



(11)

EP 4 245 828 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.10.2024 Patentblatt 2024/41

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10G 3/00 ^(2006.01) **C10G 57/02** ^(2006.01)
C10G 67/04 ^(2006.01) **C10G 69/12** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **22162046.1**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10G 57/02; C10G 3/00; C10G 67/0418;
C10G 69/126; C10G 2400/08

(22) Anmeldetag: **15.03.2022**

(54) **VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG EINES SYNTHETISCHEN KEROSINS AUS OXYGENATEN**

METHOD AND SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF A SYNTHETIC KEROSENE FROM OXYGENATES

PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'UN KÉROSÈNE SYNTHÉTIQUE À PARTIR DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

(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 MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Validierungsstaaten:
MA TN

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.2023 Patentblatt 2023/38

(73) Patentinhaber: **CAC ENGINEERING GMBH**
09111 Chemnitz (DE)

(72) Erfinder:
• **ENGELMANN, Joachim**
09111 Chemnitz (DE)
• **KUSCHEL, Mario**
09111 Chemnitz (DE)
• **SCHMIDT, Stephan**
09111 Chemnitz (DE)
• **VÖLKEL, Norbert**
09111 Chemnitz (DE)

- **SEIDEL, Petra**
09111 Chemnitz (DE)
- **HILDEBRANDT, Felix**
09111 Chemnitz (DE)
- **WEGRZYN, Karolina**
09111 Chemnitz (DE)
- **TELTEVSKIJ, Valerij**
09111 Chemnitz (DE)
- **KURETI, Sven**
09599 Freiberg (DE)
- **NOTTELMANN, Stefan**
09599 Freiberg (DE)

(74) Vertreter: **Kailuweit & Uhlemann Patentanwälte Partnerschaft mbB**
Bamberger Straße 49
01187 Dresden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 190 816 EP-A1- 2 123 736
EP-A1- 2 385 093 US-B1- 10 113 130

EP 4 245 828 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine zugehörige Anlage zur Herstellung synthetischen Kerosins aus Oxygenaten, wie beispielsweise Methanol.

[0002] Die Herstellung verschiedener, energiereicher Kohlenwasserstoffgemische und -fraktionen aus Oxygenaten, wie beispielsweise Methanol, über die Schritte der Olefinerzeugung, die Oligomerisierung, d. h. Kettenverlängerung, sowie die Hydrierung ist nach dem Stand der Technik bekannt.

[0003] Ein alternatives Verfahren, mit dem energiereiche Kohlenwasserstoffgemische hergestellt werden können, ist das Fischer-Tropsch Verfahren. Hierbei muss zuerst das Synthesegas erzeugt werden, dies kann entweder über Gas und Kohle oder auch über erneuerbare Quellen, wie Biomasse, erfolgen. Jedoch beschreiben J. Eilers et al. (1990), dass in diesem Verfahren vorrangig nachteilig lineare Ketten über einen breiten C-Zahl Bereich erzeugt werden, darunter ein großer Anteil langkettiger Paraffine (Wachse). Um diese für synthetische Kraftstoffe nutzbar zu machen, sind spezielle Hydrocrackverfahren notwendig.

[0004] WO2006/076942A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Oxygenaten. Hierbei werden ebenso Rückführungen beschrieben, wie die von vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen nach einem Oligomerisierungsschritt zurück zur Olefinerzeugung (MTO-Schritt). Darüber hinaus werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Oligomerisierung zurückgeführt.

[0005] Der Schritt der Oligomerisierung, d. h. der Kettenverlängerung, bei der Synthese von Dieselkraftstoff wird u. a. von Bellussi et al. (2012) beschrieben. Es wurde eine Fraktion von Light Cracked Naphtha als leichte Olefine gewählt, die aus C5 bis C6 Verbindungen zusammengesetzt ist und sich durch einen hohen Anteil an Olefinen auszeichnet. Verwendeter Katalysator war der zeolithische Katalysator H-ZSM-5. Die Autoren verweisen auch auf den Catpoly-Prozess, bei dem mittels eines Katalysators aus Phosphorsäure auf Kieselgur C3 bis C4 Olefine zu Oligomeren mit Siedepunkt im Benzin- oder Flugzeugkraftstoff-Bereich umgesetzt werden.

[0006] WO2018/045397A1 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Flugzeug-Kraftstoff durch Oligomerisierung leichter Olefine aus der Fischer-Tropsch-Synthese, mittels eines ZSM-5-Zeolith-Katalysators. Danach wird eine Benzinfraktion abdestilliert und das verbleibende Oligomerisierungsprodukt mittels Co/Mo- oder Pt-Katalysatoren hydriert. Als Produkt kann Kerosin sowohl mit einem geringen als auch mit einem Aromatenanteil von über 8 Vol.-% erhalten werden.

[0007] US4,506,106 befasst sich mit dem gesamten Prozess, ausgehend von Oxygenaten, vor allem Methanol, bis zu den Destillat-Kohlenwasserstoffen, dabei wird intermediär Ethylen mittels eines Benzin-Sorbens-Stroms aus einem Kohlenwasserstoff-Strom mit vorwiegend leichten Komponenten, der reich an C2 bis C4 Olefinen ist, herausgewaschen. Das Ethylen wird dann als chemisches Nebenprodukt des Prozesses ausgeschleust. Der Benzin-Sorbens-Strom wird nach der Absorption zur Oligomerisierung geführt.

[0008] Ebenso beschreiben weitere Schriften die Herstellung von flüssigen Kraftstoffen ausgehend von Oxygenaten. Hierbei beschreibt EP 0 190 816 A1 die Herstellung von Destillat und Benzin ausgehend von Oxygenaten.

[0009] Auch EP 2 123 736 A1 beschreibt die Herstellung von Diesel- und Flugzeugtreibstoffen. Die Produktion erfolgt hierbei über die Dehydratisierung von C1-C5 Alkoholen.

[0010] EP 2 385 093 A1 bezieht sich auf die Produktion von Mitteldestillat aus Ethanol. US 10 113 130 B1 beschreibt andererseits die Herstellung von erneuerbaren Diesel und erneuerbaren Kerosin aus verschiedenen natürlichen pflanzlichen Ölen sowie Ethanol.

[0011] Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens und der zugehörigen Anlage, welche die Herstellung synthetischer Kraftstoffe, insbesondere von Kerosin als auch Benzin- und Dieselkomponenten, erlaubt. Der erhaltene Kraftstoff soll mit guter Ausbeute erhalten werden. Insbesondere soll der Kraftstoff wenig Aromaten enthalten.

[0012] Gelöst wird die Aufgabe durch das im Folgenden beschriebene Verfahren und die zugehörige Anlage.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Kerosins mit den Schritten:

I) Katalytische Olefinerzeugung durch Umsetzung von Oxygenaten zu einem olefinhaltigen Stoffgemisch,

II) Abtrennung einer olefinhaltigen Fraktion, umfassend C3/C4 -Olefine und C5+ -Kohlenwasserstoffe, aus dem olefinhaltigen Stoffgemisch durch Absorption mit einem unbeladenen Absorptionsmittel aus Schritt V), aus einer Trenneinheit (Vb), umfassend eine hydrierte Fraktion von C9+ -Paraffine und C9+ -Naphthene, wobei

- in einer Absorptionskolonne das unbeladene Absorptionsmittel mit dem olefinhaltigen Stoffgemisch kontaktiert wird, zur Erzeugung eines mit Olefinen beladenen Absorptionsmittels und zur Abtrennung eines Kreislaufgases, und
- anschließend in einer Desorptionskolonne aus dem beladenen Absorptionsmittel die olefinhaltige Fraktion ausgetrieben wird und

ein teilweise beladenes Absorptionsmittel, auch umfassend C3/C4/C5+ -Olefine, verbleibt, welches entweder direkt zu einer Oligomerisierung in Schritt III) oder zu einer Trenneinheit (Va) geführt wird und dort abgetrennte C3-C8-Kohlenwasserstoffe zur Oligomerisierung in Schritt III) geleitet werden, und

wobei ein verbleibendes Kreislaufgas zu Schritt I) zurückgeführt wird,

wobei bei der Absorption in Schritt II) Ethylen mit dem Kreislaufgas zurückgeführt wird (denn es wird bei der Absorption Ethylen ins Kreislaufgas überführt),

III) Katalytische Oligomerisierung der im Schritt II) erhaltenen olefinhaltigen Fraktion zu einem Oligomerisat,

IV) Katalytische Hydrierung des Oligomerisats,

V) Abtrennung des unbeladenen Absorptionsmittels nach Schritt IV) in einer Trenneinheit (Vb),

und

wobei das unbeladene Absorptionsmittel von dort zur Absorption in Schritt II) abgeführt wird.

[0014] Die beschriebenen Merkmale des Hauptanspruchs werden in den Fig. 1.1a-b sowie Fig. 1.2 dargestellt. Im Folgenden wird auf diese Figuren und die sich darin befindlichen Ströme verwiesen.

[0015] Im Sinne der Erfindung erfordern die oben genannten Verfahrensschritte auch entsprechende Anlagenteile und Verbindungen zwischen den Anlagenteilen.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist folglich auch eine Anlage zur Herstellung eines synthetischen Kerosins aus Oxygenaten, umfassend eine Olefinerzeugungseinheit (I), eine Absorptionseinheit (II), eine Oligomerisierungseinheit (III), eine Hydriereinheit (IV) und mindestens eine Trenneinheit (Vb), wobei

- die Olefinerzeugungseinheit (I) eine Leitung für die Zuführung der Oxygenate aufweist,
- die Olefinerzeugungseinheit (I) eine Leitung für die Abführung eines olefinhaltigen Stoffgemisches zur Absorptionseinheit (II) aufweist,
- die Absorptionseinheit (II) eine Absorptionskolonne und eine Desorptionskolonne mit einer Leitung zwischen beiden umfasst,
- die Absorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für die Rückführung eines Kreislaufgases zur Olefinerzeugungseinheit (I) aufweist,
- die Desorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für die Abführung einer olefinhaltigen Fraktion zur Oligomerisierungseinheit (III) aufweist,
- die Desorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für ein teilweise beladenes Absorptionsmittel aufweist, welche
 - zur Oligomerisierungseinheit (III) oder
 - zu einer Trenneinheit (Va) führt, von der eine Leitung für dort abgetrennte C3-C8-Kohlenwasserstoffe zur Oligomerisierungseinheit (III) führt,
- die Oligomerisierungseinheit (III) eine Leitung für die Abführung des Oligomerisats zur Hydriereinheit (IV) aufweist,
- die Hydriereinheit (IV) eine Leitung für die Abführung eines hydrierten Produkts zur Trenneinheit (Vb) und die Trenneinheit (Vb) mindestens eine Leitung für die Abführung des Kerosins, der Benzinkomponenten und Dieselkomponenten aufweist, und
- die Trenneinheit (Vb) eine Leitung für die Abführung eines unbeladenen Absorptionsmittels zur Absorptionseinheit (II) aufweist.

[0017] Es ist dabei auch umfasst, dass zwischen diesen Anlagenteilen bzw. an anderen Stellen im Verfahren weitere Bauteile in den Leitungen eingebunden sein können.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Anlage im erfindungsgemäßen Verfahren.

[0019] Im Sinne der Erfindung werden in Schritt I) in der Olefinerzeugungseinheit (I) Olefine erzeugt, die dann in der erfindungsgemäßen Absorption II) mittels Absorptionseinheit (II) abgetrennt werden. Die Oligomerisierung III) wird in der Oligomerisierungseinheit (III) durchgeführt, die Hydrierung IV) in der Hydriereinheit (IV) sowie die Abtrennung V) mittels Trenneinheit (Vb). Ausführungen für die Verfahrensschritte betreffen somit auch unmittelbar die Anlagenbauteile.

[0020] Die Reihenfolge der Schritte I), II), III) und IV) und die Reihenfolge der Anlagenteile (I), (II), (III) und (IV) ist festgelegt. Schritt V) und Anlagenteil (V), ((V) umfasst (Va) (aus bevorzugten Ausführungen) bzw. (Vb) (erfindungsge-

mäßig)) befinden sich an verschiedenen Stellen im erfindungsgemäßen Verfahren. Das heißt (V) ist erfindungsgemäß in Form der Trenneinheit (Vb) nach (IV) angeordnet.

[0021] Definitionsgemäß im Sinne der Erfindung erfordern Verfahrensschritte und die damit verbundenen Anlagenteile auch entsprechende Ausrüstungen. So wird beispielsweise der Verfahrensschritt der Abtrennung durch die Trenneinheit in der Anlage übernommen. Eine Trenneinheit in der Anlage entspricht beispielsweise der Anordnung einer oder mehrerer Ausrüstungen, wie Destillationskolonne oder Phasenseparator. Eine Rückführung im Verfahren erfordert beispielsweise eine entsprechende Leitung von einem Anlagenteil zu einem anderen Anlagenteil, wohin es zurückgeführt werden soll. Insgesamt besteht allgemein die Möglichkeit, dass ein Teil der im Verfahren angegebenen Ströme aus anlagentechnischen Gründen aus der Anlage ausgeschleust wird. Dementsprechend wurde eine zusammenhängende Beschreibung für Verfahren und Anlage durchgeführt, da sich aus den Ausführungen zum Verfahren zwangsweise Anlagenteile ergeben und umgekehrt.

[0022] Wie oben dargelegt, handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung eines synthetischen Kerosins als Hauptprodukt, als auch von Benzinkomponenten und Dieselkomponenten als Koppelprodukte.

[0023] Synthetisches Kerosin ist im Sinne der Erfindung ein Kraftstoff, dessen Hauptbestandteile Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von C9+, insbesondere C9 bis C17, sind. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Paraffine und Naphthene. In einer bevorzugten Ausführungsform hat das erzeugte synthetische Kerosin einen Aromatenanteil von 0 Vol.-% bis 20 Vol.-%, insbesondere liegt er unter 10 Vol.-%, besonders bevorzugt von 0 Vol.-% bis 8 Vol.-%. Das Kerosin zeichnet sich durch eine charakteristische Siedekurve aus, wobei die Bestandteile vorzugsweise im Bereich von 130 bis 300°C sieden. Ebenso weist Kerosin eine Dichte von 775 bis 840 g/cm³ auf. Der Gefrierpunkt sollte in der Regel, je nach Spezifikation, im Bereich von -40 °C bis -60 °C liegen.

[0024] Die in der folgenden Beschreibung enthaltenen Schritte I), III) und IV) verlaufen katalytisch, d. h. unter Einsatz eines Katalysators, auch wenn im Folgenden auf den Begriff "katalytisch" verzichtet wird.

[0025] Alle Drücke werden als Absolutdrücke angegeben. Auf die übliche Angabe bar(a) beziehungsweise bar(g) wird daher im weiteren Verlauf verzichtet.

