

(19)



(11)

EP 4 516 881 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.03.2025 Patentblatt 2025/10

(21) Anmeldenummer: **23020402.6**

(22) Anmeldetag: **29.08.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C10G 1/10 (2006.01) **C10G 9/24** (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01) **C10G 45/04** (2006.01)
C10G 45/34 (2006.01) **C10G 69/06** (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01) **C10G 65/12** (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C10G 1/10; C10G 1/002; C10G 9/24; C10G 9/36;
C10G 45/04; C10G 45/34; C10G 65/12;
C10G 69/06; C10G 2300/202; C10G 2300/4006;
C10G 2300/4012; C10G 2300/4081

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Linde GmbH**
82049 Pullach (DE)

(72) Erfinder:

- **Tota, Akos**
82049 Pullach (DE)
- **Meiswinkel, Andreas**
82049 Pullach (DE)

• **Delhomme-Neudecker, Clara**
82049 Pullach (DE)

• **Schmaderer, Harald**
82049 Pullach (DE)

• **Schmidt, Gunther**
82049 Pullach (DE)

• **Bonfert, Heike**
82049 Pullach (DE)

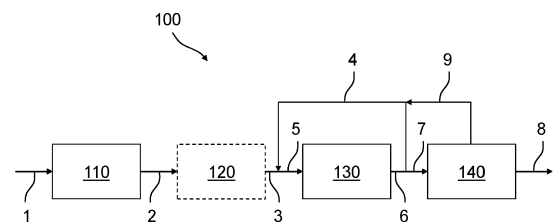
• **Schödel, Nicole**
82049 Pullach (DE)

• **Wenning, Ulrike**
82049 Pullach (DE)

(74) Vertreter: **Reuß, Stephanie**
Linde GmbH
Intellectual Property EMEA
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)

(54) VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON OLEFINEN

(57) Es wird ein Verfahren (100) zur Herstellung von Produktolefinen vorgeschlagen, bei dem ein Pyrolyseöl (2) bereitgestellt wird, bei dem unter Verwendung des Pyrolyseöls (2) oder eines Teils hiervon ein Hydrierereinsatz (5) bereitgestellt wird, bei dem der Hydrierereinsatz (5) unter Erhalt eines Hydrierprodukts (6) einer Hydrierung (130) unterworfen wird, bei dem unter Verwendung des Hydrierprodukts (6) oder eines Teils hiervon ein Crackerereinsatz (7) bereitgestellt wird, und bei dem der Crackerereinsatz (7) oder ein Teil hiervon unter Erhalt der Olefine (8) durch Steamcracken (140) bearbeitet wird. Hierbei ist vorgesehen, dass die Hydrierung (130) eine selektive Hydrierung einer oder mehrerer Heteroatomverbindungen und/oder mehrfach ungesättigter Verbindungen und/oder Acetylene umfasst, wobei bei der selektiven Hydrierung (130) weniger als 90% an einfach ungesättigten olefinischen Verbindungen, die in dem Pyrolyseöl (2) oder dem Teil hiervon, unter Verwendung dessen der Crackereinsatz (3) bereitgestellt wird, enthalten sind, umgesetzt werden. Eine entsprechende Anlage ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**Fig. 1****EP 4 516 881 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Produktolefinen.

Hintergrund

[0002] Verfahren und Anlagen zur Pyrolyse von Plastik, insbesondere sogenanntem Solid Plastic Waste (SPW) sind bekannt und vielfach vorbeschrieben. Statt vieler kann in diesem Zusammenhang auf einen Artikel von B.A. Perez et al., "Characterization of SPW pyrolysis oils: Products spectra and opportunities", in: D. Moscatelli und M. Pelucchi (Hrsg.), "Towards Circular Economy: Closing the Loop with Chemical Recycling of Solid Plastic Waste", Adv. Chem. Eng. 60(1), 169-214, 2022, verwiesen werden. Die vorliegende Erfindung bezieht sich dabei insbesondere auf eine Aufarbeitung und Nutzung von flüssigen Pyrolyseprodukten aus einer derartigen Plastikpyrolyse, die, wie in der Fachwelt üblich, nachfolgend auch als Plastikpyrolyseöl oder kurz Pyrolyseöl bezeichnet werden, wobei die vorliegende Erfindung nicht auf eine spezifische Art der Gewinnung eines derartigen Pyrolyseöls beschränkt ist und die Nutzung durch Steamcracken erfolgt.

[0003] Das Pyrolyseöl aus einer Plastikpyrolyse kann mit weiteren Einsätzen durch Steamcracken bearbeitet werden. Der bisher im Hinblick auf den kommerziellen Einsatz am weitesten verbreitete Ansatz für Pyrolyseöle auf Plastikbasis ist das Verdünnen derselben mit konventionellem Einsatz wie beispielsweise Naphtha, atmosphärischem Gasöl (AGO), unhydriertem oder hydriertem Vakuumgasöl ((H)VGO) und anderen Fraktionen, insbesondere aus Raffinerieprozessen.

[0004] Durch die Verwendung leichter bzw. hydrierter Einsätze kann ein entsprechendes Pyrolyseöl, das eine niedrigere Qualität (beispielsweise hinsichtlich Siedebereich und Verunreinigungen) aufweisen kann, ohne zu großes Risiko für die Anlage in begrenztem Umfang mit den Anforderungen an einen herkömmlichen Cracker-Einsatzstoff in Einklang gebracht werden, insbesondere wenn eine Reinigung, beispielsweise adsorptiv, zumindest in begrenztem Umfang erfolgt.

[0005] Aufgrund unterschiedlicher Limitierungen können hierbei jedoch oft nur geringe Mengen (typischerweise im einstelligen Prozentbereich) dem konventionellen Einsatz zugesetzt werden, was die Anwendungsmöglichkeiten bzw. Quantitäten bisher stark einschränkt. Bekannte Lösungen arbeiten zudem auch unter anderen Aspekten oftmals nicht zufriedenstellend.

[0006] Es besteht daher der Bedarf nach verbesserten Verfahren, in denen aus einer Plastikpyrolyse stammende Pyrolyseöle durch Steamcracken besser und in höherem Umfang umgesetzt werden können.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Vor diesem Hintergrund werden ein Verfahren

und eine Anlage zur Herstellung von Produktolefinen mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vorgeschlagen. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

[0008] Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen beruhen insbesondere auf der überraschenden Erkenntnis, dass die Olefine in einem Pyrolyseöl aus einer Plastikpyrolyse für die Verwendung beim Steamcracken nicht notwendigerweise zu Paraffinen hydriert werden müssen. Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung umfassen eine Bereitstellung von Olefinen mittels Plastikpyrolyse. Eine derartige Hydrierung wird herkömmlicherweise als essentiell angesehen, um eine Bearbeitbarkeit entsprechender Verbindungen beim Steamcracken sicherzustellen. Herkömmliche Ansätze sehen insbesondere eine möglichst vollständige Hydrierung vor. Diese erweist sich allerdings vor allem bei der Bearbeitung von Pyrolyseöl aus einer Plastikpyrolyse als sehr aufwendig, da ein derartiges Pyrolyseöl, beispielsweise gegenüber Raffinerieströmen, einen sehr hohen Gehalt an Olefinen aufweist. Die hierdurch entstehenden Probleme sind weiter unten noch ausführlicher erläutert.

[0009] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die Verwendung von Pyrolyseölen aus einer Plastikpyrolyse beschränkt, sondern kann sich auch auf andere Pyrolyseöle mit einem vergleichsweise hohen Anteil an Olefinen erstrecken, beispielsweise Pyrolyseöle aus einer Pyrolyse von Abfällen oder Biomasse.

[0010] Wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung erkannt wurde, kann die Bearbeitung Olefine enthaltender Pyrolyseöle aus Verfahren zur Plastikpyrolyse beim Steamcracken insbesondere deshalb erfolgen, weil die enthaltenen Olefine vergleichsweise langkettig sind und sich daher eher zu den gewünschten Zielprodukten spalten lassen als die typischerweise beim Steamcracken gebildeten olefinhaltigen Fraktionen mit eher kürzerkettigen Verbindungen. Hierbei ist unerwarteterweise eine geringe Verkokungsneigung festzustellen. Außerdem ergeben sich unerwartet gute Ausbeuten, wie ebenfalls weiter unten diskutiert. Aspekte der vorliegenden Erfindung und ihrer Ausgestaltungen betreffen daher Verfahren und Anlagen, in denen in einem entsprechenden Pyrolyseöl zwar störende Heteroatome enthaltende Verbindungen hydriert werden, aber bevorzugt nicht die (keine Heteroatome enthaltenden) Olefine.

