als Heizölkomponente eingesetzt werden kann. Mittels Nachraffination bei 110°C , einer Verweilzeit von 60 Min. und Anwendung von 5 Ma.-% Bleicherde wird aus dem Rohparaffin der Entölung ein farbloses Paraffin mit einer Gesamtausbeute bezogen auf den Destillationsvorlauf von 58 Ma.-% erhalten, das einen Erstarrungspunkt von $50,5^\circ\text{C}$ bei einem Ölgehalt von 1,0 Ma.-% besitzt. Zur Erreichung eines Ölgehaltes unter 1,0 Ma.-% muß das Rohparaffin bei der $+10^\circ\text{C}$ durchgeführten Entölung einer weiteren Entölung bei $+5^\circ\text{C}$ unter sonst gleichen Bedingungen unterzogen werden, so daß erst nach dieser Stufe ein Rohparaffin mit einem Ölgehalt von 0,8 Ma.-% in einer Ausbeute von 82 Ma.-% gewonnen wird.
3. Ein Erdölgatsch mit einem Erstarrungspunkt von 46°C , mit einem Ölgehalt von 23 Ma.-% und einem n-Anteil von 70 Ma.-% wird einer Schwitzfeinentölung in üblicher Weise unterzogen. Dazu wird in einer temperierbaren Schwitzzelle das flüssige Einsatzprodukt auf die Sperrwasserschicht gefüllt und auf $+25^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach dem Ablassen des Sperrwassers wird die Schwitzzelle und damit das paraffinische Einsatzprodukt langsam erhitzt, wobei ein Heizgradient von 0,3 bis $0,5^\circ\text{C/h}$ eingehalten wird. Der Schwitzprozeß ist bezüglich des gleichmäßigen Ablaufes der Schwitzabprodukte und der Abtrennung eines ölarmen Schwitzgutes, das als Paraffinskelett zurück bleibt, positiv zu bewerten. Es wird mit einer Ausbeute von 13% ein Schwitzgut mit einem Erstarrungspunkt von 55°C und einem Ölgehalt von 1,8% erhalten. Der n-Alkangehalt wurde mit 89,8 Ma.-% ermittelt. Die n-Alkan-Verteilung beginnt ab C_{24} und endet bei C_{28} . Das Maximum liegt bei C_{26} . Kritisch ist zu dem Ergebnis zu bemerken, daß trotz Realisierung eines geringen Heizgradienten eine zu weit gehende Abtrennung leichter Paraffine im Bereich C_{21} bis C_{23} erfolgt und dadurch der Erstarrungspunkt um 9°C ansteigt. Der Ölgehalt wird bei an der unteren Grenze der technisch realisierbaren Schwitzgutbildung liegenden Ausbeute noch mit 1,8% gefunden und muß als zu hoch eingeschätzt werden. Eine weitere Absenkung des Ölgehaltes wäre nur mit noch genügenden Schwitzgut-Ausbeuten erreichbar, jedoch bricht dann das Paraffinskelett in der Schwitzzelle zusammen, wodurch das Schwitzende gegeben ist.

4. Ein Erdölgatsch mit folgenden Kennwerten:

Erstarrungspunkt	48,8°C
Ölgehalt	18,4 Ma.-%
Paraffingehalt	71,4 Ma.-%
n-Alkangehalt	76,9 Ma.-%

wird einer Schwitzfeinentölung in zylindrischen Schwitzzellen mit einer Heizgradienten-Staffelung von 1,6 bis 0°C/h unterzogen.

Es werden 11% Schwitzgut mit folgenden Kennwerten erhalten:

Erstarrungspunkt	55,5°C
Ölgehalt	0,5 Ma.-%
n-Alkane	98 Ma.-%
C-Bereich der n-Alkane	C_{24} bis C_{28} , Maximum bei C_{26}

Als Kritik an dieser Schwitzentölung muß hierbei der weitgehende Verlust an niederen n-Alkanen bei C_{24} und die dadurch bedingte Einengung der n-Alkan-Verteilung, die wiederum den hohen Erstarrungspunkt begründet, vermerkt werden.

5. Ein Vorlauf-Paraffin der destillativen Rohparaffin-Verarbeitung des TTH-Verfahrens mit den folgenden Kennwerten:

Erstarrungspunkt	48°C
Ölgehalt	5,1 Ma.-%
Siedebereich	358 bis 427°C

wird bei 70°C auf die Sperrwasserschicht einer Schwitzzelle gefüllt und anschließend auf 35°C abgekühlt. Nach dem Ablassen des Sperrwassers wird durch langsames Aufheizen der Schwitzprozeß begonnen, wobei in einem ersten Versuch ein konstanter Heizgradient von $0,5^\circ\text{C/h}$ realisiert wird. Nachdem ca. 50% des Schwitzzeinsatzproduktes als Abläufe mit Öl- und Weichparaffinkomponenten abgetrennt werden, erfolgt das Ausschmelzen des Schwitzgutes. Durch nachfolgende Raffination mit 0,4% Bleicherde und 0,7% Multiklon-Staub bei 90°C und einer Verweilzeit von 1 h wurde ein Paraffin mit folgenden Kennwerten erhalten.

Erstarrungsprodukt	50,5°C
Ölgehalt	0,3 Ma.-%
Farbe	weiß
n-Alkangehalt	98 Ma.-%
C-Bereich der n-Alkane	C_{20} bis C_{30} , Maximum bei C_{24}

6. In einem weiteren Versuch wird bei sonst gleichen Bedingungen der Heizgradient zwischen 30 und 56°C auf 0,7 bis $0,8^\circ\text{C/h}$ und zwischen 56 und 60°C auf $0,45^\circ\text{C/h}$ eingestellt.

Die Schwitzgut-Ausbeute wird mit 50% gleich hoch gehalten. Das nach der gleichartigen Raffination erhaltene Paraffin besitzt folgende Kennwerte:

Erstarrungspunkt	49,5 °C
Ölgehalt	0,6 Ma.-%
Farbe	weiß
n-Alkangehalt	98 Ma.-%
C-Bereich der n-Alkane	C ₁₉ bis C ₂₈ , Maximum bei C ₂₂ /C ₂₄

Die Wirkung des Heizgradienten-Staffelung wird nachfolgend am Beispiel der n-Alkan-Verteilung verdeutlicht.

n-Alkane	Gehalt (Ma.-%) bei konst. Heizgrad. von 0,5 °C/h (Beispiel 5)	Gehalt (Ma.-%) bei Staffelung des Heizgrad. von 0,8/0,7 bis 0,45 °C/h (Beispiel 6)
C ₁₉	0,8	0,8
C ₂₀	3,0	5,8
C ₂₁	6,0	14,4
C ₂₂	10,0	23,6
C ₂₃	12,2	19,4
C ₂₄	16,2	22,4
C ₁₉ bis C ₂₃	32,0	64,0