[0026] Bereichsangaben für Kohlenwasserstoffgehalte von Fraktionen sind naturgemäß immer idealisierte Angaben, d. h. der Großteil der Kohlenwasserstoffe fällt in diesen Bereich.

[0027] Angaben für Kettenlängen wie C8- bzw. C9+ bedeuten jeweils dann Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von ≤C8 bzw. ≥C9.

Schritt I) bzw. Olefinerzeugungseinheit (I):

[0028] Als Einsatzstoff für die Olefinerzeugungseinheit (I) werden Oxygenate (a)) verwendet. Oxygenate sind sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z. B. Alkohole und Ether. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen liegt bevorzugt bei C1 bis C4. Insbesondere umfasst sind davon Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME), vor allem MeOH. Der Einsatzstoff enthält unterschiedliche Anteile Wasser, besonders bevorzugt 0 bis 40 Ma.-%. Dieser Einsatzstoff wird mit dem Kreislaufgas (c)) vermischt und der Olefinerzeugungseinheit (I) zugeführt. Das Kreislaufgas enthält bevorzugt nicht reaktive Komponenten wie CH₄, Ethan, H₂, CO und CO₂ sowie reaktive Komponenten wie Ethylen. Weiterhin können nicht umgesetzte Oxygenate enthalten sein.

[0029] Die Olefinerzeugungseinheit (I) beinhaltet mindestens einen Festbettreaktor (besonders bevorzugt ist ein isothermer Rohrreaktor), in dem die Oxygenate (a)) in Anwesenheit eines Katalysators zu Olefinen umgesetzt werden. Diese Umsetzung ist exotherm. Die Hauptprodukte der Reaktion sind Propen und Butene. Daneben wird ein bestimmter Anteil an Ethylen sowie an Olefinen C5+ gebildet. Als Nebenprodukte entstehen Paraffine, Naphthene und Aromaten. Als Gemisch dieser Komponenten und der nicht reaktiven Komponenten ergibt sich das olefinhaltige Stoffgemisch (b)).

[0030] Üblicherweise liegt die Temperatur bei der Olefinerzeugung in Schritt I) bevorzugt bei 200 °C bis 600 °C, besonders bevorzugt bei 300 °C bis 500 °C, insbesondere bei 450 °C bis 500 °C. Der Druck liegt bevorzugt bei 1 bar bis 6 bar, besonders bevorzugt bei 2 bar bis 5 bar, insbesondere bei 2 bar bis 4,5 bar. Die massebezogene Raumgeschwindigkeit (Oxygenatbelastung) des verwendeten Katalysators ist bevorzugt 1 bis 10 kg Oxygenat pro h und kg Katalysator (1/h).

Schritt II) bzw. Absorptionseinheit (II) der Erfindung:

[0031] Als Produkt der Olefinerzeugungseinheit (I) wird das olefinhaltige Stoffgemisch erhalten. Dieses Stoffgemisch wird der Absorptionseinheit (II) zugeführt. In der Absorptionseinheit (II) werden unbeladenes Absorptionsmittel und olefinhaltiges Stoffgemisch (b)) kontaktiert und mittels Absorption vorwiegend C3+ Kohlenwasserstoffe aus dem olefinhaltigen Stoffgemisch in das unbeladene Absorptionsmittel absorbiert. Das dabei verbleibende Kreislaufgas (c)) ist mit Ethylen angereichert und wird zur Olefinerzeugungseinheit (I) zurückgeführt. Das unbeladene Absorptionsmittel wird erfindungsgemäß, wie in den Figuren 1.1a-b und 1.2 gezeigt, aus der Trenneinheit (Vb) entnommen. Es handelt sich

hierbei generell um ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen. Spezifische Angaben zur Charakteristik des Absorptionsmittels erfolgen im Zuge der Beschreibung der Trenneinheiten (Va) und (Vb). Ein Schema der Absorptionseinheit (II) ist in Fig. 1.3 gezeigt. Diese Fig. 1.3 beruht auf der Fig. 1.1b. Jedoch ist die Absorptionseinheit (II) in Fig. 1.3 auch in allen weiteren Figuren umsetzbar.

[0032] Erfindungsgemäß sind Hauptausrüstungen der Absorptionseinheit (II) eine Absorptionskolonne (II Abs.) und eine Desorptionskolonne (II Des.). In der Absorptionskolonne wird das unbeladene Absorptionsmittel (e)), kommend aus Trenneinheit (Vb) oder zusätzlich aus (Va), mit dem olefinhaltigen Stoffgemisch (b)) kontaktiert. Das olefinhaltige Stoffgemisch liegt hierbei bevorzugt als Gasphase vor. Während der Kontaktierung mit dem flüssigen Absorptionsmittel werden Komponenten des olefinhaltigen Stoffgemisches (b)) im Absorptionsmittel gelöst. Dieser Vorgang wird durch erhöhte Drücke und niedrige Temperaturen begünstigt. Die Temperatur liegt üblicherweise bei 0 °C bis 200 °C, besonders bevorzugt bei 5 °C bis 150 °C, insbesondere bevorzugt bei 5 °C bis 50 °C. Der Druck liegt bevorzugt bei 1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt bei 3 bar bis 30 bar, insbesondere bevorzugt bei 5 bar bis 15 bar. Es gehen vorwiegend C3+ Kohlenwasserstoffe aus dem olefinhaltigen Stoffgemisch (b)) in das unbeladene Absorptionsmittel über. Dadurch reichern sich Olefine (vor allem C3-Olefine und C4-Olefine) im Absorptionsmittel an. Das so beladene Absorptionsmittel (n)) verlässt dann die Absorptionskolonne am Sumpf und wird zur Desorptionskolonne geführt. Am Kopf der Absorptionskolonne verlässt das verbleibende Kreislaufgas (c)) das System und wird zur Olefinerzeugung in Schritt I) zurückgeführt. In der Desorptionskolonne wird aus dem beladenen Absorptionsmittel (n)) eine olefinhaltige Fraktion (d)) ausgetrieben, welche erfindungsgemäß hauptsächlich C3/C4 Olefine sowie Kohlenwasserstoffe C5+ (bevorzugt bis ca. C8) umfasst. Die Desorption dieser Komponenten wird durch eine Verringerung des Druckes sowie eine Erhöhung der Temperatur begünstigt. Die Temperatur liegt bevorzugt bei 0 °C bis 400 °C, besonders bevorzugt bei 20 °C bis 300 °C, insbesondere bevorzugt bei 30 °C bis 200 °C. Der Druck liegt bevorzugt bei 1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt bei 1 bar bis 30 bar, insbesondere bevorzugt bei 1 bar bis 10 bar. Die olefinhaltige Fraktion (d)) verlässt die Desorptionskolonne und wird der Oligomerisierungseinheit (III) zugeführt. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen der Oligomerisierung kann es notwendig sein, das Druckniveau anzupassen. Dabei kann es zur Abscheidung einer flüssigen Phase kommen, welche entweder direkt der Oligomerisierung III) oder der Trenneinheit (Va) zugeführt wird. Die zuvor in der Absorptionskolonne vom Absorptionsmittel aufgenommenen Komponenten werden jedoch innerhalb der Desorptionskolonne nicht vollständig ausgetrieben. Im Absorptionsmittel verbleibt ein geringer Anteil der für die Oligomerisierung besonders wertvollen C3-Olefine und C4-Olefine sowie Olefine C5+. Dieses teilweise beladene Absorptionsmittel (f)) verlässt die Desorptionskolonne und wird in einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform in zwei Ströme aufgeteilt. Ein erster Teilstrom wird innerhalb der Absorptionseinheit mit frischem, unbeladenen Absorptionsmittel (e)) vermischt und zur Absorptionskolonne zurückgeführt. Der zweite Teilstrom verlässt die Absorptionseinheit (II). Dieses teilweise beladene Absorptionsmittel (f)) wird entweder direkt zur Oligomerisierungseinheit (III) (siehe Fig. 1.1a-b und die nicht beanspruchte Fig. 1.1c) oder zur Trenneinheit (Va) (siehe Fig. 1.2) geführt. Im letzteren Fall werden die noch absorbierten Spezies vom Absorptionsmittel getrennt und über den Weg der Rückführung von C3 bis C8 Kohlenwasserstoffen (m)) von der Trenneinheit (Va) zur Oligomerisierungseinheit (III) geleitet.

Schritt III) bzw. Oligomerisierungseinheit (III) der Erfindung:

[0033] Es gibt folglich mehrere Ströme, mittels denen der Oligomerisierungseinheit (III) Olefine zugeführt werden. Bevorzugt werden auch zusätzlich in Schritt III) die im Absorptionsmittel enthaltenen Olefine katalytisch zu einem Oligomerisat oligomerisiert.

[0034] Erfindungsgemäß beinhaltet die Oligomerisierungseinheit (III) mindestens einen Festbettreaktor, in dem die Olefine in Anwesenheit eines Katalysators zu langkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Die ablaufende Hauptreaktion wird als Oligomerisierung bezeichnet.

[0035] Dabei können die C3 bis C5 Olefine als Monomere aufgefasst werden, aus denen sich durch Reaktion Dimere, Trimere, Tetramere und höhere Oligomere bilden. Diese Reaktionen sind exotherm. Die Produkte der Oligomerisierungsreaktion sind ebenfalls Olefine, Nebenreaktionen führen zur Bildung anderer Kohlenwasserstoffe. Dieses Produktgemisch wird als Oligomerisat bezeichnet. Wird, wie in einer bevorzugten Ausführungsform, das Produkt der Oligomerisierungseinheit (III) zur Trenneinheit (Va) geführt, dann wird dies als Roholigomerisat (g)) bezeichnet. Das so erhaltene Roholigomerisat (g)) zeigt eine C-Zahl Verteilung von ca. C3 bis C25. Die leichten C3 bis C5 Kohlenwasserstoffe setzen sich vorrangig aus nicht umgesetzten Olefinen zusammen.

[0036] Der Großteil des Roholigomerisats (g)) besteht aus C5 bis C20 Kohlenwasserstoffen. Es ist bevorzugt eine Mischung aus Paraffinen, Olefinen, Naphthenen und Aromaten, insbesondere sind es größtenteils Olefine.

[0037] Üblicherweise liegt die Temperatur der Oligomerisierungseinheit (III) in einem Bereich von 50 °C bis 500 °C, besonders bevorzugt von 100 °C bis 400 °C, insbesondere von 200 °C bis 300 °C. Der Druck liegt bevorzugt in einem Bereich von 1 bar bis 80 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bar bis 70 bar, insbesondere in einem Bereich von 20 bar bis 50 bar. Der Olefingehalt im Feedgemisch der Oligomerisierung III) wird bevorzugt so eingestellt, dass die Olefine einen Anteil von 10 bis 90 Ma.-% haben.

Schritt V) bzw. Trenneinheit (Va) + Definition Absorptionsmittel:

[0038] In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung erfolgt zusätzlich eine Abtrennung eines zweiten unbeladenen Absorptionsmittels, umfassend eine Mischung aus C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen, in Schritt V) nach Schritt III) in der Trenneinheit (Va).

[0039] Dabei weist bei der Anlage bevorzugt auch die Trenneinheit (Va) eine Leitung für die Abführung des unbeladenen Absorptionsmittels zur Absorptionseinheit (II) auf.

[0040] In einer Variante der Erfindung ist zwischen (III) und (IV) eine Trenneinheit (Va) angeordnet. Ein Roholigomerisat (g)) wird dabei der Trenneinheit (Va) zugeführt. In dieser Trenneinheit erfolgt, wie beispielsweise in einer Ausführungsform nach Fig. 1.2, eine Abtrennung von C3 bis C8 Kohlenwasserstoffen (m)), die zur Oligomerisierungseinheit (III) zurückgeführt werden.

[0041] In den bevorzugten Ausführungsformen nach Fig. 1.1a und 1.1c wird, erkennbar zusätzlich zur erfindungsgemäßen Gewinnung des unbeladenen Absorptionsmittels in (Vb), ein zweites unbeladenes Absorptionsmittel (e)) gewonnen. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus hauptsächlich C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen (insbesondere hauptsächlich C5 bis C8 Olefine).

[0042] Sie zeichnet sich durch eine Siedekurve aus, bei der die meisten Bestandteile im Bereich von 30 °C bis 130 °C siedend. Diese Fraktion wird der oben beschriebenen Absorptionseinheit (II) als frisches unbeladenes Absorptionsmittel (e)) zugeführt. Ebenso wird in dieser Trenneinheit aus dem Hauptprodukt der Oligomerisierung (III) ein schweres Oligomerisat (h)) gewonnen. Dieses besteht hauptsächlich aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen C9+. Leichtere Anteile C8-können aus einer nicht-idealen Trennung der Trenneinheit (Va) resultieren. Um aus diesem schweren Oligomerisat Kerosin zu erzeugen, wird dieses der Hydriereinheit (IV) zugeführt. Dieses schwere Oligomerisat (h)) kann ebenso wie das Roholigomerisat (g)) dem Oberbegriff Oligomerisat zugeordnet werden.

Schritt IV) bzw. Hydriereinheit (IV):

[0043] Für die Hydrierung IV) ist Wasserstoff notwendig. Die Hydriereinheit (IV) beinhaltet mindestens einen Festbettreaktor, in dem die im Oligomerisat bei der bevorzugten Ausführungsform der Trenneinheit (Va) dem schweren Oligomerisat (h)), enthaltenen Olefine und Aromaten in Anwesenheit eines Katalysators zu Paraffinen und Naphthenen umgesetzt werden. Diese Reaktionen sind exotherm.

[0044] Üblicherweise liegt die Temperatur der Hydrierung bei Schritt IV) bevorzugt bei 20 °C bis 400 °C, besonders bevorzugt bei 60 °C bis 300 °C, insbesondere bei 90 °C bis 200 °C. Der Druck ist bevorzugt 20 bar bis 150 bar, besonders bevorzugt 30 bar bis 100 bar, insbesondere 40 bar bis 80 bar. Das Verhältnis von zugeführtem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, auch als Gas/Öl-Verhältnis bezeichnet, liegt bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 1000 Nm³/m³ und besonders bevorzugt in einem Bereich von 200 bis 600 Nm³/m³.

[0045] Aus der katalytischen Hydrierung in Schritt IV) resultiert erfindungsgemäß ein hydriertes Produkt, welches hauptsächlich aus C9+ (C9 bis C25) Paraffinen und C9+ Naphthenen besteht.

[0046] Leichtere Anteile (C8-) können, wie bereits oben beschrieben, aus der Trenneinheit (Va) stammen sowie infolge von Nebenreaktionen (z. B. Cracking) während der Hydrierung IV) entstehen. Dieses hydrierte Produkt (i)) mit noch leichteren Anteilen ist erneut aufzuarbeiten und wird in einer bevorzugten Ausführungsform zu diesem Zweck der Trenneinheit (Vb) zugeführt.