[0011] Der klareren Zuordnung halber werden nachfolgend die in einem Pyrolyseöl enthaltenen und in Ausgestaltungen der Erfindung nicht oder nur in einem geringen Umfang hydrierten Olefine auch als "Einsatzolefine" bezeichnet. Diese unterscheiden sich typischerweise von den beim Steamcracken gebildeten Olefine, die nachfolgend auch als "Produktolefine" bezeichnet werden. Ein Unterschied kann insbesondere in der Kettenlänge bestehen, wobei die Einsatzolefine in einem Anteil von mehr als 50% Verbindungen mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen enthalten können und die Produktolefine in einem Anteil von mehr als 50% Verbindungen mit

vier und weniger Kohlenstoffatomen enthalten können. Insbesondere liegt aber ein mit den jeweiligen Gehalten gewichteter Mittelwert der Kettenlänge der Einsatzolefine oberhalb eines derartigen Mittelwerts der Kettenlänge der Produktolefine, wobei ersterer insbesondere bei einem Wert um fünf, sechs, sieben, acht oder mehr und letzterer bei einem Wert um zwei, drei oder vier liegen kann. Ein Wert "um" eine bestimmte Zahl soll dabei einen Wert bezeichnen, der bei einer gängigen Rundung die angegebene Zahl ergibt. Die Einsatzolefine können insbesondere einen beträchtlichen Anteil Alpha- und/oder iso-Olefine, d.h. einen Anteil von mehr als 50%, 60%, 70%, 80% oder 90% bezogen auf den Gesamtanteil an Olefine, umfassen. Dies ist jedoch nicht zwingend.

[0012] Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen schlagen also eine Abkehr von einer herkömmlichen Hydrierung vor, die Einsatzolefine weitestgehend mit umsetzt, was in herkömmlichen Verfahren sogar das Ziel der Hydrierung ist.

[0013] Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von Produktolefinen umfasst, dass ein Pyrolyseöl bereitgestellt wird, dass unter Verwendung des Pyrolyseöls oder eines Teils hiervon ein Hydriereinsatz bereitgestellt wird, dass der Hydriereinsatz unter Erhalt eines Hydrierprodukts einer Hydrierung unterworfen wird, dass unter Verwendung des Hydrierprodukts oder eines Teils hiervon ein Crackereinsatz bereitgestellt wird, und dass der Crackereinsatz oder ein Teil hiervon durch Steamcracken verarbeitet wird, wobei die Produktolefine erhalten werden.

[0014] Hierbei ist vorgesehen, dass die Hydrierung eine selektive Hydrierung einer oder mehrerer Verunreinigungen, insbesondere aus einer oder mehreren Verbindungsklassen, insbesondere einer oder mehrerer Heteroatomverbindungen, umfasst, wobei bei der selektiven Hydrierung weniger als 90%, insbesondere weniger als 80%, 75%, 50%, 25%, oder 10% an einfach ungesättigten olefinischen Verbindungen, die in dem Pyrolyseöl oder dem Teil hiervon, unter Verwendung dessen der Crackereinsatz bereitgestellt wird, also an Einsatzolefinen, umgesetzt werden. Hierbei kann insbesondere vorgesehen sein, dass mehr als 95%, 90%, 80% 70%, 60% oder 50% der einen oder mehreren Verunreinigungen, insbesondere einer oder mehrerer entsprechender Verbindungsklassen, insbesondere der Heteroatomverbindungen, bei der selektiven Hydrierung umgesetzt werden. Diene und Acetylene können in demselben oder einem zusätzlichen vorgelagerten Schritt umgesetzt werden. Wie auch nachfolgend noch erläutert, ergeben sich, wie vorliegend überraschend festgestellt wurde, Vorteile auch schon dann, wenn nur ein vergleichsweise geringer Anteil der im Pyrolyseöl enthaltenen einfach ungesättigten Einsatzolefine unhydriert bleibt, und diese steigern sich bei einer Erhöhung des unhydrierten Anteils entsprechend.

[0015] Eine "Verunreinigung" im hier verstandenen Sinn kann es sich insbesondere um eine Heteroatomverbindung handeln. Eine "Heteroatomverbindung" im

hier verwendeten Sprachgebrauch kann insbesondere eine Verbindung sein, die ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann, das oder die aus der Gruppe von Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Chloratomen ausgewählt sein kann oder können, wobei unterschiedliche Heteroatomverbindungen mit demselben Heteroatom und/oder mehrere Heteroatomverbindungen mit unterschiedlichen Heteroatomen vorhanden sein können. Acetylene, also Alkine, unterfallen nicht dem hier verwendeten Begriff "Olefine". Wie erwähnt, können sich Ausgestaltungen der Erfindung auch auf eine alternative oder zusätzliche selektive Hydrierung von mehrfach ungesättigten Olefinen oder von Acetylenen beziehen, wenngleich die nachfolgenden Erläuterungen sich insbesondere auf Heteroatomverbindungen beziehen.

[0016] Der Begriff "Plastikpyrolyseöl" bzw. "Pyrolyseöl" wird hier wie in der Fachwelt üblich verwendet. Ein bei der Pyrolyse von Plastik anfallendes Pyrolyseöl kann sich hinsichtlich der Kohlenstoffzahlen der enthaltenen Verbindungen und der Siedepunkte mit bekannten Fraktionen wie Naphtha und atmosphärischem Gasöl überschneiden, wobei aber auch noch schwerere Komponenten enthalten sein können, wie sie normalerweise am leichten Ende der Vakuumgasölfraktion enthalten sind. Wird hier der Begriff "Pyrolyseöl" verwendet, entspricht dessen Zusammensetzung typischerweise nicht, oder nicht notwendigerweise, der von bekannten Pyrolyseölen aus Steamcrackern. Typischerweise handelt es sich um sehr unterschiedliche Gemische. Insbesondere umfasst dieses auch zumindest zum Teil die Komponenten, die bei Pyrolyseölen aus Steamcrackern in die sogenannte Benzinfraktion (Pyrolysebenzin) abgetrennt werden, sowie schwerere Verbindungen, als sie üblicherweise in Pyrolyseöl enthalten sind. Die Gesamtzusammensetzung des Plastikpyrolyseöls ist aber deutlich unterschiedlich, insbesondere bzgl. der Struktur der enthaltenen Verbindungen (z.B. Paraffin- zu Aromatenanteil), was nicht direkt an der Siedelage festzumachen ist.

[0017] Das hier betrachtete Pyrolyseöl kann also bereits Kohlenwasserstoffe mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen mit einem Siedebereich von 30 bis 100 °C aufweisen, muss diese aber nicht enthalten oder kann diese auch nur zum Teil enthalten. Ferner können Komponenten mit sechs bis 12 Kohlenstoffatomen und einem Siedepunkt zwischen 130 und 220 °C enthalten sein. Auch diese Komponenten sind nicht zwingend enthalten oder können nur zu einem Teil enthalten sein. Insbesondere können, wie erwähnt, die enthaltenen Verbindungen Siedepunkte aufweisen, wie sie herkömmlicherweise bei Naphtha festzustellen sind, wobei zur Definition beispielsweise auf den erwähnten Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry verwiesen wird. Das Pyrolyseöl kann insbesondere eine beträchtliche Menge an Kohlenwasserstoffen mit zwölf und mehr Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei der Siedebereich dieser Verbindungen insbesondere im Wesentlichen bei 210 bis 550 °C liegen kann. Auch diese Komponenten

sind nicht zwingend enthalten oder können nur zu einem Teil enthalten sein. Ein Pyrolyseöl im hier verstandenen Sinn kann auch ausgesprochen schwere Verbindungen aufweisen, wie sie unten erläutert werden. Eine gewisse Abtrennung leichter und schwerer Verbindungen kann vorgesehen sein, aber auch ein Einsatz von Pyrolyseöl in ungetrennter Form. Von einem Pyrolyseöl aus einem Steamcrackingprozess oder anderen Pyrolyseölen unterscheidet sich das vorliegend eingesetzte Pyrolyseöl insbesondere auch durch den vergleichsweise hohen Gehalt an Olefinen (Einsatzolefinen), wie unten erläutert. Zur weiteren Charakterisierung eines Plastikpyrolyseöls sei beispielsweise auf den eingangs bereits zitierten Artikel von Perez et al. verwiesen.

[0018] Der Begriff "Hydrierprodukt" soll hier ein Gemisch an Komponenten bezeichnen, das einem Hydrierreaktor der vorliegend eingesetzten Art entnommen wird, und das anteilmäßig im Wesentlichen denselben oder auch einen nur in einem gewissen Umfang reduzierten Gehalt an Olefinen (d.h. an verbleibenden Einsatzolefinen) aufweisen kann wie ein Hydriereinsatz, d.h. ein dem Hydrierreaktor zugeführtes Komponentengemisch. Dagegen ist ein Gehalt an den genannten Verunreinigungen entsprechend reduziert.

[0019] Verfahren und Vorrichtungen zum Steamcracken (Dampfspalten) sind in der Fachliteratur, beispielsweise im Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online seit 15. April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2, beschrieben. Werden nachfolgend Fachbegriffe aus dem Bereich des Steamcrackens wie "Spaltöfen", "Coils", "Propylen-Ethylen-Verhältnis" usw. verwendet, haben diese insbesondere die übliche, aus der Fachliteratur bekannte Bedeutung.

[0020] Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen ermöglicht eine zumindest teilweise Aufhebung der bisher, wie erläutert, bestehenden Limitierung der verwertbaren Mengen an Pyrolyseöl als Crackerfeedstock auf niedrige Prozentanteile oder nur als untergeordnete Beimischung. Die Erfindung und ihre Ausgestaltungen ermöglicht also eine Nutzung von in gesteigerten Mengen zunehmend verfügbaren Pyrolyseölen der erläuterten Art in verbesserter Weise, d.h. trotz einer fehlenden oder in geringerem Anteil erfolgenden Hydrierung von Einsatzolefinen mit unerwarteter Ausbeute und geringer Verkokungsneigung.

[0021] Durch die Erfindung und ihre Ausgestaltungen wird die oftmals abweichende Qualität von Pyrolyseölen gegenüber konventionellen Feedstocks für das Steamcracken wie Naphtha in Bezug auf Zusammensetzung (insbesondere den Gehalt an Olefinen, Dienen und Acetylenen) und Verunreinigungen (insbesondere chlor-, stickstoff- und sauerstoffhaltige Komponenten) erfolgreich adressiert.

[0022] Zu den herkömmlichen Verfahren zur Hydrierung von Pyrolyseölen, die aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung und ihrer Ausgestaltungen nicht zum Einsatz kommen, zählen klassische, aus der Raffi-

nerietechnik bekannte hydrierende Reinigungsschritte, insbesondere das sogenannte Hydrotreating und Hydrocracking, wobei diese Schritte einer Fraktionierung und Bearbeitung aller oder einiger Fraktionen im Steamcracker vorausgehen können. Aufgrund der stark hydrierend wirkenden Katalysatorsysteme bzw. Reaktionsbedingungen in derartigen Verfahren kommt es dabei wie erwähnt zu einer weitgehenden, zum Teil sogar angestrebten vollständigen Hydrierung der Einsatzolefine im Pyrolyseöl. Dies geht mit einem signifikanten Wasserstoffverbrauch (der ausgesprochen unwirtschaftlich ist) und einer entsprechenden Wärmetönung einher. Während die Wärmeentwicklung im Labormaßstab noch bewältigbar sein kann, sind in der großtechnischen Anwendung sehr aufwendige und ggf. realistisch nicht mehr umsetzbare Maßnahmen zur Bewältigung der Wärmeentwicklung erforderlich. Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen überwinden diese Nachteile.

[0023] Entsprechende Ansätze, wie auch die Mitbehandlung mit konventionellen Raffinerieströmen, sind aus der Patentliteratur bekannt. Gegenüber derartigen Verfahren erlaubt die Erfindung und ihre Ausgestaltungen eine Reduzierung des Wasserstoffbedarfs und eine vereinfachte Ausführung der Hydrierreaktoren aufgrund der reduzierten Wärmemengen.

[0024] Die genannten Nachteile treten bei der Anwendung im Bereich des konventionellen Hydrotreatens und Hydrocrackens rohölbasierter Einsatzstoffe nicht zu Tage, da diese typischerweise kaum oder keine Einsatzolefine enthalten.

[0025] Durch die Anwendung der genannten konventionellen Schritte kann ein hydriertes Pyrolyseöl erhalten werden, das nach Fraktionierung hinsichtlich seiner Eigenschaften einem konventionellen Crackereinsatz nahe kommt und somit in großen Anteilen als Beimischung oder auch alleine als Einsatz für einen Spaltöfen dienen kann. Es wird also nach Stand der Technik gezielt angestrebt, die Qualität der Pyrolyseöle möglichst weit an typische Qualitäten herkömmlicher Einsatzstoffe, z.B. an eine typische Naphthaqualität, heranzubringen. Ziel der Hydrierschritte in bekannten Verfahren ist eine weitgehende bis vollständige Reduktion des Gehalts an Einsatzolefinen (siehe z.B. WO 2016/142805 A1, WO 2016/132807 A1, WO 2021/165178 A1, WO 2022/084433 A1 und GB 2 601 407 A). Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen beruhen auf der Erkenntnis, dass dieses Ziel gerade nicht erreicht werden muss.

[0026] Aufgrund der erwähnten Herausforderungen kann in herkömmlichen Verfahren praxisbezogen mit zusätzlichen Abwandlungen wie mehreren Hydrierstufen und einer Verdünnung, z.B. mit konventionellen Feeds bzw. Rückführung von schon hydrierten Strömen, gearbeitet werden, was die Komplexität einer entsprechenden Anlage deutlich erhöht. Die vorliegende Erfindung und ihre Ausgestaltungen können dagegen mit besonders einfachen Anordnungen realisiert werden. Zudem erlaubt das Verfahren einen höheren Durchsatz an Py-

rolyseöl pro Ofen.

[0027] Diese herkömmlicherweise angestrebten sehr niedrigen Gehalte an Einsatzolefinen von typischerweise weniger als 1%, die in Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung als nicht erforderlich erkannt wurden, stellen eine zusätzliche Herausforderung an die Leistungsstärke der Anlagen dar, insbesondere da gleichzeitig auch die anderen Verunreinigungen im Pyrolyseöl auf die gewünschten Spezifikationswerte reduziert werden sollen. Ausgangspunkt hierfür ist, dass olefinische Einsatzstoffe für den Cracker herkömmlicherweise als nicht geeignet angesehen werden, und zwar sowohl im Hinblick auf die Crackerausbeute als auch die Verkokungs- bzw. Verschmutzungsgefahr in der Anlage. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung und ihrer Ausgestaltungen wurde gleichwohl erkannt, dass olefinhaltige Crackereinsätze im Vergleich zu Naphtha mit Vorteil trotz des oft höheren Siedeendes, was typischerweise mit einer Reduktion der Ausbeute einhergeht, umgesetzt werden können, wie bereits erwähnt und auch weiter unten diskutiert.

[0028] Die vollständige Hydrierung der Einsatzolefine in Pyrolyseölen geht auf Grund der Gehalte im zweistelligen Prozentbereich (z.B. 20 bis 80% oder 30 bis 60% in Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung) wie erwähnt mit einer hohen Wärmetönung einher, was die Komplexität der Hydrierung erhöht (z.B. mehrere Stufen, Verdünnung und/oder Recycle) und die Lebensdauer und Performance des Hydrierkatalysators durch unzureichende Temperaturkontrolle und zu hohe (Spitzen-) Temperaturen reduziert. Diese Nachteile werden vorliegend vermieden. Auch wird der herkömmlicherweise ausgesprochen hohe Wasserstoffverbrauch der Hydrierung vermieden, so dass dieser durch den Cracker selbst gedeckt werden kann. Speziell in den für den Einsatz von Pyrolyseölen besonders geeigneten sogenannten Flüssigcrackern ist das Wasserstoffangebot begrenzt. In Ausgestaltungen der Erfindung ist daher keine zusätzliche (externe) Versorgung einer entsprechenden Anlage mit Wasserstoff erforderlich.

[0029] Sowohl die Kosten für Bereitstellung der genannten Verfahrensschritte als auch deren Betrieb inklusive der Wasserstoffbereitstellung, die typischerweise einen erheblichen Kostenfaktor darstellen, werden in Ausgestaltungen der Erfindung deutlich reduziert.

[0030] Zusammengefasst umfassen Aspekte der vorliegenden Erfindung ein Aufbereitungs- und Reinigungskonzept für Pyrolyseöle als Einsatzstoff für Steamcracker, das den Wasserstoffverbrauch durch Minimierung der Hydrierung von Einsatzolefinen in der hydrierenden Reinigungsstufe reduziert und damit die Wasserstoffbilanz über den Komplex inklusive Cracker erfüllt, wodurch Probleme mit Wärmetönung und Belastung des Katalysators in der Hydrierstufe und ein sonst notwendiger aufwändiger Prozess mit z.B. mehreren hydrierenden Stufen vermieden werden. Vermieden wird auch eine Einsatzverdünnung und/oder ein Recycle des behandelten Stoffstroms. Durch geeignete Anpassung der Ofenbedingungen bzw. der Ofenkonstruktion beim Steamcra-

cken können olefinhaltige Einsätze mit gewünschtem Ergebnis wie z.B. hoher Ausbeute an Produktolefinen gefahren werden. Ausgestaltungen der Erfindung tragen damit dazu bei, eine wirtschaftliche Option für die Verwendung von derartigen Einsätzen zu schaffen und trotzdem den Reinigungsanforderungen der Pyrolyseöle schwankender Qualität Rechnung zu tragen.