Schritt V) bzw. Trenneinheit (Vb) + Definition Absorptionsmittel:

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in einer Trenneinheit (Vb) das hydrierte Produkt (i)) in die Fraktionen Benzinkomponenten (j)), Kerosin (k)) und Dieselkomponenten (l)) aufgeteilt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Nebenprodukte jeweils ein aromatenarmer Strom mit Benzinkomponenten und Dieselkomponenten gewonnen.

[0048] Benzinkomponenten (C5 bis C8 Kohlenwasserstoffe) zeichnen sich durch eine Siedekurve aus, bei der die Bestandteile vorzugsweise im Bereich von 30 °C bis 130 °C siedend. Diese Komponenten können zu Benzin weiterverarbeitet werden.

[0049] Kerosin (C9 bis C17 Kohlenwasserstoffe), wie bereits oben definiert, zeichnet sich durch eine Siedekurve aus, bei der die Bestandteile vorzugsweise im Bereich von 130 °C bis 300 °C siedend.

[0050] Dieselkomponenten (C18 bis C25 Kohlenwasserstoffe) zeichnen sich durch eine Siedekurve aus, bei der die Bestandteile vorzugsweise im Bereich von 300 °C bis 400 °C siedend. Diese Komponenten können zu Diesel weiterverarbeitet werden.

[0051] Erfindungsgemäß kann ein Teil des Kerosins (k)) und/oder der Dieselkomponenten (l)) als Absorptionsmittel verwendet werden (siehe Fig. 1.1a, 1.1b und 1.2). Dies entspricht der erfindungsgemäßen Variante, bei der in Schritt V) das Absorptionsmittel nach Schritt IV) in einer Trenneinheit (Vb) abgetrennt wird. Entsprechend ist das Absorptions-

mittel, welches aus Trenneinheit (Vb) abgetrennt wird, eine hydrierte Fraktion von C9+ Paraffinen und C9+ Naphthenen (C9 bis C25). Es zeichnet sich durch eine Siedekurve aus, bei der die Bestandteile vorzugsweise im Bereich von 130 °C bis 400 °C, besonders bevorzugt bei 200 °C bis 400 °C, insbesondere bevorzugt bei 250 °C bis 400 °C siedend. Erfindungsgemäß wird dieses Gemisch der oben beschriebenen Absorptionseinheit (II) als frisches unbeladenes Absorptionsmittel (e)) zugeführt.

[0052] Erfindungsgemäß wird somit nach Schritt IV) in der Trenneinheit (Vb), bevorzugt zusätzlich nach Schritt III) in der Trenneinheit (Va), ein unbeladenes Absorptionsmittel abgetrennt, mit dem die erfindungsgemäße Absorption in Schritt II) vorgenommen wird.

[0053] Wenn nur in Trenneinheit (Vb) (siehe Fig. 1.1b und 1.2) eine Abtrennung des unbeladenen Absorptionsmittels erfolgt, dann ergibt sich das unbeladene Absorptionsmittel als die hydrierte Fraktion der C9+ Paraffine und C9+ Naphthene. Falls eine Abtrennung in beiden Trenneinheiten (Va) und (Vb) erfolgt (siehe Fig. 1.1a), ist das Absorptionsmittel eine Mischung aus den C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen und dieser hydrierten C9+ Fraktion.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Oligomerisierungseinheit (III) eine Leitung für die Abführung eines Oligomerisats zur Trenneinheit (Va) und die Trenneinheit (Va) eine Leitung für die Abführung des Oligomerisats zur Hydriereinheit (IV) auf.

[0055] Erfindungsgemäß die Hydriereinheit (IV) weist eine Leitung für die Abführung eines hydrierten Produkts zur Trenneinheit (Vb) und die Trenneinheit (Vb) mindestens eine Leitung für die Abführung des Kerosins, der Benzinkomponenten und Dieselkomponenten auf.

[0056] Für die Schritte der Olefinerzeugung I), der Oligomerisierung III) und der Hydrierung IV) sind jeweils Reaktoren bzw. Reaktorsysteme notwendig. Für die Olefinerzeugung in I) wird bevorzugt ein Festbettreaktor verwendet, besonders bevorzugt ein isothermer Rohrreaktor mit Festbett. Für die Oligomerisierung in Schritt III) wird bevorzugt mindestens ein Festbettreaktor verwendet, besonders bevorzugt mindestens ein adiabatischer Festbettreaktor. Für die katalytische Hydrierung in Schritt IV) wird bevorzugt mindestens ein Festbettreaktor verwendet, besonders bevorzugt mindestens ein adiabatischer Festbettreaktor.

[0057] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die katalytische Olefinerzeugung in Schritt I), die katalytische Oligomerisierung in Schritt III) und die katalytische Hydrierung in Schritt IV) jeweils in mindestens einem Festbettreaktor durchgeführt.

[0058] Erfindungsgemäß werden die Reaktoren als Teil des jeweiligen Anlagenteils der erfindungsgemäßen Anlage verstanden.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator

- in Schritt I) bzw. der Olefinerzeugungseinheit (I) ein zeolithischer Katalysator, und
- in Schritt III) bzw. der Oligomerisierungseinheit (III) ein zeolithischer und/oder ein nicht-zeolithisch saurer Katalysator,
- in Schritt IV) bzw. der Hydriereinheit (IV) bevorzugt ein Metallkatalysator, ausgewählt aus Pt, Pd, Ru, Ni, Rh, Co, Mo und W.

[0060] Ein zeolithischer Katalysator ist besonders bevorzugt ausgewählt aus Zeolithen vom Typ ZSM-5 (wie bspw. H-ZSM-5), ZSM-57, ZSM-22, SAPO, Beta und Y.

[0061] Ein nicht-zeolithisch saurer Katalysator ist besonders bevorzugt ausgewählt aus einer festen immobilisierten Säure, wie bspw. feste Phosphorsäure, und Katalysatoren auf Silikatbasis, wie amorphe Alumosilikate oder Tone.

[0062] Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Anlage weisen folgende Vorteile auf:

Der Schritt der Oligomerisierung III) der Olefine wird auf eine Weise betrieben, die unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. Zyklisierung, Wasserstofftransfer und Aromatenbildung, auf ein Minimum begrenzt. So findet hauptsächlich ein Kettenwachstum olefinischer Spezies statt, wobei das Maximum an gebildetem Produkt bereits im C-Zahl-Bereich und Siedebereich des Kerosins liegt. Die Bildung langkettiger Olefine erfolgt bevorzugt durch die Reaktion von C3+ Olefinen untereinander. Dabei werden die Olefine am sauren Katalysator durch Protonierung aktiviert. Im Falle des Ethylens ist hierfür eine relativ hohe Aktivierungsenergie notwendig. Es beinhaltet die Bildung eines primären Carbenium-Ions. Unter den Temperaturen der Oligomerisierung zeigt Ethylen eine geringere Reaktivität als die C3 bis C5 Olefine. Das für die Aktivierung des Ethylens günstigere Temperaturniveau steht in der Olefinerzeugungseinheit (I) zur Verfügung. Hier wird das Ethylen in Anwesenheit von Oxygenaten mittels Methylierung zu C3+ Olefinen umgesetzt. Parallel entsteht neues Ethylen als eines der Primärprodukte der Umwandlung von Oxygenaten in Olefine. Wie bereits oben angemerkt, werden aus dem in Schritt I) erhaltenen olefinhaltigen Stoffgemisch (b)) die C3+ Kohlenwasserstoffe mittels der Absorptionseinheit (II) abgetrennt und der Oligomerisierungseinheit (III) zugeführt. Gleichzeitig erfolgt eine Anreicherung von leichten Komponenten inklusive des Ethylens im übrigbleibenden Kreislaufgas (c)), welches zur Olefinerzeugung I) zurückgeführt wird.

- Folglich wird vorteilhaft durch die Umwandlung des zurückgeführten Ethylens in C3+ Olefine in der Olefinerzeugung I) und deren anschließenden Umsetzung in der Oligomerisierung III) die Ausbeute des Kerosins erhöht.

[0063] Ebenfalls wird in der Olefinerzeugung I) eine Verdünnung durch die im Kreislaufgas (c)) enthaltenen "nicht reaktiven" Bestandteile der Permanentgase, wie CO₂ und CO, erzielt. Diese Verdünnung dient einer besseren Kontrolle des Wärmeübergangs in der Olefinerzeugungseinheit (I).

- 5 • Vorteilhaft werden dadurch hohe Olefin-Selektivitäten und -Ausbeuten, sowie letztlich hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt.

[0064] Das für die erfindungsgemäße Absorption in Schritt II) notwendige (unbeladene) Absorptionsmittel (e)) wird, wie bereits oben beschrieben, nach Schritt IV) in der Trenneinheit (Vb) abgetrennt (siehe Fig. 1.1a-b und 1.2).

- 10 **[0065]** Bei der (in einer bevorzugten Ausführungsform) optional zusätzlichen Abtrennung des Absorptionsmittels nach Schritt III) in der Trenneinheit (Va) (siehe Fig. 1.1a und 1.1c), besteht das Absorptionsmittel aus einer olefinreichen Fraktion von C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen. Durch die in der Absorptionseinheit (II) stattfindende Absorption erfolgt ein Übergang von C3+ Kohlenwasserstoffen in das Absorptionsmittel. Daraus ergibt sich eine Anreicherung des Absorptionsmittels mit den Hauptprodukten der Olefinerzeugung I), d. h. C3-Olefinen und C4-Olefinen, welche nach Schritt II) vorwiegend in der olefinhaltigen Fraktion (d)) vorliegen. Neben der olefinhaltigen Fraktion wird ebenfalls ein Strom des teilweise beladenen Absorptionsmittels (f)) zur Oligomerisierung (III) geführt. Beide Ströme werden in der Oligomerisierung (III) erneut miteinander kontaktiert. Generell sinkt in der Oligomerisierung die Reaktivität der Olefine mit steigender Kettenlänge. Die Diffusionshemmung erschwert die Dimerisierung langkettiger C5+ Olefine. Da C3-Olefine und C4-Olefine schneller im Porensystem des Katalysators diffundieren, können die an den aktiven Zentren des Katalysators befindlichen C5+ Olefine effektiver in langkettige Olefine im C-Zahl Bereich des Kerosins umgesetzt werden.

- Dadurch wird vorteilhaft eine Steigerung der Ausbeute des Kerosins erreicht.

- 25 **[0066]** Bei der erfindungsgemäßen Abtrennung des Absorptionsmittels nach Schritt IV) in einer Trenneinheit (Vb) (siehe Fig. 1.1a und 1.2), besteht das Absorptionsmittel aus einer hydrierten Fraktion von C9+ Paraffinen und C9+ Naphthenen. Unter den Bedingungen der Oligomerisierung (III) sind diese Bestandteile nicht reaktiv. Wird ein Strom des teilweise beladenen Absorptionsmittels (f)) von der Absorptionseinheit (II) zur Oligomerisierungseinheit (III) geführt (siehe Fig. 1.1a), ermöglicht die hohe Verdampfungsenthalpie der C9+ Paraffine und C9+ Naphthene eine bessere Kontrolle über die Temperatur in den Reaktionsstufen der Oligomerisierung.

- Vorteilhaft werden dadurch hohe Selektivitäten und letztlich hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt.

- 35 **[0067]** Wird in einer Ausführungsform ein Strom des teilweise beladenen Absorptionsmittels (f)) von der Absorptionseinheit (II) zur Trenneinheit (Va) geführt (siehe Fig. 1.2), resultiert daraus ein an C3 bis C8 Olefinen reicher Kohlenwasserstoffstrom, welcher zur Oligomerisierungseinheit (III) zurückgeführt wird. Durch die Kontaktierung dieses Gemisches aus leichten C3/C4 Olefinen und schwereren C5 bis C8 Olefinen in der Oligomerisierung (III), wird analog der bereits oben beschriebenen Weise eine Steigerung der Kerosin-Ausbeute erreicht. Über die Trenneinheit (Va) gelangen die ursprünglich aus dem Absorptionsmittel stammenden C9+ Kohlenwasserstoffe in das Hauptprodukt der Oligomerisierung (III) (schweres Oligomerisat (h))). Der daraus resultierende Anteil an Paraffinen und Naphthenen führt zu einer Verdünnung des hauptsächlich olefinischen Oligomerisats. Durch diese Verdünnung wird eine bessere Kontrolle über die Temperatur in der nachfolgenden Hydrierung (IV) ermöglicht. Hierbei auftretende unerwünschte Nebenreaktionen wie Cracking werden minimiert. Vorteilhaft werden dadurch hohe Selektivitäten und letztlich hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt.

- 45 **[0068]** Mit den beschriebenen Maßnahmen wird eine Kerosin-Ausbeute von 40 bis 70 Ma.-% erzielt. Diese Ausbeute ist auf den stöchiometrischen Kohlenwasserstoffanteil des Oxygenats bezogen. Beim Fokus auf die Koppelprodukte können auch geringere Kerosin-Ausbeuten erzielt werden.

[0069] Mit der Erfindung wird ein synthetisches Kerosin erhalten, welches die geltenden Spezifikationen erfüllt.

[0070] Vorteil der Erfindung ist auch, dass das erhaltene Kerosin wenig aromatische Verbindungen aufweist.

- 50 **[0071]** Der Aromatenanteil liegt bei 0 Vol.-% bis 20 Vol.-%, insbesondere liegt er unter 10 Vol.-%, besonders bevorzugt bei 0 Vol.-% bis 8 Vol.-%. Dies wird durch die oben beschriebene Kombination hoher Olefinausbeuten im Schritt I), Minimierung von Nebenreaktionen in Schritt III) und letztlich durch die Hydrierung in Schritt IV) erreicht. Durch den geringen Aromatengehalt wird vorteilhaft die Bildung von Partikeln während der Verbrennung des Kerosins reduziert.

Bevorzugte Ausführungsformen (auszugsweise anhand Fig. 2.1a und Fig. 2.1b)

Zu Anspruch 3:

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach der katalytischen Oligomerisierung zusätzlich eine Fraktion von Leichtsiestern (o)) abgetrennt und zu Schritt I) zurückgeführt.

[0073] Dies entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Anlage, worin in der Oligomerisierungseinheit (III) mittels Separator und/oder in der Trenneinheit (Va) eine Fraktion von Leichtsiestern abgetrennt wird und zur Olefinerzeugungseinheit (I) zurückgeführt wird. Die Anlage weist dabei eine Leitung für die Rückführung von Leichtsiestern von der Oligomerisierungseinheit (III) und/oder der Trenneinheit (Va) zur Olefinerzeugungseinheit (I) auf.