[0031] Die Hydrierung kann in Ausgestaltungen der Erfindung insbesondere unter Verwendung eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt werden, der oder die ein oder mehrere Nebengruppenelemente aufweist oder aufweisen. Insbesondere kommen z.B. Elemente der VIII und VI Nebengruppe und deren Kombinationen als Katalysatormaterial in Frage. Die Heteroatome enthaltenden Verbindungen können dabei insbesondere chlor-, stickstoff-, sauerstoff- und/oder schwefelhaltige Verbindungen sein. Die selektive Hydrierung dient zur gezielten Entfernung von entsprechenden Verbindungen im Pyrolyseöl bei keiner oder nur geringer Hydrierung von einfach ungesättigten olefinischen Anteilen. Wie erwähnt, kann aber in diesem oder einem separaten Schritt insbesondere eine Hydrierung von Diolefinen und Acetylenen erfolgen. Die genannten Katalysatortypen sind aus der Behandlung anderer Ströme im Raffineriebereich, wie z.B. von Benzin aus dem katalytischem Cracken bekannt (siehe z.B. US 5,853,570 A, US 5,906,730 A, US 5,985,136 A und US 6,013,598 A). Damit ist eine Reduktion von Heteroatomen unter Schonung insbesondere der einfach ungesättigten Einsatzolefine möglich. Eine Verwendung derartiger Katalysatoren zur Vorbehandlung von Pyrolyseölen als Crackerfeedstock ist bisher nicht bekannt. Die oben zitierten Referenzen unterscheiden sich dabei in mehreren Punkten (z.B. Art des Einsatzes: Crackbenzin, Ziel: Erhaltung der Oktanzahl, Anwendung: Benzin, Verunreinigung: Schwefel) grundlegend von dem hier beschriebenen Einsatzfall.

[0032] In Ausgestaltungen der Erfindung kann die eine Heteroatomverbindung eine chlorhaltige Verbindung sein, oder die mehreren Heteroatomverbindungen können eine chlorhaltige Verbindung umfassen. Die selektive Hydrierung kann dabei eine selektive Hydrierung der chlorhaltigen Verbindung oder zumindest der chlorhaltigen Verbindung umfassen. Mit einer derartigen Ausgestaltung kann insbesondere der besonders nachteilige Einfluss von chlorhaltigen Verunreinigungen auf die nachgeschalteten Verfahrensschritte adressiert werden. Mit anderen Worten können mehrere Heteroatomverbindungen vorhanden sein, die eine oder mehrere chlorhaltige Verbindungen umfassen, und die selektive Hydrierung kann insbesondere derart ausgestaltet werden, dass insbesondere diese eine oder mehreren chlorhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Bei mehreren, Heteroatomverbindungen, von denen eine erste Verbindung oder eine erste Gruppe von Verbindungen Chlor enthalten und eine zweite Verbindung oder eine zweite Gruppe von Verbindungen kein Chlor enthalten kann, kann eine entsprechende selektive Hydrierung also insbesondere derart ausgestaltet sein, dass die erste Ver-

bindung oder zumindest eine Verbindung der ersten Gruppe von Verbindungen zu einem größeren Anteil umgesetzt wird als die zweite Verbindung oder zumindest eine Verbindung der zweiten Gruppe von Verbindungen. Dies lässt sich insbesondere erreichen, weil chlorhaltige Verbindungen eine einfachere Hydrierbarkeit aufweisen.

[0033] In Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung kann bzw. können der oder die Katalysatoren Nickel, Molybdän und/oder Cobalt, insbesondere auf einem geeigneten Träger wie beispielsweise Dialuminiumtrioxidträger aufweist oder aufweisen. Es kann also auf bekannte und gut charakterisierte Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme zurückgegriffen werden.

[0034] Die Hydrierung kann dabei in Ausgestaltungen der Erfindung auf einem Temperaturniveau von 150 bis 400 °C, insbesondere von 200 bis 350 °C, und/oder auf einem Druckniveau von 5 bis 70 bar, insbesondere 10 bis 40 bar, durchgeführt werden. Es handelt sich dabei um tendenziell mildere Bedingungen als beim konventionellen Hydrocracking und Hydrotreating/Hydrodesulfurization von Rohöldestillaten mit bevorzugt 50 bis 200 bar sowie 250 bis 450 °C, so dass sich beispielsweise hinsichtlich Kühlung und Materialauswahl Vorteile ergeben.

[0035] In Ausgestaltungen der Erfindung kann die Hydrierung in einer ein- oder mehrstufigen Festbettanordnung durchgeführt werden andere Bauformen wie ein Bewegtbett sind aber auch möglich, d.h. das Konzept ist nicht auf eine bestimmte Reaktorbauweise beschränkt. Die Festbettanordnung kann eine oder mehrere Stufen umfassen, die Verwendung nur einer Stufe ist bevorzugt und wird insbesondere durch die Idee der Erfindung und ihrer Ausgestaltungen ermöglicht. Hiermit kann erneut eine besonders einfache Anordnung realisiert werden.

[0036] Weiters kann in Ausgestaltungen der Erfindung eine selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Verbindungen wie Dienen und /oder von Acetylenen durchgeführt werden. Besondere Vorteile ergeben sich in Ausgestaltungen, in denen eine Reduktion des Dien- und Acetylgehalts auf weniger als 1,0%, weniger als 0,5% oder weniger als 0,1%, vorgenommen wird, wobei eine weitgehend vollständige Hydrierung auch nicht ausgenommen werden soll. Entsprechend niedrige Dien- und Acetylgehalte ermöglichen eine vorteilhafte Umsetzung beim Steamcracken aufgrund verringerter Verkoeksneigung und kürzerer Laufzeiten.

[0037] In Ausgestaltungen der Erfindung kann vorgesehen sein, dass ein Teil des Hydrierprodukts nach stromauf der Hydrierung zurückgeführt wird. Mit anderen Worten kann eine Kreisgasführung des gasförmigen Anteils des Reaktoraustrittsstroms des Hydrierreaktors vorgesehen sein. Eine Zufuhr von Wasserstoff bzw. Kreisgas kann an einer oder mehreren Stellen erfolgen. Gegebenenfalls kann der Kreisgasrecycle zusätzlich Stufen zur Gasreinigung enthalten.

[0038] In Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung kann die Bereitstellung des Hydriereinsatzes eine Aufbereitung umfassen. Bei dieser kann eine gezielte Ent-

fernung von Verunreinigungen, insbesondere organischer und anorganischer Salze und damit von Alkali- und Erdalkalimetallen bzw. auch sonstiger Metalle, aber auch von chlor-, stickstoff-, sauerstoff- und siliziumhaltiger Spurenkomponenten aus dem Pyrolyseöl durch geeignete Verfahren (Filtern, Wasserwäsche, Extraktions- und Adsorptionsverfahren) erfolgen. Im Ergebnis kann damit die Lebensdauer des in einem folgenden Prozessschritt eingesetzten Hydrierkatalysators verlängert oder dessen Regenerierbedarf reduziert werden.

[0039] In weiteren Ausgestaltungen kann die Bereitstellung des Hydriereinsatzes oder des Crackereinsatzes eine Entfernung von schwer siedenden Komponenten ("Hochsieder") umfassen. Die insbesondere destillative Abtrennung des schweren Anteils im Pyrolyseöl mittels eines vor oder nach der Hydrierung angeordneten Reinigungsschritts erfolgt. Eine der möglichen Ausgestaltungen umfasst dabei insbesondere eine Abtrennung auf weniger als 10%, weiter insbesondere weniger als 5% entsprechender Hochsieder, d.h. in derart, dass insbesondere Asphaltene und Metalle abgetrennt werden. Eine Anordnung vor der Hydrierung ist besonders vorteilhaft, denn damit kann ggf. z.B. der Metallgehalt bzw. der Anteil an anorganischen Verunreinigungen im Öl reduziert und damit die Funktionsweise und/oder Laufzeit der Hydrierstufe verbessert werden. Darüber hinaus können ggf. mehrere Schnitte des Einsatzes erzeugt und mit jeweils angepassten Hydrierbedingungen behandelt werden. Eine weitere Ausgestaltung umfasst eine destillative Abtrennung nach der Hydrierung bei der Komponenten mit einem Siedepunkt von mehr als 300 °C, insbesondere mehr als 350 °C, beispielsweise mehr als 380 °C, 390 °C oder 400 °C entfernt werden, und zwar in einem jeweils zweckmäßigen und technisch sinnvollem Umfang, um eine Verdampfung des Crackereinsatzstoffes im Ofen zu erleichtern. Auch eine Fraktionierung in mehrere Fraktionen zur unterschiedlichen Nutzung (z.B. in getrennten Öfen) ist eine mögliche Variante.

[0040] Insbesondere erfolgt in Ausgestaltungen der Erfindung keine oder nur eine geringfügige Rückführung von hydrierten Teilströmen vor den Hydrierreaktor im Vergleich zum konventionellen Verfahren.

[0041] In dem Verfahren kann bzw. können für das Steamcracken ein oder mehrere, befeuerte und/oder zumindest teilweise elektrisch beheizte Spaltöfen verwendet werden. Ein Spaltofen kann also als konventioneller Ofen mit direkter Feuerung oder mit einem abweichenden Beheizungskonzept ausgestattet sein wie z.B. einem elektrisch beheizten Ofen. Im Falle eines elektrisch beheizten Ofens kann sich noch der besondere Vorteil ergeben, dass die Vorwärmung gezielter und entkoppelt von dem klassischen Abhitzekonzept erfolgen kann, was einen kritischen Feed wie Pyrolyseöl bzgl. Reduktion von Fouling und damit Betriebbarkeit zustatenkommt. Dieser spezifische Punkt ist auch in Bezug auf nicht hydrierend vorbehandelte Einsatzströme von Vorteil. Ausgestaltungen der Erfindung können ein optimiertes/angepasstes System für die Vorwärmung und Ver-

dampfung im Spaltöfen, sowie angepasste Spaltbedingungen für die optimale Produktausbeute bzw. zum Vermeiden von Fouling umfassen.

[0042] Aus einem beim Steamcracken erhaltenden Komponentengemisch kann eine wasserstoffhaltige Fraktion abgetrennt und rückgeführt werden, um den Wasserstoffbedarf der Hydrierung, wie erwähnt, zu decken. Es kann also eine Integration der Wasserstoffversorgung der Hydriereinheit in das Wasserstoffsystem des Crackers, z.B. downstream einer Demethanisierung und/oder Druckwechseladsorption, erfolgen. Auch eine Nutzung niederwertiger Wasserstoffströme aus dem Cracker, die schon Verunreinigungen oder Anteile anderer Kohlenwasserstoffe (insbesondere Methan) enthalten, kann vorteilhaft sein.

[0043] Auch die Bereitstellung des Crackereinsatzes aus dem Hydrierprodukt kann eine Aufbereitung umfassen, es kann also insbesondere eine Entfernung von Komponenten aus dem Hydrierprodukt oder dessen zur Bereitstellung des Crackereinsatzes verwendeten Teils vorgesehen sein. Diese können auch Komponenten umfassen, die bei der Hydrierung freigesetzt werden, wie beispielsweise Salzsäure, Ammoniak, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Kohlenoxide und andere Gase, Kohlenwasserstoffbruchstücke und dergleichen. Insbesondere kann eine Abtrennung von leichtflüchtigen Bestandteilen und/oder restlichem Wasserstoff durch Strippen erfolgen.

[0044] Wie mehrfach erwähnt, erfolgt die Bereitstellung des Pyrolyseöls insbesondere unter Verwendung einer Plastikpyrolyse, aber auch andere Pyrolyseverfahren und Einsätze, beispielsweise Biomasse, sind möglich. Zu entsprechenden Verfahren wird auf einschlägige Fachliteratur verwiesen.

[0045] Die vorgeschlagene Anlage zur Herstellung von Produktolefinen ist zur Speisung mit einem Pyrolyseöl eingerichtet, ist dazu eingerichtet, unter Verwendung des Pyrolyseöls oder eines Teils hiervon einen Hydriereinsatz bereitzustellen, ist dazu eingerichtet, den Hydriereinsatz unter Erhalt eines Hydrierprodukts einer Hydrierung zu unterwerfen, ist dazu eingerichtet, unter Verwendung des Hydrierprodukts oder eines Teils hiervon einen Crackereinsatz bereitzustellen, und ist dazu eingerichtet, den Crackereinsatz oder einen Teil hiervon durch Steamcracken zu Produktolefinen zu verarbeiten. Dabei ist vorgesehen, dass die Anlage eingerichtet ist, die Hydrierung als eine selektive Hydrierung einer oder mehrerer Heteroatomverbindungen und/oder einer oder mehrerer mehrfach ungesättigter olefinischer Verbindungen, insbesondere eines oder mehrerer Diene, und/oder einer oder mehrerer Acetylene, durchzuführen, wobei bei der selektiven Hydrierung weniger als 90%, insbesondere weniger als 80%, 75%, 50%, 25%, oder 10% an einfach ungesättigten olefinischen Verbindungen, die in dem Pyrolyseöl oder dem Teil hiervon, unter Verwendung dessen der Crackereinsatz bereitgestellt wird, umgesetzt werden.

[0046] Zu weiteren Merkmalen und Vorteilen einer ent-

sprechenden Anlage und Ausgestaltungen hiervon sei auf die obigen Erläuterungen betreffend das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren und seine Ausgestaltungen ausdrücklich verwiesen, da diese hierfür in gleicher Weise gelten.

[0047] Entsprechendes gilt auch für eine Anlage, die gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung dazu eingerichtet ist, ein Verfahren gemäß einer beliebigen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung durchzuführen.

[0048] Vorteile erfindungsgemäßer Verfahren und Anlagen sowie entsprechender Ausgestaltungen wurden bereits erwähnt und werden nachfolgend nochmals zusammengefasst. Die Vorteile umfassen ein einfacheres Reaktordesign für Hydrierreaktor aufgrund geringerer Kühlanforderung. Ein mehrstufiges Design ist nicht zwingend erforderlich und eine einstufige Ausführung stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Es ergibt sich ferner eine geringe Katalysatorbeanspruchung mit dem Ergebnis einer besseren Performance und längeren Lebensdauer. Es ist kein oder nur ein geringer Recycle von hydrierten Strömen erforderlich, wodurch sich eine Reduzierung an Equipment und Energieverbrauch ergibt. Eine Verdünnung mit konventionellem Einsatz, der nur unnötiges Volumen darstellt bzw. ggf. auch noch Nebenreaktionen unterworfen sein kann, ist nicht notwendig. Eine Bilanzierung des Wasserstoffbedarfs über Gesamtanlage ist möglich, so dass sich ein Entfall einer zusätzlichen Erzeugungseinrichtung von Wasserstoff ergibt und auch eine autarke Versorgung im Gesamtkomplex möglich ist.

[0049] Insgesamt trägt die Verwertung von signifikanten Mengen an Pyrolyseölen zu einer Circular Economy (Kreislaufwirtschaft) bei, dient der Vermeidung von Umweltverschmutzung bzw. der Abfallbeseitigung/-verwertung und trägt zur Emissionsminderung von Kohlendioxid und Energieeinsparung (im Vergleich zur Nutzung von konventionellen fossilen Feedstocks) bei.

[0050] Das Grundkonzept bzw. Ausgestaltungen der Erfindung kann bzw. können mit weiteren Ausgestaltungen bzgl. zusätzlicher Reinigungsschritte je nach Bedarf/Eigenschaften des Pyrolyseöls ergänzt werden. Relevant sind insbesondere Filtration, Absorption/Waschen, Extraktionsverfahren, physikalische und chemische Adsorption/selektive Sorption. Auch eine Fraktionierung, insbesondere zur Abtrennung schwerer Bestandteile, kommt in Frage (Abtrennung eines schweren Siedendes zur Entfernung von Asphaltenen und Metallen, typischerweise auf weniger als 10% oder 5% der entsprechenden Pyrolyseölfraktion oder eine destillative Abtrennung von Komponenten nach der Hydrierung mit einem Siedepunkt von mehr als 300 °C, insbesondere mehr als 350°C, beispielsweise mehr als 380 °C, 390 °C oder 400 °C, um die Verdampfung des Crackereinsatzstoffes im Ofen zu erleichtern). Die Schritte können sowohl vor als auch nach der Hydriereinheit einzeln oder in Kombination zum Einsatz kommen.

[0051] Weitere spezifische Szenarien umfassen in einem ersten Beispiel eine Pyrolyse gefolgt von einer

Destillation, sich daran anschließenden Wasserwäsche zur Reduktion anorganischer Salze, insbesondere Chlor, und wasserlöslicher polarer Verbindungen, der sich wiederum eine Trocknung, eine gezielte Hydrierung und danach eine Nachreinigung, z.B. in adsorptiver Weise, anschließt. Ein zweites Szenario kann eine Pyrolyse gefolgt von einer Destillation zur Entfernung von schwerem Ende und eine sich anschließende adsorptive Grobreinigung, z.B. für Chlor umfassen. An letztere kann sich dann eine gezielte Hydrierung und Nachreinigung, z.B. adsorptiv, destillativ anschließen.

[0052] Die Hydrierung kann alternativ auch nicht im Cracker Umfeld stattfinden, sondern bei einem Pyrolyseölerzeuger oder bei zentralisierten Stellen, wo mehrere Pyrolyseöle aus verschiedenen Quellen hydriert werden. Hier wirkt sich die aufbereitete Qualität zudem auch positiv auf die Transport- bzw. insbesondere Lagereigenschaften vor der weiteren Verwendung als Crackereinsatzstoff aus.