[0074] Durch die Rückführung der Leichtsieder (o)) zur Olefinerzeugung I) wird vorteilhaft Ethylen in C3+ Olefine umgewandelt. Es kommt zu einer Verdünnung des Einsatzstroms der Olefinerzeugung in Schritt I), was einer besseren Kontrolle des Wärmeübergangs im Reaktor der Olefinerzeugung I) dient. Hierdurch sowie durch die Umwandlung des zurückgeführten Ethylens in C3+ Olefine und deren anschließende Umsetzung in der Oligomerisierung III) wird die Ausbeute des Kerosins erhöht.

Zu Anspruch 4:

[0075] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach Schritt III) in einer Trenneinheit (Va) zusätzlich eine C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion abgetrennt und zu Schritt III) zurückgeführt.

Zu Anspruch 5:

[0076] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zusätzlich nach Schritt III) in einer Trenneinheit (Va) eine C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion abgetrennt und zu Schritt III) zurückgeführt.

[0077] Vorteilhaft erfolgt mit den letzten beiden Ausführungsformen eine Umsetzung der Olefine zu höheren Olefinen im C-Zahl Bereich des Kerosins und das führt zu einer Steigerung der Ausbeute des Kerosins.

[0078] Im Folgenden genauer zu diesen Ausführungsformen:

Erfindungsgemäß wird in der Absorptionseinheit (II) ein olefinhaltiges Stoffgemisch (b)) mit dem unbeladenen Absorptionsmittel aus Schritt V) in Kontakt gebracht. Hierbei ist nicht vermeidbar, dass ein bestimmter Teil leichter Kohlenwasserstoffe C1 bis C2 sowie Permanentgase (CO, CO₂, H₂) im Absorptionsmittel absorbiert werden und in die Oligomerisierungseinheit (III) gelangen. Unter den Reaktionsbedingungen der Oligomerisierung können diese leichten Komponenten als nicht reaktiv oder, wie im Falle des Ethylens, als reaktionsträge betrachtet werden. Diese leichten Komponenten sind folglich auch im Reaktionsprodukt der Oligomerisierung enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Oligomerisierungseinheit (III) eine Trennstufe (III/S1), welches in Fig. 2.1a (nicht beansprucht) und Fig. 2.1b dargestellt ist.

[0079] Das nach der Reaktion der Oligomerisierung vorliegende Roholigomerisat 2 (q)) wird dabei in dieser Stufe (III/S1), bspw. durch Separation, in eine Fraktion von Leichtsiestern (o)) und eine restliche Fraktion (Roholigomerisat (g))) aufgetrennt. Die Leichtsieder (o)) bestehen hauptsächlich aus C1 bis C2 Kohlenwasserstoffen, sowie nicht reaktiven Bestandteilen wie CO, CO₂ und H₂.

[0080] Das Roholigomerisat (g)) wird der Trenneinheit (Va) zugeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Trenneinheit (Va) zwei Stufen (Va/K1) und (Va/K2). Dies wird beispielhaft in Fig. 2.1a (nicht beansprucht) und Fig. 2.1b gezeigt.

[0081] Das Roholigomerisat (g)) wird in der ersten Stufe (Va/K1) mittels einer Destillationskolonne in eine Fraktion von Leichtsiestern (o)), hauptsächlich bestehend aus C1 bis C2 Kohlenwasserstoffen, eine olefinreiche C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) sowie eine verbleibende schwere Fraktion (Roholigomerisat 3 (r))) aufgetrennt. Die Leichtsieder (o)) aus (III/S1) und (Va/K1) werden zur Olefinerzeugung I) zurückgeführt. Die olefinreiche C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) wird zur Oligomerisierung III) zurückgeführt. Diese C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion wird hierbei bevorzugt zu 10 Ma.-% bis 99 Ma.-%, besonders bevorzugt zu 20 Ma.-% bis 99 Ma.-%, insbesondere bevorzugt zu 40 Ma.-% bis 99 Ma.-% zurückgeführt.

[0082] Die verbleibende schwere Fraktion (Roholigomerisat 3 (r))) wird in einer zweiten Stufe (Va/K2), beispielsweise mittels einer Destillationskolonne, in eine olefinreiche C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) in Fig. 2.1b sowie das schwere Oligomerisat (h)) aufgetrennt. Das schwere Oligomerisat (h)) wird anschließend zur Hydrierung IV) geführt. Die olefinreiche C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zur Oligomerisierung III) zurückgeführt (siehe Fig. 2.1b). Diese C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) wird hierbei bevorzugt zu 10 Ma.-% bis 99 Ma.-%, besonders bevorzugt zu 20 Ma.-% bis 99 Ma.-%, insbesondere bevorzugt zu 40 Ma.-% bis 99 Ma.-% zurückgeführt.

[0083] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die gleiche Fraktion als unbeladenes Absorptionsmittel

(e)) in der Absorptionseinheit (II) verwendet (siehe nicht beanspruchte Fig. 2.1a). Ebenfalls wird in einer bevorzugten Ausführungsform jeweils ein Teil zur Oligomerisierungseinheit (III) als C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) und zur Absorptionseinheit (II) als unbeladenes Absorptionsmittel (e)) zurückgeführt. Die Leichtsieder (o)), die C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) sowie die C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) bzw. das unbeladene Absorptionsmittel (e)) können ebenfalls unter Verwendung von weniger Stufen erhalten werden. Generell besteht die Möglichkeit, jeweils einen Teil der Fraktionen nach den Abtrennungen aus dem Prozess zu entfernen.

[0084] Durch die Rückführung der Leichtsieder (o)) zur Olefinerzeugung I) wird vorteilhaft Ethylen in C3+ Olefine umgewandelt. Durch die in den Leichtsiedern (o)) enthaltenen "nicht reaktiven" Bestandteile der Permanentgase wie CO₂ und CO wird vorteilhaft in der Olefinerzeugung I) eine Verdünnung des reaktiven Feeds erzielt. Diese Verdünnung dient einer besseren Kontrolle des Wärmeübergangs im Reaktor der Olefinerzeugung I). Hierdurch sowie durch die Umwandlung des zurückgeführten Ethylens in C3+ Olefine und deren anschließenden Umsetzung in der Oligomerisierung III) wird die Ausbeute des Kerosins erhöht.

[0085] Durch die Rückführung der olefinreichen Kohlenwasserstofffraktionen C3 bis C5 (p)) und C5 bis C8 (v)) zur Oligomerisierung III) erfolgt ein Umsatz von C3 bis C8 Olefinen zu höheren Olefinen im C-Zahl Bereich des Kerosins und damit eine Steigerung der Ausbeute des Kerosins.

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Hydriereinheit (IV) eine Trennstufe (IV/S1). Dies ist beispielsweise in nicht beanspruchter Fig. 2.1a gezeigt. Hierbei wird das nach dem Reaktor vorliegende hydrierte Produkt 2 (s)) in dieser Stufe (IV/S1), beispielsweise durch Separation, in eine gasförmige wasserstoffreiche Fraktion (t)) und eine schwere Fraktion (hydriertes Produkt (i)) aufgetrennt. Die wasserstoffreiche Fraktion (t)) wird zur Hydriereinheit (IV) zurückgeführt. Diese Fraktion kann ebenso aus dem Prozess entfernt werden bzw. vor der Rückführung mit frischem Wasserstoff (u)) versetzt werden. Durch die Rückführung wird vorteilhaft der Wasserstoffbedarf reduziert und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert. Die nach der Separation (IV/S1) verbleibende schwerere Fraktion (hydriertes Produkt (i)) wird zur Trenneinheit (Vb) geführt. Hier erfolgt, beispielsweise mittels einer Destillationskolonne, eine Auftrennung in eine Fraktion von Benzinkomponenten (j)), Kerosin (k)) und Dieselkomponenten (l)), wobei typischerweise der Hauptteil des Produktes auf das synthetische Kerosin entfällt. Darüber hinaus kann in dieser Kolonne auch eine leichte Fraktion von C3/C4 Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden. Prinzipiell besteht auch für die Trenneinheit (Vb) die Möglichkeit, die Komplexität der Trennaufgabe in einer zweistufigen Destillation durchzuführen.

Bevorzugte Ausführungsform anhand Fig. 2.2a und Fig. 2.2b, entsprechend dem Anspruch 8

[0087] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Schritt III) in mehreren Stufen der Oligomerisierung ausgeführt, wobei,

i. ein Zwischenprodukt der Oligomerisierung zwischen diesen Stufen abgetrennt und zu der Trenneinheit (Va) geführt wird, und/oder

ii. ein Zwischenprodukt der Oligomerisierung bei Eintritt in die nachfolgende Stufe der Oligomerisierung durch Rückführung der C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion gemäß Anspruch 4 und/oder durch Rückführung der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion gemäß Anspruch 5 und/oder durch die olefinhaltige Fraktion gemäß Anspruch 1 und/oder das Absorptionsmittel aus Schritt II) gekühlt wird. Letzteres betrifft den Fall, dass das Absorptionsmittel aus Schritt II) direkt zur Oligomerisierung in Schritt III) geführt wird.

[0088] Vorteilhaft erlaubt i. die Abtrennung eines Zwischenprodukts der Oligomerisierung die Sicherung von Komponenten im Kerosinbereich bei einem Teilumsatz und entsprechend der zugehörigen Kerosin-Selektivität. Eine Umwandlung dieser Komponenten zu höheren C-Zahlen wird dadurch vermieden.

[0089] Vorteilhaft erlaubt ii. die Kontrolle über die Reaktionstemperatur und es werden folglich hohe Selektivitäten und hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt. Durch die Kontrolle über die Reaktionstemperatur wird ebenfalls eine hohe Lebensdauer des Katalysators erreicht.

[0090] Bei der Oligomerisierung handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Für die Synthese der Kerosin-Kohlenwasserstoffe ist es notwendig, die Reaktionstemperatur auf einen bestimmten Bereich zu begrenzen. Hierfür muss das Reaktionsgemisch gekühlt werden.

Kailuweit & Uhlemann I Patentanwälte

[0091] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgemisch direkt mit einem nicht reaktiven flüssigen Fluid vermischt. Hierfür wird ein Absorptionsmittel, bestehend aus C9+ Paraffinen und C9+ Naphthenen, verwendet. Die hohe Verdampfungsenthalpie dieser Komponenten ermöglicht eine bessere Kontrolle über die Temperatur innerhalb eines Katalysatorbettes. Wird eine direkte Kühlung innerhalb des Bettes nicht angewendet bzw. sind die hierfür getroffenen Maßnahmen allein nicht ausreichend, dann ist der durch die Exothermie der Reaktion verursachte Temperaturanstieg zu vermeiden.

ranstieg durch eine Anpassung des Reaktionsfortschrittes zu begrenzen. Dies wird durch eine Unterteilung des Katalysatorbettes erreicht. Das Reaktionsgemisch verlässt das Katalysatorbett mit einer erhöhten Temperatur und wird vor Eintritt in ein weiteres Katalysatorbett gekühlt. Diese sogenannte Zwischenkühlung kann durch einen entsprechenden Wärmeübertrager und/oder durch direkte Eindüsung eines kühleren Fluids in das Reaktionsgemisch erfolgen.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Oligomerisierungseinheit (III) in mehrere Stufen aufgeteilt. Dies ist beispielhaft in Fig. 2.2a und in Fig. 2.2b gezeigt. Hierbei repräsentiert eine Stufe entweder ein Katalysatorbett innerhalb eines Reaktors oder einen Reaktor mit einem oder mehreren Katalysatorbetten. Zur Veranschaulichung wurden die Stufen (III.1) und (III.2) dargestellt, jedoch sind ebenso weitere Stufen möglich. Die Figuren 2.2a und 2.2b enthalten alle möglichen Zuführungen aus II) und Rückführungen aus Trenneinheit (Va), wobei in der Anwendung dieser Ausführungsform nicht alle Zu- und Rückführungen kombiniert werden müssen.

[0093] Die aus der Absorptionseinheit (II) kommende olefinhaltige Fraktion (d)) wird auf die entsprechenden Stufen aufgeteilt. Ebenso ist dies für das teilweise beladene Absorptionsmittel (f)) möglich. Auch die Rückführungen der C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) und der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) aus der Trenneinheit (Va) werden auf die verschiedenen Stufen aufgeteilt. Dabei können die entsprechenden Ströme (d)), (f)), (p)) und (v)) jeweils zu unterschiedlichen Anteilen auf die Stufen aufgeteilt werden. Diese Ströme befinden sich generell auf einem niedrigeren Temperaturniveau als das der Oligomerisierungsreaktion. (siehe Fig. 2.2a)

Auf diese Weise wird das Zwischenprodukt der Oligomerisierung (w)) durch Teilströme von (d)), (f)), (p)) und (v)) gekühlt. Durch die Aufteilung der Ströme und deren Nutzung zur Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches wird vorteilhaft die Kontrolle über die Reaktionstemperatur erreicht. Damit werden folglich hohe Selektivitäten und hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt.

[0094] Durch die beschriebene Aufteilung der Ströme werden vorteilhaft olefinreiche Fraktionen von C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen vor ihrer Umsetzung in der Oligomerisierung mit C3-Olefinen und C4-Olefinen versetzt. Dadurch wird eine Steigerung der Kerosin-Ausbeute erreicht.

[0095] In den Rückführungen der C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) und der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) ist ein bestimmter Anteil an Paraffinen enthalten, welche hauptsächlich ursprünglich als Nebenprodukte in der Olefinerzeugung I) entstanden sind. Diese Paraffine verhalten sich in der Oligomerisierung III) nicht reaktiv. Durch die Aufteilung der Teilströme von (p)) und (v)) wird am Eintritt einer Stufe eine Verdünnung des Reaktionsgemisches eingestellt. Damit wird vorteilhaft eine zusätzliche Kontrolle über die Reaktionstemperatur erreicht und folglich hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt.

[0096] In der Oligomerisierung von Olefinen folgt mit steigendem Umsatz eine Erhöhung des Anteils der C9+ Kohlenwasserstoffe im Produkt. Aus dem Anteil an C9 bis C17 Kohlenwasserstoffen dieses Produktes resultiert später nach der Hydrierung IV) und der Trenneinheit (Vb) das Endprodukt Kerosin (k)). Aus dem Anteil der Kohlenwasserstoffe C18+ resultiert später nach der Hydrierung IV) und Trenneinheit (Vb) das Nebenprodukt der Dieselkomponenten (l)). Mit steigendem Umsatzgrad der leichten Olefine sinkt im Produkt der C9+ Kohlenwasserstoffe das Verhältnis der C9 bis C17 Kohlenwasserstoffe zu den Kohlenwasserstoffen C18+. Dies entspricht einer Verringerung der Kerosin-Selektivität. Um von hohen Selektivitäten profitieren zu können, wird im Verfahren über eine oder mehrere Stufen der Oligomerisierung III) nur ein Teilumsatz der Olefine zugelassen. Aus den entsprechenden Produktströmen wird der Anteil an Kohlenwasserstoffen C9+ entfernt und der Hydrierung IV) zugeführt. Die C3 bis C8 Olefine werden in den Strömen (p)) und (v)) der Oligomerisierung III) erneut zugeführt. Dies ist beispielhaft in Fig. 2.2b gezeigt. Dementsprechend wird in einer bevorzugten Ausführungsform das Zwischenprodukt der Oligomerisierung (w)) nach Stufe (III.1) zu einer Trennstufe (z. B. mittels Separation) (III/S2) und nachfolgend zur Trenneinheit (Va) geführt. Hierdurch wird das Zwischenprodukt der Oligomerisierung (w)) in eine Fraktion von Leichtsiedern (o)) und eine restliche schwere Fraktion (Zwischenprodukt Oligomerisierung 2 (x)) aufgetrennt. Letztere wird der Trenneinheit (Va) zugeführt. Über die Rückführungen der C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion (p)) und der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) werden die C3 bis C8 Olefine von der Trenneinheit (Va) zu einer nachfolgenden Stufe (III.2) der Oligomerisierung III) oder zur ersten Stufe (III.1) zurückgeführt.