[0053] Neben Pyrolyseölen können auch andere Einsatzstoffe wie z.B. biobasierte Pyrolyseöle in entsprechender Weise für die Verwendung als Crackereinsatzstoff aufbereitet werden. Ggf. ist eine Integration von Utility und Abfallströme (Abwasser, Abgas) mit dem Cracker möglich z.B. die Rückführung von Abgasströmen in das Abgasreinigung bzw. Fackelsystem oder in das Heizgasnetz.

[0054] Alternativ könnte der zusätzliche Bedarf an Wasserstoff mit der Umwandlung von einer Methan- bzw. methanreichen Fraktion des Crackers zu Wasserstoff und Kohlendioxid (ggf. auch ergänzt durch Carbon Capture) erfolgen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0055] Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend rein beispielhaft unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung beschrieben, wobei

Figur 1 ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung veranschaulicht,

Figur 2 Aspekte von Verfahren gemäß Ausgestaltungen der Erfindung veranschaulicht,

Figur 3 Aspekte von Verfahren gemäß Ausgestaltungen der Erfindung veranschaulicht.

Ausführungsformen der Erfindung

[0056] Die nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen werden lediglich zu dem Zweck beschrieben, den Leser beim Verständnis der beanspruchten und zuvor erläuterten Merkmale zu unterstützen. Sie stellen lediglich repräsentative Beispiele dar und sollen hinsichtlich der Merkmale der Erfindung nicht abschließend und/oder beschränkend betrachtet werden. Es versteht sich, dass die zuvor und nachfolgend beschriebenen Vorteile,

Ausführungsformen, Beispiele, Funktionen, Merkmale, Strukturen und/oder anderen Aspekte nicht als Beschränkungen des Umfangs der Erfindung, wie er in den Ansprüchen definiert ist, oder als Beschränkungen von Äquivalenten zu den Ansprüchen zu betrachten sind, und dass andere Ausführungsformen verwendet und Änderungen vorgenommen werden können, ohne vom Umfang der beanspruchten Erfindung abzuweichen.

[0057] Unterschiedliche Ausführungsformen der Erfindung können weitere zweckmäßige Kombinationen der beschriebenen Elemente, Komponenten, Merkmale, Teile, Schritte, Mittel usw. umfassen, aufweisen, aus ihnen bestehen oder im Wesentlichen aus ihnen bestehen, auch wenn solche Kombinationen hier nicht spezifisch beschrieben sind. Darüber hinaus kann die Offenbarung andere Erfindungen umfassen, die gegenwärtig nicht beansprucht sind, die aber in Zukunft beansprucht werden können, insbesondere wenn sie vom Umfang der unabhängigen Ansprüche umfasst sind.

[0058] Erläuterungen, die sich auf Vorrichtungen, Apparate, Anordnungen, Systeme usw. gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen, können auch für Verfahren, Prozesse, Methoden usw. gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelten und umgekehrt. Gleiche, gleich wirkende, in ihrer Funktion einander entsprechende, baulich identisch oder vergleichbar aufgebaute Elemente, Verfahrensschritte usw. können mit identischen Bezugszeichen angegeben sein.

[0059] In Figur 1 ist ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung in Form eines vereinfachten schematischen Ablaufplans veranschaulicht und insgesamt mit 100 bezeichnet. Das Verfahren 100 wird anhand einer Plastikpyrolyse beschrieben. Wie erwähnt, eignen sich Verfahren gemäß Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung aber auch zur Verwendung mit anderen Pyrolyseeinsätzen.

[0060] In dem Verfahren 100 wird ein Plastik enthaltender oder aus Plastik bestehender Pyrolyseeinsatz 1 einer Pyrolyse 110, hier einer Plastikpyrolyse, unterworfen. Der Pyrolyse können beliebige Trennschritte zugeordnet sein, so dass unter Verwendung der Pyrolyse (und der Trennschritte) ein Pyrolyseöl 2 bereitgestellt werden kann.

[0061] Das Pyrolyseöl 2 wird im dargestellten Beispiel einem oder mehreren optionalen Aufbereitungsschritten 120 unterworfen, die bereits oben erläutert wurden. Diese können insbesondere eine Adsorption oder Wäsche umfassen. Auf diese Weise kann ein aufbereitetes Pyrolyseöl 3 erhalten werden. Nach einer optionalen Zuspelung eines Wasserstoffkreislaufstroms 4 zu dem aufbereiteten Pyrolyseöl 3, oder, insbesondere falls keine Aufbereitungsschritte 120 vorgesehen sind, auch bereits zu dem Pyrolyseöl 2, wird das aufbereitete Pyrolyseöl 3, oder, falls keine Aufbereitungsschritte 120 vorgesehen sind, bereits das Pyrolyseöl 2, als Hydrier-einsatz 5 einer Hydrierung 130 unterworfen, welche als Selektivhydrierung der zuvor erläuterten Art mit ent-

sprechenden Katalysatoren durchgeführt wird.

[0062] In der Hydrierung 130 wird ein Hydrierprodukt 6 in Form eines Gemischs aus Paraffinen und Olefinen (Einsatzolefinen) erhalten, das auch andere Komponenten wie Aromaten enthalten kann, das jedoch aufgrund der spezifischen Art der Hydrierung gegenüber dem Hydriereinsatz 5 an Komponenten mit Heteroatomen abgereichert oder frei von diesen ist. Die in dem Hydriereinsatz 5 der Hydrierung 130 zugeführten einfach ungesättigten olefinischen Verbindungen (Einsatzolefine) werden höchstens zu einem geringen Teil umgesetzt.

[0063] Mittels einer nicht gesondert veranschaulichten Trenneinrichtung kann aus dem Hydrierprodukt 6 Wasserstoff abgetrennt und in den Wasserstoffkreislaufstrom zurückgeführt werden. Das flüssige Hydrierprodukt wird als Steamcrackingeinsatz 7 durch Steamcracking 140 bearbeitet. Es können beliebige weitere Einsätze verwendet werden. Im Zusammenhang mit dem Steamcracking 140 verwendete Trenneinrichtungen und ein Teil der hier gewonnenen Produkte sind nicht gesondert veranschaulicht. Jedenfalls können auf diese Weise ein oder mehrere Produktolefine 8, beispielsweise Ethylen, gewonnen werden. Eine Wasserstoff- oder Leichtgasfraktion kann in Form eines Stoffstroms 9 zurückgeführt werden.

[0064] In den Figuren 2 und 3 sind Ergebnisse von Vergleichsversuchen mit Naphtha und olefinhaltigen Pyrolyseölen veranschaulicht, wobei die Ergebnisse für Naphtha jeweils mit x-Symbolen, die Ergebnisse für ein erstes Pyrolyseöl mit auf der Spitze stehenden, nicht ausgefüllten Kästchen, und die Ergebnisse für ein zweites Pyrolyseöl mit auf der Spitze stehenden, ausgefüllten Kästchen veranschaulicht sind. Es sind jeweils die Ergebnisse zweiter Parallelversuche dargestellt. Das erste und zweite Pyrolyseöl unterscheiden sich insbesondere darin, dass die Einsatzstoffe für die Pyrolyse sich unterscheiden haben, insbesondere bzgl. der Anteile an Polyethylen bzw. Polypropylen.

[0065] In Figur 2 ist eine Temperatur am Ende der Spaltrohre in °C auf der Vertikalachse gegenüber einem Propylen-Ethylen-Verhältnis in kg/kg auf der Horizontalachse aufgetragen. Figur 3 zeigt eine Ethylenausbeute in Gew.-% auf der Vertikalachse gegenüber einem Propylen-Ethylen-Verhältnis in kg/kg auf der Horizontalachse.

[0066] Wie aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich können zur Erzielung einer technisch und wirtschaftlich befriedigenden Crackerbetriebsweise Pyrolyseöle mit hohen Gehalten an Einsatzolefinen bei entsprechend geeigneter Struktur, insbesondere Kettenlänge bei entsprechender Fahrweise, mit guten Ausbeuten umgesetzt werden.

[0067] Im Gegensatz zum Stand der Technik zeigen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ermittelte Ergebnisse überraschenderweise, dass der Einfluss einer Doppelbindung in einem Einsatzmolekül mit zunehmender Kettenlänge generell abnimmt, da hier primär das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis sowie der Gehalt an Diolefinen und Acetylenartigen Verbindungen entschei-

dend ist. Dies gilt in entsprechender Weise auch für die Verkokungstendenz.

5 Patentansprüche

1. Verfahren (100) zur Herstellung von Produktolefinen (8), bei dem ein Pyrolyseöl (2) bereitgestellt wird, bei dem unter Verwendung des Pyrolyseöls (2) oder eines Teils hiervon ein Hydriereinsatz (5) bereitgestellt wird, bei dem der Hydriereinsatz (5) unter Erhalt eines Hydrierprodukts (6) einer Hydrierung (130) unterworfen wird, bei dem unter Verwendung des Hydrierprodukts (6) oder eines Teils hiervon ein Crackereinsatz (7) bereitgestellt wird, und bei dem der Crackereinsatz (7) oder ein Teil hiervon durch Steamcracken (140) verarbeitet wird, wobei die Produktolefine (8) gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrierung (130) eine selektive Hydrierung einer oder mehrerer Verunreinigungen umfasst, wobei bei der selektiven Hydrierung (130) weniger als 90% an einfach olefinischen Verbindungen, die in dem Pyrolyseöl (2) oder dem Teil hiervon, unter Verwendung dessen der Crackereinsatz (3) bereitgestellt wird, enthalten sind, umgesetzt werden.
2. Verfahren (100) nach Anspruch 1, bei dem die Hydrierung (130) unter Verwendung eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt wird, der oder die ein oder mehrere Nebengruppenelemente aufweist oder aufweisen.
3. Verfahren (100) nach Anspruch 2, bei dem die eine oder die mehreren Verunreinigungen Heteroatomverbindungen sind oder umfassen, wobei die selektive Hydrierung eine selektive Hydrierung der einen oder der mehreren Heteroatomverbindungen umfasst.
4. Verfahren (100) nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die eine Heteroatomverbindung eine chlorhaltige Verbindung ist oder die mehreren Heteroatomverbindungen eine chlorhaltige Verbindung umfassen, wobei die selektive Hydrierung eine selektive Hydrierung der chlorhaltigen Verbindung umfasst.
5. Verfahren (100) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem der oder die Katalysatoren ein oder mehrere Elemente der Nebengruppen VIII und/oder VI als Aktivkomponente aufweist oder aufweisen.
6. Verfahren (100) nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem die Hydrierung (130) auf einem Temperaturniveau von 150 bis 400 °C und/oder auf einem Druckniveau von 5 bis 70 bar durchgeführt wird.
7. Verfahren (100) nach einem der Ansprüche 2 bis 6,

bei dem die Hydrierung (130) in einer ein- oder mehrstufigen Festbettanordnung durchgeführt wird.

8. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine zusätzliche selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Verbindungen und/oder von Acetylenen im gleichen oder einem vorgeschalteten Katalysatorbett durchgeführt wird. 5
9. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem ein Teil des Hydrierprodukts nach stromauf der Hydrierung (130) zurückgeführt wird. 10
10. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Bereitstellung des Hydriereinsatzes (5) eine Aufbereitung umfasst. 15
11. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Crackereinsatz (7) zu mehr als 10% aus Komponenten des Pyrolyseöls und/oder in der Hydrierung (130) hieraus gebildeten Komponenten besteht. 20
12. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem für das Steamcracken (140) ein oder mehrere, befeuerte und/oder zumindest teilweise elektrisch beheizte Spaltöfen verwendet werden. 25
13. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem aus einem beim Steamcracken (140) erhaltenden Komponentengemisch eine wasserstoffhaltige Fraktion abgetrennt und rückgeführt wird. 30
35
14. Verfahren (100) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Bereitstellung des Crackereinsatzes (7) eine Entfernung von Komponenten aus dem Hydrierprodukt oder dessen zur Bereitstellung des Crackereinsatzes (7) verwendeten Teils umfasst. 40
15. Anlage zur Herstellung von Produktolefinen, die zur Speisung mit einem Pyrolyseöl (2) eingerichtet ist, die dazu eingerichtet ist, unter Verwendung des Pyrolyseöls (2) oder eines Teils hiervon einen Hydriereinsatz (5) bereitzustellen, die dazu eingerichtet ist, den Hydriereinsatz (5) unter Erhalt eines Hydrierprodukts (6) einer Hydrierung (130) zu unterwerfen, die dazu eingerichtet ist, unter Verwendung des Hydrierprodukts (6) oder eines Teils hiervon einen Crackereinsatz (7) bereitzustellen, und die dazu eingerichtet ist, den Crackereinsatz (7) oder einen Teil hiervon durch Steamcracken (140) zu verarbeiten, wobei die Produktolefine (8) gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anlage eingerichtet ist, die Hydrierung (130) als eine selektive Hydrierung einer oder mehrerer Verunreinigungen 55

durchzuführen, wobei bei der selektiven Hydrierung (130) weniger als 90% an einfach ungesättigten olefinischen Verbindungen, die in dem Pyrolyseöl (2) oder dem Teil hiervon, unter Verwendung dessen der Crackereinsatz (3) bereitgestellt wird, enthalten sind, umgesetzt werden.