[0097] Ein Teilumsatz von leichten Olefinen mit Zwischenabtrennung der C9+ Fraktion wird über eine oder mehrere nacheinander geschaltete Stufen der Oligomerisierung realisiert, wie in Fig. 2.2b gezeigt wird. Durch die Abtrennung des Zwischenprodukts der Oligomerisierung (w)) wird vorteilhaft ein Anteil von Komponenten im Kerosinbereich gesichert. Dabei wird durch jede weitere Stufe mit Teilumsatz der Gesamtumsatzgrad gesteigert. Somit wird vorteilhaft bei einer hohen Selektivität in der Oligomerisierung III) mit Steigerung des Gesamtumsatzgrads eine hohe Ausbeute an Kerosin erreicht.

Bevorzugte Ausführungsformen anhand Fig. 2.3, entsprechend der Ansprüche 10 und 11

Zu Anspruch 10:

[0098] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Oligomerisat aus Schritt III) bei Eintritt in Schritt

IV) durch Rückführung eines Teils des hydrierten Produkts nach Schritt IV) verdünnt.

[0099] Bevorzugt kommt dabei das Oligomerisat aus Trenneinheit (Va) und das hydrierte Produkt zur Verdünnung wird zwischen (IV/S1) und (Vb) entnommen (siehe Fig. 2.3).

5 Zu Anspruch 11:

[0100] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird der Schritt IV) in mehreren Stufen ausgeführt, wobei Wasserstoff und/oder ein Teil eines schweren Oligomerisats und/oder des in IV) hydrierten Produkts zur Zwischenkühlung (zwischen den Stufen der Hydrierung) verwendet wird.

10 **[0101]** Die Verdünnung bzw. Zwischenkühlung führt vorteilhaft zu einer besseren Kontrolle über die Reaktionstemperatur. Dadurch wird ebenfalls eine hohe Lebensdauer des Katalysators erreicht.

[0102] Mit den getroffenen Maßnahmen wird die Hydrierung entsprechend optimiert und folglich eine hohe Kerosin-Ausbeute sichergestellt.

15 Zu beiden Ausführungsformen im Folgenden genauer:

[0103] Bei der Hydrierung handelt es sich ebenfalls um eine stark exotherme Reaktion. Bei erhöhter Temperatur kann als Nebenreaktion Cracking auftreten sowie der Katalysator schneller deaktivieren. Als Feedgemisch dient das von der Trenneinheit (Va) stammende, schwere Oligomerisat (h)). Es ist ein Gemisch aus C9+ Kohlenwasserstoffen, welches hauptsächlich aus Olefinen besteht. Ein bestimmter Anteil an Aromaten ist ebenfalls enthalten. Um eine annähernd vollständige Hydrierung des Produktes zu erreichen, ist es notwendig, die Reaktionstemperatur in einem bestimmten Bereich einzustellen. Der Temperaturanstieg ist durch eine Anpassung des Reaktionsfortschrittes zu begrenzen. Dies erfolgt analog der Oligomerisierung durch Kühlung des Reaktionsgemischs sowie eine Unterteilung des Katalysatorbettes.

25 **[0104]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Hydriereinheit (IV) folglich in mehrere Stufen aufgeteilt. Dies ist beispielhaft in Fig. 2.3 gezeigt. Hierbei repräsentiert eine Stufe entweder ein Katalysatorbett innerhalb eines Reaktors oder einen Reaktor mit einem oder mehreren Katalysatorbetten.

[0105] Zur Veranschaulichung wurde in der Fig. 2.3 ein zweistufiges System dargestellt, jedoch sind weitere Stufen möglich. Ebenso wurden alle möglichen Zu- und Rückführungen dargestellt, wobei diese nicht alle kombiniert werden müssen. Das entsprechende Zwischenprodukt der Hydrierung (y)) wird von einer Stufe zur nachfolgenden Stufe geführt. In dieser bevorzugten Ausführungsform wird ebenfalls zwischen (IV/S1) und (Vb) ein Teil des hydrierten Produktes (i)) entnommen und zur Hydriereinheit (IV) zurückgeführt. Das hydrierte Produkt (i)) besteht hauptsächlich aus C9+ Paraffinen und C9+ Naphthenen. Diese Komponenten verhalten sich nicht reaktiv innerhalb der Hydrierung IV). Diese Fraktion des hydrierten Produkts (i)) wird hierbei bevorzugt zu 10 bis 90 Ma.-% zurückgeführt.

35 **[0106]** Das von der Trenneinheit (Va) kommende schwere Oligomerisat (h)) wird, wie die Rückführungen des hydrierten Produktes (i)) und der wasserstoffreichen Fraktion (t)) inklusive der Zuführung des frischen Wasserstoffes (u)), auf die verschiedenen Stufen aufgeteilt. Dabei können die entsprechenden Ströme (h)), (i)) und (t)) jeweils zu unterschiedlichen Anteilen auf die Stufen aufgeteilt werden. Diese Ströme befinden sich generell auf einem niedrigeren Temperaturniveau als die Reaktion der Hydrierung.

40 **[0107]** Durch die Kontaktierung mit den Teilströmen (i)) und (t)) wird am Eintritt zur Stufe (IV.2) das Zwischenprodukt der Hydrierung (y)) gekühlt. Die Kontaktierung des schweren Oligomerisats (h)) mit einem Teilstrom des hydrierten Produktes (i)) führt zu einer Verdünnung des reaktiven Feeds und ermöglicht die Nutzung der hohen Verdampfungsenthalpie der C9+ Paraffine und C9+ Naphthene zur Kühlung innerhalb des Bettes. Durch die Aufteilung der Ströme und deren Nutzung zur Kühlung des Reaktionsgemisches wird vorteilhaft die Kontrolle über die Reaktionstemperatur sowie die Unterdrückung von Nebenreaktionen erreicht. Mit den getroffenen Maßnahmen wird die Hydrierung entsprechend optimiert und folglich eine hohe Kerosin-Ausbeute sichergestellt. Durch die Kontrolle über die Reaktionstemperatur wird ebenfalls eine hohe Lebensdauer des Katalysators erreicht.

Bevorzugte Ausführungsformen anhand Abbildung 2.4, entsprechend der Ansprüche 6 und 7

50

Zu Anspruch 6:

[0108] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach der katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) Wasser von dem olefinhaltigen Stoffgemisch abgetrennt und zur katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) zurückgeführt. Dies führt vorteilhaft zu einer Verdünnung des Feeds des Schritts I), was einer besseren Kontrolle des Wärmeübergangs dient und damit einer besseren Kontrolle über die Temperatur, mit den bereits weiter oben genannten Vorteilen, u. a. auch hohe Olefin-Selektivitäten und -Ausbeuten, sowie letztlich hohe Kerosin-Ausbeuten. Durch die Rückführung des Wassers wird weiterhin vorteilhaft die Koksbildung verlangsamt. Die Koksbildung auf dem Katalysator blockiert aktive

Zentren und verringert dadurch die Aktivität des Katalysators. Folglich wird durch die Rückführung des Wassers eine hohe Zykluszeit und Lebensdauer des Katalysators erreicht

Zu Anspruch 7:

[0109] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird nach der katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) eine Fraktion von C8+ Kohlenwasserstoffen von dem olefinhaltigen Stoffgemisch abgetrennt und zu Schritt IV) und/oder Schritt V) geführt. Vorteilhaft wird die Oligomerisierung vor dem von diesen Komponenten ausgehenden Potential der Koksbildung geschützt. Durch die geringere Desaktivierung werden in der Oligomerisierung hohe Zykluszeiten und eine hohe Lebenszeit des Katalysators erreicht. Weiterhin wird vorteilhaft eine hohe Kerosin-Ausbeute erzielt.

Zu beiden Ausführungsformen im Folgenden genauer:

[0110] Als Produkt der Olefinerzeugung I) wird ein olefinhaltiges Stoffgemisch erhalten. Darin enthaltene Olefine werden mittels Absorption II) entnommen. Während der Kontaktierung des olefinhaltigen Stoffgemisches (b)) mit dem flüssigen Absorptionsmittel werden vorwiegend Kohlenwasserstoffe C3+ im Absorptionsmittel gelöst. Wie bereits oben angemerkt, wird dieser Vorgang durch erhöhte Drücke und niedrige Temperaturen begünstigt. Folglich muss das olefinhaltige Stoffgemisch vor Eintritt in die Absorptionseinheit (II) gekühlt und/oder in seiner Druckstufe angehoben werden. In beiden Fällen ist dies mit der Bildung eines flüssigen Produktanteils verbunden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Produktstrecke der Olefinerzeugung I) zwei Trennstufen (I/S1) und (I/S2). Dies ist in Fig. 2.4 gezeigt. Hierin wird das Reaktionsprodukt der Olefinerzeugung (olefinhaltiges Stoffgemisch 2 (z)) mittels eines Dreiphasenseparators (I/S1) in eine gasförmige Phase, eine flüssige organische Phase sowie eine flüssig-wässrige Phase getrennt.

[0111] Die flüssig-wässrige Phase besteht hauptsächlich aus Wasser (aa)). Ein Teil dieses Wassers (aa)) wird dem Einsatzstoff der Olefinerzeugung I) zugegeben. Hierdurch wird vorteilhaft in der Olefinerzeugung I) eine Verdünnung des reaktiven Feeds erzielt. Diese Verdünnung dient einer besseren Kontrolle des Wärmeübergangs und damit einer besseren Kontrolle über die Temperatur im Reaktor der Olefinerzeugung I). Vorteilhaft werden dadurch hohe Olefin-Selektivitäten und -Ausbeuten, sowie letztlich hohe Kerosin-Ausbeuten sichergestellt. Durch die Rückführung des Wassers (aa)) wird weiterhin vorteilhaft die Koksbildung verlangsamt und somit eine hohe Zykluszeit und Lebensdauer des Katalysators erreicht.

[0112] Die flüssige organische Phase beinhaltet C8+ Kohlenwasserstoffe (ab)), welche zu einem geringen Anteil bereits während der Reaktion der Olefinerzeugung gebildet werden. Die flüssige organische Phase (ab)) wird der Trenneinheit (Va) und/oder der Hydriereinheit (IV) zugeführt. Leichte Kohlenwasserstoffe, insbesondere leichte Olefine, welche sich während der Phasenabscheidung in der flüssigen organischen Phase gelöst haben, werden in der Trenneinheit (Va) abgetrennt und über die entsprechenden Rückführungen der Oligomerisierung III) zugeführt. Die höheren Kohlenwasserstoffe der flüssigen organischen Phase gelangen vorteilhaft gemeinsam mit dem schweren Oligomerisat (h)) in die Hydrierung IV). Durch die Hydrierung der in der flüssigen organischen Phase enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe wird vorteilhaft eine Erhöhung der Kerosinausbeute erreicht.

[0113] Die C8+ Kohlenwasserstoffe der flüssigen organischen Phase (ab)) bestehen zum größten Teil aus Aromaten. Bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an sauren Katalysatoren agieren solche Komponenten als Vorläufer der Koksbildung. Durch die Abführung dieser Komponenten zur Hydrierung IV), wird die Oligomerisierung III) vor dem von diesen Komponenten ausgehenden Potential der Koksbildung geschützt. Durch die geringere Desaktivierung können in der Oligomerisierung hohe Zykluszeiten und eine hohe Lebenszeit des Katalysators erreicht werden. Durch die Hydrierung der Aromaten wird vorteilhaft ein aromatenarmes Kerosin erhalten.

[0114] Die nach dem Dreiphasenseparator (I/S1) verbleibende gasförmige Phase (olefinhaltiges Stoffgemisch 3 (ac)) wird mittels Kompression auf ein für die Absorption II) günstiges Druckniveau angehoben und anschließend gekühlt.

[0115] Dabei kann es erneut zur Bildung einer flüssigen organischen Phase kommen. Diese wird beispielsweise mittels eines Separators in (I/S2) von der gasförmigen Phase abgeschieden. Die gasförmige Phase (olefinhaltiges Stoffgemisch (b))) wird der Absorptionseinheit (II) zugeführt. Die flüssige organische Phase (olefinhaltiges Stoffgemisch 4 (ad))), besteht hauptsächlich aus C3+ Olefinen und wird der Oligomerisierungseinheit (III) und/oder der Trenneinheit (Va) zugeführt. Im letzteren Fall werden die im olefinhaltigen Stoffgemisch 4 (ad)) enthaltenen Olefine mittels der entsprechenden Rückführungen der C3 bis C8 Kohlenwasserstoffe (m)) von der Trenneinheit (Va) zur Oligomerisierung III) geführt. Durch die Umsetzung der im olefinhaltigen Stoffgemisch 4 (ad)) enthaltenen Olefine in der Oligomerisierung III) wird vorteilhaft die Ausbeute an Kerosin erhöht.

[0116] Zweckmäßigerweise können alle Ausführungsformen der Erfindung, auch die in Unteransprüchen, miteinander kombiniert werden.

[0117] Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele verdeutlicht, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiel 1: Olefinerzeugungseinheit (I)

[0118] Die Umwandlung von Methanol in Olefine wurde in einer Versuchsanlage durchgeführt. Der Reaktor dieser Anlage bestand aus einem Rohr. Das Reaktionsrohr wurde mit H-ZSM-5 Katalysator befüllt. Die Reaktionstemperatur innerhalb des Katalysatorbettes wurde mittels Thermoelementen überwacht. Mit diesem Reaktionsrohr wurde ein nahezu isothermer Betrieb der Reaktion erreicht.

[0119] Das Feed-Gemisch beinhaltete Methanol/Wasser/Ethylen, in den Anteilen 10 bis 30 Vol.-% / 0 bis 30 Vol.-% / 0 bis 25 Vol.-%. Die restlichen Anteile des Feedgemisches bestanden aus nicht reaktiven gasförmigen Komponenten. Das flüssige Gemisch aus Methanol und Wasser wurde mittels einer Pumpe zum Reaktor gefördert. Der Durchfluss wurde mit Hilfe eines Durchflussmessers kontrolliert. Ethylen und die nicht reaktiven gasförmigen Komponenten wurden mittels Massendurchflussreglern dosiert. Das Gemisch dieser Gase wurde zusammen mit dem flüssigen Feed zum Verdampfer gegeben. Das auf diese Weise erzeugte Feedgemisch wurde anschließend dem Reaktor zugeführt. Nach dem Reaktor wurde der Produktstrom mittels Eiswasser gekühlt. Dabei erfolgte die Kondensation eines Teils des Produktes. In einem Abscheider wurde das flüssige Reaktionsprodukt vom gasförmigen Reaktionsprodukt getrennt. Die Menge an Kondensat wurde erfasst und anhand der Dauer des Experiments der entsprechende Massenstrom ermittelt. Der Massenstrom des gasförmigen Produktes ergab sich dabei aus der Differenz der Massenströme von Feedgemisch und Kondensat. Die Zusammensetzungen gasförmiger und flüssiger Produkt-Fractionen wurden gaschromatographisch analysiert. Auf dieser Basis wurden der Umsatzgrad des Methanols und die Ausbeute an Olefinen berechnet.

[0120] Es wurden zwei verschiedene Experimente bei 4 bar und 475°C durchgeführt. Beim Experiment 1 wurde kein Ethylen zudosiert. Der Umsatzgrad des Methanols betrug >99 Ma.-%. Bezogen auf den im Methanol enthaltenen CH₂-Anteil konnte hierbei eine Olefinausbeute von 83 Ma.-% erzielt werden.

[0121] Eine Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Produkts dieses Experiments 1 ist in folgender Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1: Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffprodukts:

Experiment	C1 bis C4 Paraffine (Ma.-%)	Ethylen (Ma.-%)	Propen (Ma.-%)	Butene (Ma.-%)	C5+ Olefine (Ma.-%)	Restliche C5+ Kohlenwasserstoffe (Ma.-%)	Summe Olefine (Ma.-%)
1	10,5	13,0	33,3	23,7	13,3	6,2	83,3

[0122] Beim Experiment 2 wurde Ethylen zugeführt. Die Durchführung erfolgte analog Experiment 1. Bei beiden Experimenten wurde der gleiche Massenstrom an Methanol zugeführt. Experiment 2 diente der Untersuchung der Umwandlung des Ethylens, welches im erfindungsgemäßen Verfahren über das Kreislaufgas (c)) zur Olefinerzeugungseinheit (I) zurückgeführt wird. Das zurückgeführte Ethylen wird hierbei von den Oxygenaten, wie Methanol, durch Methylierung in C3+ Olefine umgewandelt. Zur Veranschaulichung dieses Aspektes sind in folgender Tabelle 2 für beide Experimente die auf den Feed normierten Massenanteile an zugeführtem Methanol und Ethylen sowie der gebildeten C3+ Olefine gezeigt.

Tabelle 2: Normierte Massenanteile Methanol, Ethylen sowie C3+ Olefine:

Experiment	Feed Methanol	Feed Ethylen	Produkt C3+Olefine	Δ Produkt C3+ Olefine (%)
1	1	-	0,30	
2	0,65	0,35	0,37	+ 23

[0123] Beim Vergleich der Experimente ist ersichtlich, dass durch die Co-Reaktion mit Ethylen die Produktbildung an C3+ Olefinen deutlich gesteigert wird (Δm= + 23 %).

[0124] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird folglich durch die Rückführung von Ethylen zur Olefinerzeugung (I) ein größerer Massenstrom an C3+ Olefinen erzielt. Dessen Umwandlung in der Oligomerisierungseinheit (III) führt schließlich zu einer Erhöhung der produzierten Menge sowie Ausbeute an synthetischem Kerosin.

Ausführungsbeispiel 2: Oligomerisierungseinheit (III)

[0125] Für die Experimente zur Oligomerisierung von C3/C4 Olefinen wurde eine Versuchsanlage verwendet. An der Anlage konnte der Druck im Bereich 0 - 65 bar und die Temperatur bis zu 350 °C eingestellt werden.

[0126] Als Reaktor wurde ein Rohr verwendet, in das ein Katalysator des Typs H-ZSM-5 eingefüllt wurde. Die Reak-

tionstemperatur wurde mittels Thermoelementen erfasst. Als Feed wurde ein C3/C4 Olefingemisch eingesetzt, da es sich bei diesen Komponenten um die reaktiven Hauptprodukte der im Gesamtverfahren vorgeschalteten Olefinerzeugungseinheit (I) handelt. Der jeweilige Anteil der dosierten C3-Olefine/C4-Olefine betrug 5 bis 40 Vol.-% / 5 bis 40 Vol.-%. Neben den Olefinen bestand das Reaktionsgas aus einem Anteil an nicht reaktiven Komponenten.

[0127] Alle (Flüssig-)Gase wurden mittels Massendurchflussreglern dosiert, auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und vor dem Reaktoreintritt gemischt.

[0128] Nach dem Reaktoraustritt wurde das Produktgemisch abgekühlt, entspannt und mittels eines Abscheiders in eine gasförmige und eine flüssige Phase getrennt. Die erhaltenen Produktfraktionen wurde gaschromatographisch untersucht.

[0129] Nachfolgend sind in

Tabelle 3 für zwei ausgewählte Experimente der zugehörige Umsatz, die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Gemisches sowie die Produktselektivität aufgeführt.

[0130] Die Betriebsbedingungen für das Experiment 1 waren wie folgt: Temperatur: 200 °C; Druck: 20 bar; Anteil nicht reaktiver Komponenten: 46 Vol.-% sowie massebezogene Raumgeschwindigkeit: 1,0 kg Olefine pro h und kg Katalysator

[0131] Die Bedingungen für das Experiment 2 waren folgende: Temperatur: 250 °C; Druck: 50 bar; Anteil nicht reaktiver Komponenten: 67 Vol.-% sowie massebezogene Raumgeschwindigkeit: 0,5 kg Olefine pro h und kg Katalysator.

Tabelle 3: Umsatz, Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches sowie Produktselektivitäten für ausgewählte Beispiele:

Exp.	Umsatz C3-Olefine (Ma.-%)	Umsatz C4-Olefine (Ma.-%)	Zusammensetzung (Ma.-%)			Produktselektivität (Ma.-%)	
			Zwischenprodukt (C2 bis C8)	Produkt		Kerosin (C9 bis C17)	Dieselkomponenten (C18+)
				Kerosin (C9 bis C17)	Dieselkomponenten C18+		
Nr. 1	16	13	95,4	4,6	0,01	99,8	0,2
Nr. 2	94	80	35,8	42,5	21,7	66,2	33,8

[0132] Der

Tabelle 3 kann entnommen werden, dass im Experiment 1 bei moderaten Bedingungen ein relativ niedriger Umsatz der C3-Olefine und C4-Olefine erreicht wird. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Druckes bewirkt in Experiment 2 eine Steigerung des Umsatzes. Beim Experiment 1 wird bei einem geringen Umsatz zwar ein geringer Kerosinanteil (4,6 Ma.-%) im Kohlenwasserstoffgemisch erhalten. Bezogen auf das C9+ Kohlenwasserstoffprodukt (Kerosin & Dieselkomponenten) resultiert jedoch eine sehr hohe Kerosinselektivität. Demgegenüber wird im Experiment 2 zwar ein hoher Kerosinanteil im gesamten Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, jedoch im C9+ Kohlenwasserstoffprodukt eine geringere Kerosinselektivität erzielt. Daher wird hier ein größerer Anteil an Dieselkomponenten als unerwünschtes Nebenprodukt erhalten. Beide Experimente zeigen den gegenläufigen Zusammenhang von Umsatzgrad und Selektivität. Mit Hilfe der aufgeführten Experimente wird gezeigt, dass im erfindungsgemäßen Verfahren für die Umsetzung auf den jeweiligen Stufen ein Optimum aus C3/C4 Umsatz und Kerosinselektivität besteht.

[0133] Die durch einen Teilumsatz verbleibende Menge an Zwischenprodukt (C2 bis C8) kann im Gesamtverfahren durch entsprechende weitere Reaktionsstufen und Rückführungen der C3 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion zum Zielprodukt Kerosin mit hoher Selektivität umgesetzt werden. Dies wird in den bevorzugten Ausführungsformen anhand Fig. 2.2a und Fig. 2.2b und den zugehörigen Figuren 2.2a sowie 2.2b dargestellt.

Ausführungsbeispiel 3: Hydriereinheit (IV)

[0134] Die Versuche der Hydrierung (IV) wurden an einer Versuchsanlage durchgeführt. Als Reaktor wurde ein Rohr verwendet, in das ein Metallkatalysator mit Nickel eingefüllt wurde. Über den Reaktor verteilt sind Thermoelemente zur Kontrolle der Reaktionstemperatur angebracht.

[0135] Der flüssig vorliegende Feed wurde mit Hilfe von Pumpen in den Reaktor dosiert. Der Wasserstoff wurde mittels eines Massendurchflussreglers in den Reaktor eingebracht. Zur Simulation des Reaktionsfeeds der Hydriereinheit (IV) wurde dem Reaktor eine Mischung aus Olefinen inklusive Dienen im Bereich von C8 bis C24 zusammen mit einem Anteil von ca. 9 Ma.-% Aromaten im Bereich von C7 bis C9 diesem Reaktor zugeführt. Dieser Reaktionsfeed wurde mit einem flüssigen nicht reaktiven Kohlenwasserstoffgemisch verdünnt. Nach dem Reaktor wurde das Produkt gekühlt und mittels eines Abscheiders in eine gasförmige und eine flüssige Phase getrennt. Proben beider Phasen wurden gaschromatographisch und nasschemisch analysiert.

[0136] Im konkreten Beispiel wurde eine Temperatur von 150 °C sowie ein Druck von 60 bar eingestellt. Als Wasserstoff-/Kohlenwasserstoffverhältnis (Gas/Öl-Verhältnis) wurden 400 Nm³/m³ eingestellt.

[0137] Als Ergebnis konnten 98 Ma.-% der eingesetzten Olefine inklusive der Diene hydriert werden. Der Umsatz der C7-Aromaten betrug 99 Ma.-% und der Umsatz der C9-Aromaten betrug 89 Ma.-%.

[0138] Die Ergebnisse zeigen, dass Olefine inklusive Diene über den C-Zahl Bereich von C8 bis C24 annähernd vollständig hydriert werden. Ebenso kann gezeigt werden, dass von den vorhandenen Aromaten die Mehrheit hydriert wird und somit ein Kraftstoff mit einem geringen Aromatengehalt erhalten wird.

Vergleichsbeispiel 4: Anlage zur Erzeugung von synthetischem Kerosin

[0139] Die in diesem Beispiel beschriebene Anlage beschreibt eine konkrete Form einer Anlage, um die Erfindung zu beschreiben, ohne diese zu beschränken.

[0140] Die Anlage basiert schematisch auf der Fig. 2.5 (nicht beansprucht). Diese Fig. hat als Ursprung die Fig. 1.1c (nicht beansprucht) und die Anlage enthält Merkmale aus den Fig. 2.1.a (nicht beansprucht), 2.1b und 2.4. Daher enthält die Anlage die entsprechenden Anlagenteile der Olefinerzeugung (I), der Absorptionseinheit (II), der Oligomerisierungseinheit (III), der Hydriereinheit (IV) sowie der Trenneinheit (V). Diese Anlage stellt somit eine Ausgestaltung des Gesamtverfahrens dar.

[0141] Der Feed der Olefinerzeugung I) setzt sich aus dem Oxygenat Methanol (a)) (100 % Methanol), wovon im vorliegenden Beispiel 300 kg/h eingesetzt wurden, einer Verdünnung durch Wasser (aa)) aus dem Separator (I/S1) sowie dem recycelten Kreislaufgas (c)) aus Schritt II) zusammen.

[0142] Die Olefinerzeugung I) erfolgt nach den beschriebenen Methoden. Die Temperatur liegt im Bereich von 450 bis 500 °C und der Druck im Bereich von 3 bis 4,5 bar.

[0143] Das Reaktionsprodukt der Olefinerzeugung wird abgekühlt, wobei entsprechend Flüssigkeit kondensiert wird, welches vorwiegend Wasser ist. Diese flüssig-wässrige Phase wird im Separator (I/S1) abgetrennt und ein Teil entsprechend zu der Reaktion der Olefinerzeugung zurückgeführt (aa)). Danach folgen Kompressionsstufen mit jeweils nachgeschalteter Flüssigkeitsabtrennung (Trennstufe (I/S2)) für die notwendige Druckerhöhung für die Absorptionseinheit (II). Bei diesen Flüssigkeitsabtrennungen wird eine flüssig wässrige Phase aus dem Prozess entfernt sowie eine organische flüssige Phase (olefinhaltiges Stoffgemisch 4 (ad))) gesammelt und diese der Oligomerisierung (III) zugeführt. Die nun erhaltene Gasphase wird als olefinhaltiges Stoffgemisch (b)) zur Absorptionseinheit (II) geführt.

[0144] In der Absorptionseinheit (II) kommt die C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (e)) als Absorptionsmittel zur

Anwendung. Während der Absorption wird das Kreislaufgas (c)) gewonnen. Dieses Kreislaufgas (c)) beinhaltet die vom Absorptionsmittel nicht absorbierten Komponenten, wie z. B. Ethylen. Diese werden zur Olefinerzeugungseinheit (I) zurückgeführt. Von der erfindungsgemäßen Absorptionseinheit (II) wird eine vorwiegend mit C3 bis C4 Kohlenwasserstoffen angereicherte olefinhaltige Fraktion (d)) sowie ein Teil des Absorptionsmittels (f)) zu Schritt III) überführt.

[0145] Die gesamten beschriebenen Ströme (ad), f) und d)) werden der Oligomerisierung III) zugeführt. Die Oligomerisierung findet in einem Temperaturbereich von 200 bis 300 °C sowie in einem Druckbereich von 10 bis 70 bar statt. Das Produkt der Oligomerisierung III), das sogenannte Roholigomerisat (g)), wird in der Trenneinheit (Va) aufgetrennt.

[0146] Hierbei wird die C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion als unbeladenes Absorptionsmittel (e)) abgetrennt und zur Absorptionseinheit (II) zurückgeführt. Insgesamt werden bei den Separationen und Abtrennungen anfallende nicht kondensierbare Bestandteile aus dem Prozess abgeführt. Darüber hinaus wird eine Rückführung der C3 bis C8 Kohlenwasserstoffe (m)) vorgenommen. Somit wird sowohl ein Teil der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion (v)) zur Oligomerisierung III) zurückgeführt sowie als Absorptionsmittel verwendet, um möglichst alle Olefine entsprechend in der Oligomerisierung III) nutzen zu können. Das schwere Oligomerisat (h)) wird der Hydrierung IV) zugeführt. Der Hydrierung IV) wird Wasserstoff (u)) im Überschuss hinzugefügt und der überschüssige Anteil des Wasserstoffs abgegeben.