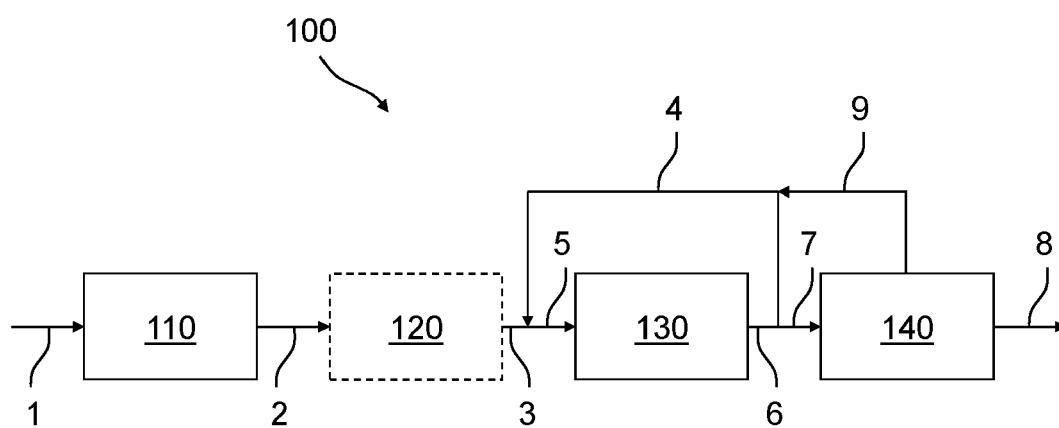


Fig. 1

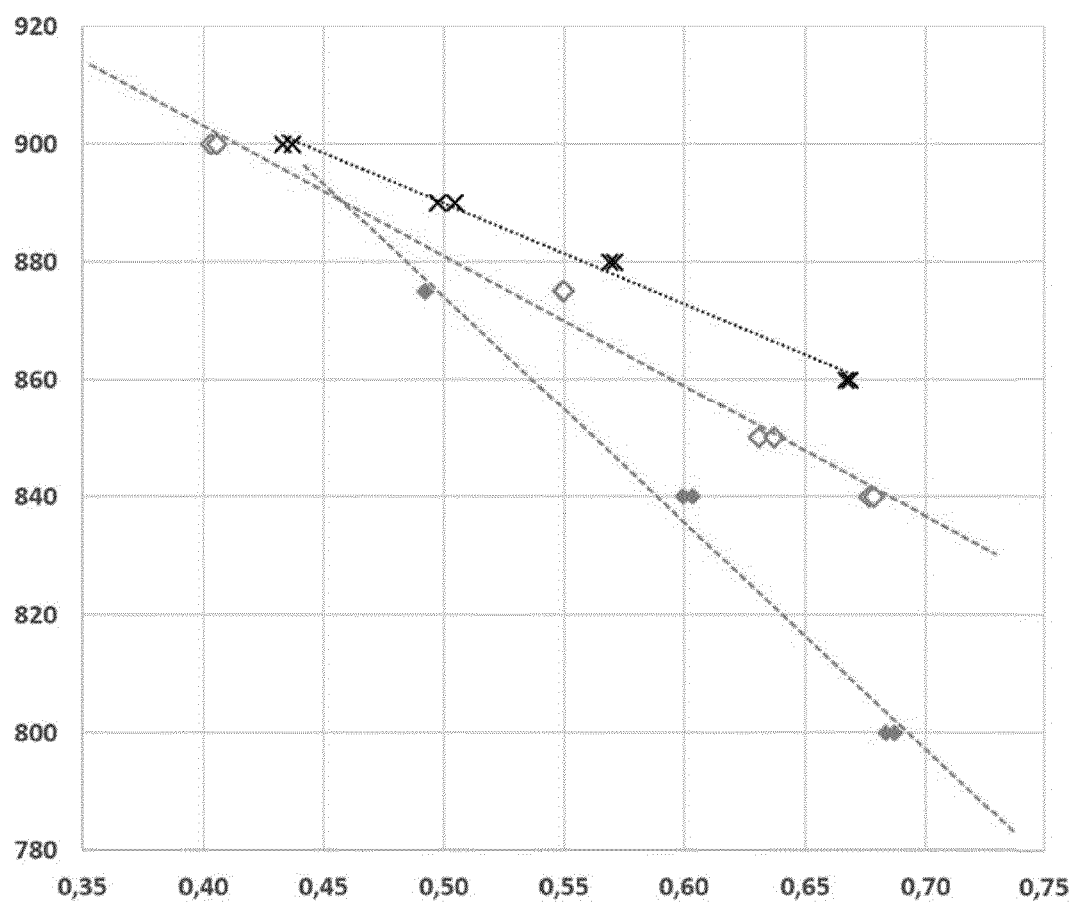


Fig. 2

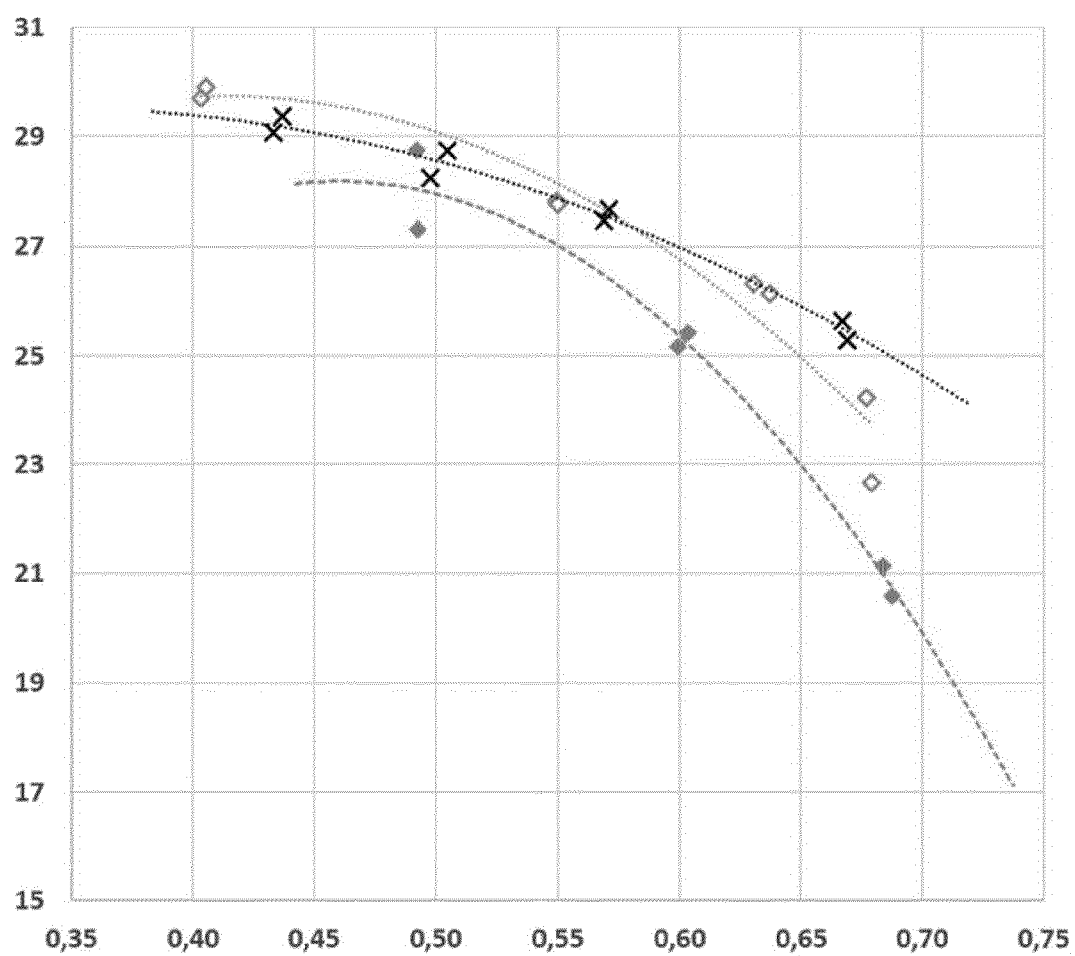


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 02 0402

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2022/063597 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 31. März 2022 (2022-03-31) * Ansprüche 1,5 * * Beispiel 1 * * Seite 47, Zeilen 1-27 * * Seite 24, Zeilen 20-32; Tabellen 1,6-10 * * Seite 25, Zeilen 10-32 * * Seite 14, Zeilen 1-30 * * Abbildung 1 *	1-15	INV. C10G1/10 C10G9/24 C10G9/36 C10G45/04 C10G45/34 C10G69/06 C10G1/00 C10G65/12
E	WO 2023/208636 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]; REPSOL SA [ES]) 2. November 2023 (2023-11-02) * Seite 17, Zeile 17 - Seite 18, Zeile 21 * * Seite 22, Zeilen 20-33 * * Seite 53, Zeile 7 - Seite 55, Zeile 12 * * Ansprüche 1,10 * * Abbildungen 1,2 * * Seite 23, Zeilen 1-34 * * Seite 26, Zeile 31 - Seite 27, Zeile 7 *	1-11,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10G
A	US 2023/029587 A1 (WEISS WILFRIED [FR] ET AL) 2. Februar 2023 (2023-02-02) * Ansprüche 1-15 * * Beispiel 1 * * Abbildungen 1-3 *	1-15	
A	WO 2021/204820 A1 (TOTAL RES & TECHNOLOGY FELUY [BE]) 14. Oktober 2021 (2021-10-14) * Ansprüche 1-10 * * Abbildung 2 *	1-15	
A,D	US 5 985 136 A (BRIGNAC GARLAND B [US] ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) * Anspruch 8; Abbildung 1 *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 7. Februar 2024	
		Prüfer Baumlin, Sébastien	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 02 0402

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2022063597 A1	31-03-2022	AU 2021346776 A1	06-04-2023
		BR 112023003921 A2	11-04-2023
		CA 3189892 A1	31-03-2022
		CN 116323864 A	23-06-2023
		EP 4217443 A1	02-08-2023
		FR 3114598 A1	01-04-2022
		IL 301408 A	01-05-2023
		JP 2023542374 A	06-10-2023
		KR 20230072502 A	24-05-2023
		US 2023272293 A1	31-08-2023
		WO 2022063597 A1	31-03-2022
WO 2023208636 A1	02-11-2023	FR 3135090 A1	03-11-2023
		WO 2023208636 A1	02-11-2023
US 2023029587 A1	02-02-2023	AU 2021222788 A1	21-07-2022
		BR 112022015927 A2	04-10-2022
		CA 3161075 A1	26-08-2021
		CN 115087719 A	20-09-2022
		EP 4107233 A1	28-12-2022
		FR 3107530 A1	27-08-2021
		JP 2023514696 A	07-04-2023
		KR 20220143003 A	24-10-2022
		US 2023029587 A1	02-02-2023
		WO 2021165178 A1	26-08-2021
		ZA 202206304 B	20-12-2023
WO 2021204820 A1	14-10-2021	EP 4133028 A1	15-02-2023
		EP 4133029 A1	15-02-2023
		EP 4133030 A1	15-02-2023
		EP 4133036 A1	15-02-2023
		EP 4133037 A1	15-02-2023
		KR 20230010195 A	18-01-2023
		KR 20230010196 A	18-01-2023
		KR 20230010197 A	18-01-2023
		KR 20230010198 A	18-01-2023
		KR 20230010199 A	18-01-2023
		US 2023287282 A1	14-09-2023
		US 2023323224 A1	12-10-2023
		US 2023416612 A1	28-12-2023
		WO 2021204817 A1	14-10-2021
		WO 2021204818 A1	14-10-2021
		WO 2021204819 A1	14-10-2021
		WO 2021204820 A1	14-10-2021
		WO 2021204821 A1	14-10-2021

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 23 02 0402

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 5985136 A	16-11-1999	AU 741949 B2	13-12-2001
			CA 2334883 A1	23-12-1999
15			EP 1097109 A1	09-05-2001
			JP 2002518527 A	25-06-2002
			US 5985136 A	16-11-1999
			WO 9965825 A1	23-12-1999
20	-----			
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2016142805 A1 [0025]
- WO 2016132807 A1 [0025]
- WO 2021165178 A1 [0025]
- WO 2022084433 A1 [0025]
- GB 2601407 A [0025]
- US 5853570 A [0031]
- US 5906730 A [0031]
- US 5985136 A [0031]
- US 6013598 A [0031]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Characterization of SPW pyrolysis oils: Products spectra and opportunities. **B.A. PEREZ et al.** Towards Circular Economy: Closing the Loop with Chemical Recycling of Solid Plastic Waste [0002]
- *Adv. Chem. Eng.*, 2022, vol. 60 (1), 169-214 [0002]
- Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [0017]
- Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15 April 2007 [0019]