[0147] Die Hydrierung erfolgt in einem Temperaturbereich von 90 bis 200°C sowie in einem Druckbereich von 40 bis 80 bar.

[0148] Das hydrierte Produkt (i)) wird in einer Trenneinheit (Vb) mit Hilfe einer Destillation in Benzinkomponenten (j)), das Hauptprodukt Kerosin (k)) und Dieselkomponenten (l)) aufgetrennt. Es wird folgendes Ergebnis erzielt:

Ausbeute Benzinkomponenten (C5 bis C8) = 6 Ma.-%

Ausbeute Kerosin (C9 bis C17) = 44 Ma.-%

Ausbeute Dieselkomponenten (C18+) = 12 Ma.-%

Aromaten < 5 Ma.-%

[0149] Die in dieser Beschreibung beschriebenen Ströme sind in folgender Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Übersichtstabelle der enthaltenen Ströme gemäß Fig. 2.5:

No	Physikalische Parameter der Stoffströme			Zusammensetzung der Ströme (Ma.-%)						
	T (°C)	p (bar)	Massenstrom (kg/h)	MeOH	H ₂ O	Permanentgase	C2 bis C4	C5 bis C8	C9 bis C17	C18+
a)	20,0	4,4	300,0	100						
b)	10,0	10,5	298,6		0,3	48,1	38,1	13,4		
c)	11,0	4,4	183,3			77,3	10,9	11,7	0,1	
d)	78,0	3,0	205,4	0,1		1,6	46,7	50,9	0,7	
e)	85,4	13,0	100,0	0,1			2	94,4	3,5	
f)	40,0	21,5	10,5	0,1			0,4	75,5	22,6	1,4
g)	31,7	15,8	544,0			0,2	28,1	57	12,1	2,6
h)	127,5	63,5	80,8					5,5	77,3	17,2
i)	50,1	66,0	81,1			0,1	1,3	8,6	73,3	16,7
j)	115,0	2,0	7,9			0,6	12,7	60,5	26,1	
k)	219,2	2,2	57,2					3,9	94,9	1,2
l)	365,7	2,6	16,0						19,3	80,7
m)	46,1	31,5	320,0			0,1	39,3	60,6		
z)	50,0	1,5	656,0		52	21,9	17,7	8,1	0,3	
aa)	50,0	4,4	171,2		100					

(fortgesetzt)

No	Physikalische Parameter der Stoffströme			Zusammensetzung der Ströme (Ma.- %)						
	T (°C)	p (bar)	MassenStrom (kg/h)	MeOH	H2O	Permanentgase	C2 bis C4	C5 bis C8	C9 bis C17	C18+
ac)	50,0	1,5	378,9	0,1	16,8	37,9	30,6	14,1	0,5	
ad)	10,1	14,5	17,2				11,4	76,9	11,6	

Nicht-Patentliteratur**[0150]**

J. Eilers, S.A: Posthuma and S.T. Sie
The Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS)
 Calatysis Letters 1990, 7, 253-270.
 Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemma, V.; Pollesel, P.; Millini, R.
Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel
 Microporous and Mesoporous Materials 2012, 164, 127-134.

Bezugszeichenliste**[0151]**

- (I) Olefinerzeugungseinheit
- (II) Absorptionseinheit
- (III) Oligomerisierungseinheit
- (IV) Hydriereinheit
- (V) Trenneinheit
- a) Oxygenate
- b) olefinhaltiges Stoffgemisch
- c) Kreislaufgas
- d) olefinhaltige Fraktion
- e) unbeladenes Absorptionsmittel
- f) teilweise beladenes Absorptionsmittel
- g) Roholigomerisat
- h) schweres Oligomerisat
- i) hydriertes Produkt
- j) Benzinkomponenten
- k) Kerosin
- l) Dieselkomponenten
- m) C3 bis C8 Kohlenwasserstoffe
- n) beladenes Absorptionsmittel
- o) Leichtsieder
- p) C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion
- q) Roholigomerisat 2
- r) Roholigomerisat 3
- s) hydriertes Produkt 2
- t) wasserstoffreiche Fraktion
- u) Wasserstoff
- v) C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion
- w) Zwischenprodukt Oligomerisierung
- x) Zwischenprodukt Oligomerisierung 2
- y) Zwischenprodukt Hydrierung

- z) olefinhaltiges Stoffgemisch 2
- aa) Wasser
- ab) C8+ Kohlenwasserstoffe
- ac) olefinhaltiges Stoffgemisch 3
- ad) olefinhaltiges Stoffgemisch 4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Kerosins mit den Schritten:

I) Katalytische Olefinerzeugung durch Umsetzung von Oxygenaten zu einem olefinhaltigen Stoffgemisch,
 II) Abtrennung einer olefinhaltigen Fraktion, umfassend C3/C4 -Olefine und C5+ -Kohlenwasserstoffe, aus dem olefinhaltigen Stoffgemisch durch Absorption mit einem unbeladenen Absorptionsmittel aus einer Trenneinheit (Vb), umfassend eine hydrierte Fraktion von C9+ -Paraffine und C9+ -Naphthene, wobei

- in einer Absorptionskolonne das unbeladene Absorptionsmittel mit dem olefinhaltigen Stoffgemisch kontaktiert wird, zur Erzeugung eines mit Olefinen beladenen Absorptionsmittels und zur Abtrennung eines Kreislaufgases, und
- anschließend in einer Desorptionskolonne aus dem beladenen Absorptionsmittel die olefinhaltige Fraktion ausgetrieben wird und ein teilweise beladenes Absorptionsmittel, auch umfassend C3/C4/C5+ -Olefine, verbleibt, welches entweder direkt zu einer Oligomerisierung in Schritt III) oder zu einer Trenneinheit (Va) geführt wird und dort abgetrennte C3-C8-Kohlenwasserstoffe zur Oligomerisierung in Schritt III) geleitet werden, und

wobei ein verbleibendes Kreislaufgas zu Schritt I) zurückgeführt wird,
 wobei bei der Absorption in Schritt II) Ethylen mit dem Kreislaufgas zurückgeführt wird,

III) Katalytische Oligomerisierung der im Schritt II) erhaltenen olefinhaltigen Fraktion zu einem Oligomerisat,
 IV) Katalytische Hydrierung des Oligomerisats,
 V) Abtrennung des unbeladenen Absorptionsmittels nach Schritt IV) in einer Trenneinheit (Vb),

wobei das unbeladene Absorptionsmittel von dort zur Absorption in Schritt II) abgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zusätzlich eine Abtrennung eines zweiten unbeladenen Absorptionsmittels, umfassend eine Mischung aus C5 bis C8 Kohlenwasserstoffen, in Schritt V) nach Schritt III) in der Trenneinheit (Va) erfolgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei nach der katalytischen Oligomerisierung zusätzlich eine Fraktion von Leichtsiedern abgetrennt wird und zu Schritt I) zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei nach Schritt III) in einer Trenneinheit (Va) zusätzlich eine C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion abgetrennt und zu Schritt III) zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei nach Schritt III) in einer Trenneinheit (Va) zusätzlich eine C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion abgetrennt und zu Schritt III) zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei nach der katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) Wasser von dem olefinhaltigen Stoffgemisch abgetrennt und zur katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) zurückgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei nach der katalytischen Olefinerzeugung in Schritt I) eine Fraktion von C8+ Kohlenwasserstoffen von dem olefinhaltigen Stoffgemisch abgetrennt und zu Schritt IV) und/oder Schritt V) geführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Schritt III) in mehreren Stufen der Oligomerisierung ausgeführt ist wobei,

- ein Zwischenprodukt der Oligomerisierung zwischen diesen Stufen abgetrennt und zu der Trenneinheit (Va) geführt wird, und/oder
- ein Zwischenprodukt der Oligomerisierung bei Eintritt in die nachfolgende Stufe der Oligomerisierung durch Rückführung der C3 bis C5 Kohlenwasserstofffraktion gemäß Anspruch 4 und/oder durch Rückführung der C5 bis C8 Kohlenwasserstofffraktion gemäß Anspruch 5 und/oder durch die olefinhaltige Fraktion gemäß Anspruch 1 und/oder das Absorptionsmittel aus Schritt II) gekühlt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als Nebenprodukte jeweils ein aromatenarmer Strom mit Benzinkomponenten und Dieselkomponenten gewonnen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Oligomerisat aus Schritt III) bei Eintritt in Schritt IV) durch Rückführung eines Teils des hydrierten Produkts nach Schritt IV) verdünnt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Schritt IV) in mehreren Stufen ausgeführt ist, wobei Wasserstoff und/oder ein Teil eines Oligomerisats und/oder des in IV) hydrierten Produkts zur Zwischenkühlung verwendet wird.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die katalytische Olefinerzeugung in Schritt I), die katalytische Oligomerisierung in Schritt III) und die katalytische Hydrierung in Schritt IV) jeweils in mindestens einem Festbettreaktor durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei als Katalysator

- in Schritt I) ein zeolithischer Katalysator, und
- in Schritt III) ein zeolithischer und/oder ein nicht-zeolithisch saurer Katalysator, und
- in Schritt IV) ein Metalkatalysator ausgewählt aus Pt, Pd, Ru, Ni, Rh, Co, Mo und W,

verwendet wird.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei zusätzlich in Schritt III) auch die im Absorptionsmittel enthaltenen Olefine zu einem Oligomerisat katalytisch oligomerisiert werden.

15. Anlage zur Herstellung eines synthetischen Kerosins aus Oxygenaten, umfassend eine Olefinerzeugungseinheit (I), eine Absorptionseinheit (II), eine Oligomerisierungseinheit (III), eine Hydriereinheit (IV) und mindestens eine Trenneinheit (Vb), wobei

- die Olefinerzeugungseinheit (I) eine Leitung für die Zuführung der Oxygenate aufweist,
- die Olefinerzeugungseinheit (I) eine Leitung für die Abführung eines olefinhaltigen Stoffgemisches zur Absorptionseinheit (II) aufweist,
- die Absorptionseinheit (II) eine Absorptionskolonne und eine Desorptionskolonne mit einer Leitung zwischen beiden umfasst,
- die Absorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für die Rückführung eines Kreislaufgases zur Olefinerzeugungseinheit (I) aufweist,
- die Desorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für die Abführung einer olefinhaltigen Fraktion zur Oligomerisierungseinheit (III) aufweist,
- die Desorptionskolonne der Absorptionseinheit (II) eine Leitung für ein teilweise beladenes Absorptionsmittel aufweist, welche

- zur Oligomerisierungseinheit (III) oder
- zu einer Trenneinheit (Va) führt, von der eine Leitung für dort abgetrennte C3-C8-Kohlenwasserstoffe zur Oligomerisierungseinheit (III) führt,

- die Oligomerisierungseinheit (III) eine Leitung für die Abführung des Oligomerisats zur Hydriereinheit (IV) aufweist,
- die Hydriereinheit (IV) eine Leitung für die Abführung eines hydrierten Produkts zur Trenneinheit (Vb) und die Trenneinheit (Vb) mindestens eine Leitung für die Abführung des Kerosins, der Benzinkomponenten und Dieselkomponenten aufweist, und
- die Trenneinheit (Vb) eine Leitung für die Abführung eines unbeladenen Absorptionsmittels zur Absorptions-

einheit (II) aufweist.

16. Anlage gemäß Anspruch 15, wobei auch die Trenneinheit (Va) eine Leitung für die Abführung des unbeladenen Absorptionsmittels zur Absorptionseinheit (II) aufweist.

17. Anlage gemäß einem der Ansprüche 15 oder 16, wobei die Oligomerisierungseinheit (III) eine Leitung für die Abführung eines Oligomerisats zur Trenneinheit (Va) aufweist und die Trenneinheit (Va) eine Leitung für die Abführung des Oligomerisats zur Hydriereinheit (IV) aufweist.

18. Anlage gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei eine Leitung für die Rückführung von Leichtsiedern von der Oligomerisierungseinheit (III) und/oder der Trenneinheit (Va) zur Olefinerzeugungseinheit (I) führt.

19. Verwendung einer Anlage gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18 für das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

Claims

1. Method for producing a synthetic kerosene, comprising the steps of:

I) catalytical olefin production by reacting oxygenates to an olefin-containing substance mixture,
II) separating an olefin-containing fraction, comprising C3/C4 olefins and C5+ hydrocarbons, from the olefin-containing substance mixture by absorption using an unloaded absorbent from a separation unit (Vb), comprising a hydrogenated fraction of C9+ paraffins and C9+ naphthenes, wherein

- the unloaded absorbent is brought into contact with the olefin-containing substance mixture in an absorption column to produce an absorbent loaded with olefins and for the separation of a recycle gas, and
- the olefin-containing fraction is then removed from the loaded absorbent in a desorption column, and

a partially loaded absorbent, also comprising C3/C4/C5+ olefins, remains, which is either passed directly to an oligomerisation in step III) or to a separation unit (Va), and C3-C8 hydrocarbons separated there are passed to the oligomerisation in step III), and
wherein a remaining recycle gas is returned to step I),
wherein, during the absorption in step II), ethylene is returned with the recycle gas,

III) catalytically oligomerising the olefin-containing fraction obtained in step II) to form an oligomerisate,
IV) catalytically hydrogenating the oligomerisate,
V) separating the unloaded absorbent after step IV) in a separation unit (Vb),
wherein the unloaded absorbent is removed therefrom for absorption in step II).

2. Method according to claim 1, wherein additionally a separation of a second unloaded absorbent, comprising a mixture of C5 to C8 hydrocarbons, takes place in step V) after step III) in the separation unit (Va).

3. Method according to either claim 1 or claim 2, wherein after the catalytic oligomerisation, a fraction of low-boilers is additionally separated and returned to step I).

4. Method according to any of claims 1 to 3, wherein after step III), a C3 to C5 hydrocarbon fraction is additionally separated in a separation unit (Va) and returned to step III).

5. Method according to any of claims 1 to 4, wherein after step III), a C5 to C8 hydrocarbon fraction is additionally separated in a separation unit (Va) and returned to step III).

6. Method according to any of claims 1 to 5, wherein after the catalytic olefin production in step I), water is separated from the olefin-containing substance mixture and returned to the catalytic olefin production in step I).

7. Method according to any of claims 1 to 6, wherein, after the catalytic olefin production in step I), a fraction of C8+ hydrocarbons is separated from the olefin-containing substance mixture and passed to step IV) and/or step V).

8. Method according to any of claims 1 to 7, wherein step III) is carried out in several stages of oligomerisation, wherein

- an intermediate product of the oligomerisation is separated between these stages and passed to the separation unit (Va), and/or
- an intermediate product of the oligomerisation is cooled upon entry into the subsequent stage of the oligomerisation by returning the C3 to C5 hydrocarbon fraction according to claim 4 and/or by returning the C5 to C8 hydrocarbon fraction according to claim 5 and/or by means of the olefin-containing fraction according to claim 1 and/or the absorbent from step II).

9. Method according to any of claims 1 to 8, wherein a low-aromatics stream having petrol components and diesel components is obtained in each case as by-products.

10. Method according to any of claims 1 to 9, wherein the oligomerisate from step III) is diluted upon entry into step IV) by returning a portion of the hydrogenated product after step IV).

11. Method according to any of claims 1 to 10, wherein step IV) is carried out in several stages, wherein hydrogen and/or a part of an oligomerisate and/or the product hydrogenated in IV) is used for intermediate cooling.

12. Method according to any of claims 1 to 11, wherein the catalytic olefin production in step I), the catalytic oligomerisation in step III) and the catalytic hydrogenation in step IV) are each carried out in at least one fixed-bed reactor.

13. Method according to any of claims 1 to 12, wherein

- in step I) a zeolitic catalyst, and
- in step III) a zeolitic and/or a non-zeolitic acid catalyst, and
- in step IV) a metal catalyst selected from Pt, Pd, Ru, Ni, Rh, Co, Mo and W,

is used as a catalyst.

14. Method according to any of claims 1 to 13, wherein additionally in step III), the olefins contained in the absorbent are also catalytically oligomerised to an oligomerisate.

15. Plant for producing a synthetic kerosene from oxygenates, comprising an olefin production unit (I), an absorption unit (II), an oligomerisation unit (III), a hydrogenation unit (IV) and at least one separation unit (Vb), wherein

- the olefin production unit (I) has a line for supplying the oxygenates,
- the olefin production unit (I) has a line for removing an olefin-containing substance mixture to the absorption unit (II),
- the absorption unit (II) comprises an absorption column and a desorption column with a line between the two,
- the absorption column of the absorption unit (II) has a line for returning a recycle gas to the olefin production unit (I),
- the desorption column of the absorption unit (II) has a line for removing an olefin-containing fraction to the oligomerisation unit (III),
- the desorption column of the absorption unit (II) has a line for a partially loaded absorbent, which leads
 - to the oligomerisation unit (III) or
 - to a separation unit (Va), from which a line for C3-C8 hydrocarbons separated there leads to the oligomerisation unit (III),

- the oligomerisation unit (III) has a line for removing the oligomerisate to the hydrogenation unit (IV),
- the hydrogenation unit (IV) has a line for removing a hydrogenated product to the separation unit (Vb), and the separation unit (Vb) has at least one line for removing the kerosene, the petrol components and the diesel components, and
- the separation unit (Vb) has a line for removing an unloaded absorbent to the absorption unit (II).

16. Plant according to claim 15, wherein the separation unit (Va) also has a line for removing the unloaded absorbent to the absorption unit (II).

17. Plant according to either claim 15 or claim 16, wherein the oligomerisation unit (III) has a line for removing an oligomerisate to the separation unit (Va), and the separation unit (Va) has a line for removing the oligomerisate to the hydrogenation unit (IV).

5 18. Plant according to any of claims 15 to 17, wherein a line for returning low-boilers leads from the oligomerisation unit (III) and/or the separation unit (Va) to the olefin production unit (I).

19. Use of a plant according to any of claims 15 to 18 for the method according to any of claims 1 to 14.

10

Revendications

1. Procédé pour la production d'un kérosène synthétique avec les étapes suivantes:

15 I) produire de manière catalytique des oléfines par réaction de composés oxygénés en un mélange de substances contenant des oléfines,

II) séparer une fraction contenant des oléfines, comprenant des oléfines en C3/C4 et des hydrocarbures en C5+, du mélange de substances contenant des oléfines, par absorption avec un absorbant non chargé à partir d'une unité de séparation (Vb), comprenant une fraction hydrogénée de paraffines en C9+ et de naphènes en C9+, dans lequel

- dans une colonne d'absorption, l'absorbant non chargé est mis en contact avec le mélange de substances contenant des oléfines, pour produire un absorbant chargé d'oléfines et pour séparer un gaz de recyclage, et
- la fraction contenant des oléfines est ensuite extraite de l'absorbant chargé dans une colonne de désorption et

un absorbant partiellement chargé reste, comprenant également des oléfines en C3/C4/C5+, lequel est amené soit directement à une oligomérisation dans l'étape III), soit à une unité de séparation (Va), et des hydrocarbures en C3-C8 séparés dans celle-ci sont envoyés à l'oligomérisation dans l'étape III), et dans lequel un gaz de recyclage restant est renvoyé à l'étape I), dans lequel, lors de l'absorption dans l'étape II), de l'éthylène est renvoyé avec le gaz de recyclage,

III) oligomériser de manière catalytique la fraction contenant des oléfines obtenue à l'étape II) en un composé oligomérisé,
IV) hydrogéner de manière catalytique le composé oligomérisé,
V) séparer l'absorbant non chargé après l'étape IV) dans une unité de séparation (Vb), dans lequel l'absorbant non chargé est évacué de là pour l'absorption dans l'étape II).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel une séparation d'un second absorbant non chargé, comprenant un mélange d'hydrocarbures en C5 à C8, est en outre effectuée dans l'étape V) après l'étape III) dans l'unité de séparation (Va).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel, après l'oligomérisation de manière catalytique, une fraction de produits à bas point d'ébullition est en outre séparée et renvoyée à l'étape I).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel, après l'étape III), une fraction d'hydrocarbures en C3 à C5 est en outre séparée dans une unité de séparation (Va) et renvoyée à l'étape III).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel, après l'étape III), une fraction d'hydrocarbures en C5 à C8 est en outre séparée dans une unité de séparation (Va) et renvoyée à l'étape III).

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel, après la production de manière catalytique d'oléfines dans l'étape I), de l'eau est séparée du mélange de substances contenant des oléfines et renvoyée vers la production de manière catalytique d'oléfines dans l'étape I).

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel, après la production de manière catalytique d'oléfines dans l'étape I), une fraction d'hydrocarbures en C8+ est séparée du mélange de substances contenant des oléfines

et amenée à l'étape IV) et/ou à l'étape V).

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape III) est réalisée en plusieurs étapes d'oligomérisation, dans lequel

- un produit intermédiaire de l'oligomérisation est séparé entre lesdites étapes et amené à l'unité de séparation (Va), et/ou
- un produit intermédiaire de l'oligomérisation est refroidi à l'entrée de l'étape suivante d'oligomérisation par renvoi de la fraction d'hydrocarbures en C3 à C5 selon la revendication 4 et/ou par renvoi de la fraction d'hydrocarbures en C5 à C8 selon la revendication 5 et/ou par la fraction contenant des oléfines selon la revendication 1 et/ou l'absorbant de l'étape II).

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel respectivement un flux pauvre en aromatiques comportant des composants d'essence et des composants de diesel sont obtenus comme sous-produits.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le composé oligomérisé de l'étape III) est dilué à l'entrée de l'étape IV) par renvoi d'une partie du produit hydrogéné issu de l'étape IV).

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape IV) est réalisée en plusieurs étapes, dans lequel de l'hydrogène et/ou une partie d'un composé oligomérisé et/ou du produit hydrogéné en IV) sont utilisés pour le refroidissement intermédiaire.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la production de manière catalytique d'oléfines dans l'étape I), l'oligomérisation de manière catalytique dans l'étape III) et l'hydrogénation de manière catalytique dans l'étape IV) sont respectivement réalisées dans au moins un réacteur à lit fixe.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel sont utilisés, en tant que catalyseur,

- dans l'étape I), un catalyseur zéolitique, et
- dans l'étape III), un catalyseur zéolitique et/ou un catalyseur acide non zéolitique, et
- dans l'étape IV), un catalyseur métallique choisi parmi Pt, Pd, Ru, Ni, Rh, Co, Mo et W.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel, en outre, dans l'étape III), les oléfines contenues dans l'absorbant sont également oligomérisées de manière catalytique en un composé oligomérisé.

15. Installation pour la production d'un kérosène synthétique à partir de composés oxygénés, comprenant une unité de production d'oléfines (I), une unité d'absorption (II), une unité d'oligomérisation (III), une unité d'hydrogénation (IV) et au moins une unité de séparation (Vb), dans laquelle

- l'unité de production d'oléfines (I) présente une conduite pour l'amenée des composés oxygénés,
- l'unité de production d'oléfines (I) présente une conduite pour l'évacuation d'un mélange de substances contenant des oléfines vers l'unité d'absorption (II),
- l'unité d'absorption (II) présente une colonne d'absorption et une colonne de désorption avec une conduite entre les deux,
- la colonne d'absorption de l'unité d'absorption (II) présente une conduite pour le renvoi d'un gaz de recyclage vers l'unité de production d'oléfines (I),
- la colonne de désorption de l'unité d'absorption (II) présente une conduite pour l'évacuation d'une fraction contenant des oléfines vers l'unité d'oligomérisation (III),
- la colonne de désorption de l'unité d'absorption (II) présente une conduite pour un absorbant partiellement chargé qui mène

- à l'unité d'oligomérisation (III) ou
- à une unité de séparation (Va), depuis laquelle une conduite pour des hydrocarbures en C3-C8 qui y sont séparés mène à l'unité d'oligomérisation (III),

- l'unité d'oligomérisation (III) présente une conduite pour l'évacuation du composé oligomérisé vers l'unité d'hydrogénation (IV),
- l'unité d'hydrogénation (IV) présente une conduite pour l'évacuation d'un produit hydrogéné vers l'unité de

séparation (Vb) et l'unité de séparation (Vb) présente au moins une conduite pour l'évacuation du kérosène, des composants d'essence et des composants de diesel, et

- l'unité de séparation (Vb) présente une conduite pour l'évacuation d'un absorbant non chargé vers l'unité d'absorption (II).

5

16. Installation selon la revendication 15, dans laquelle l'unité de séparation (Va) présente également une conduite pour l'évacuation de l'absorbant non chargé vers l'unité d'absorption (II).

10

17. Installation selon l'une des revendications 15 ou 16, dans laquelle l'unité d'oligomérisation (III) présente une conduite pour l'évacuation d'un composé oligomérisé vers l'unité de séparation (Va) et l'unité de séparation (Va) présente une conduite pour l'évacuation du composé oligomérisé vers l'unité d'hydrogénation (IV).

15

18. Installation selon l'une des revendications 15 à 17, dans laquelle une conduite pour le renvoi des produits à bas point d'ébullition mène de l'unité d'oligomérisation (III) et/ou de l'unité de séparation (Va) à l'unité de production d'oléfines (I).

19. Utilisation d'une installation selon l'une des revendications 15 à 18 pour le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1.1a:

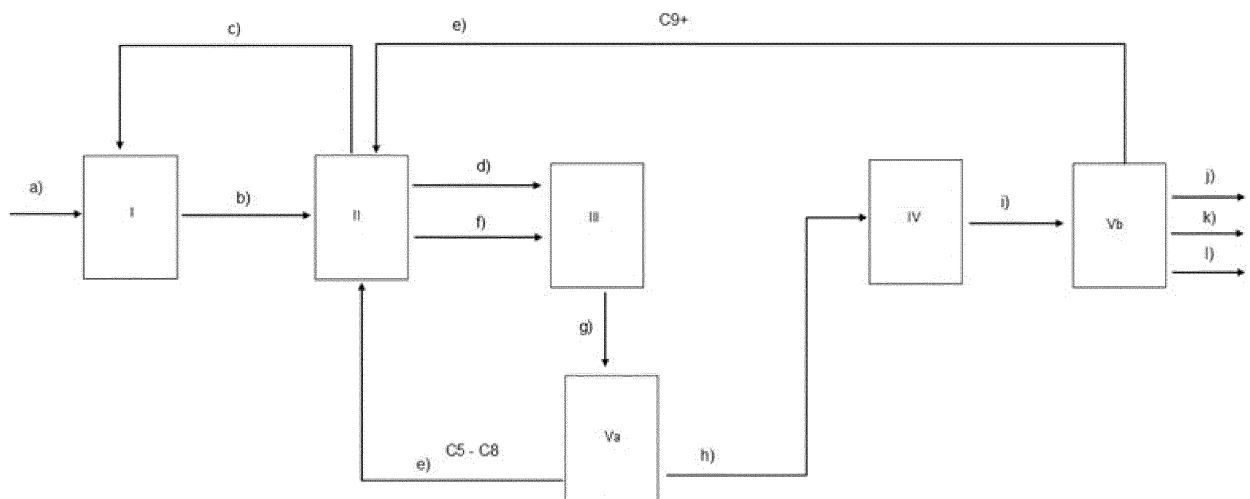


Fig. 1.1b:

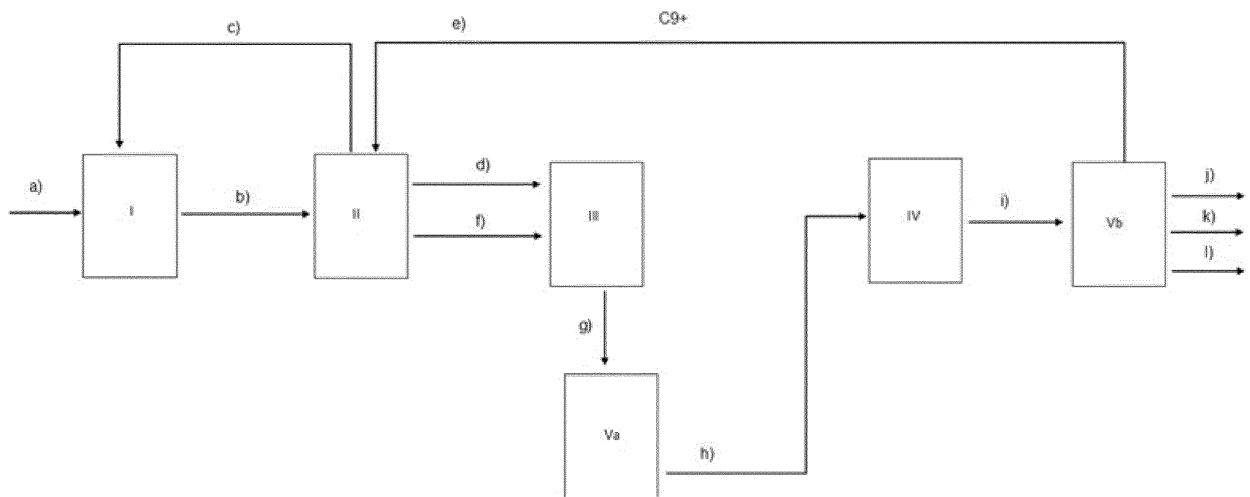


Fig. 1.1c:

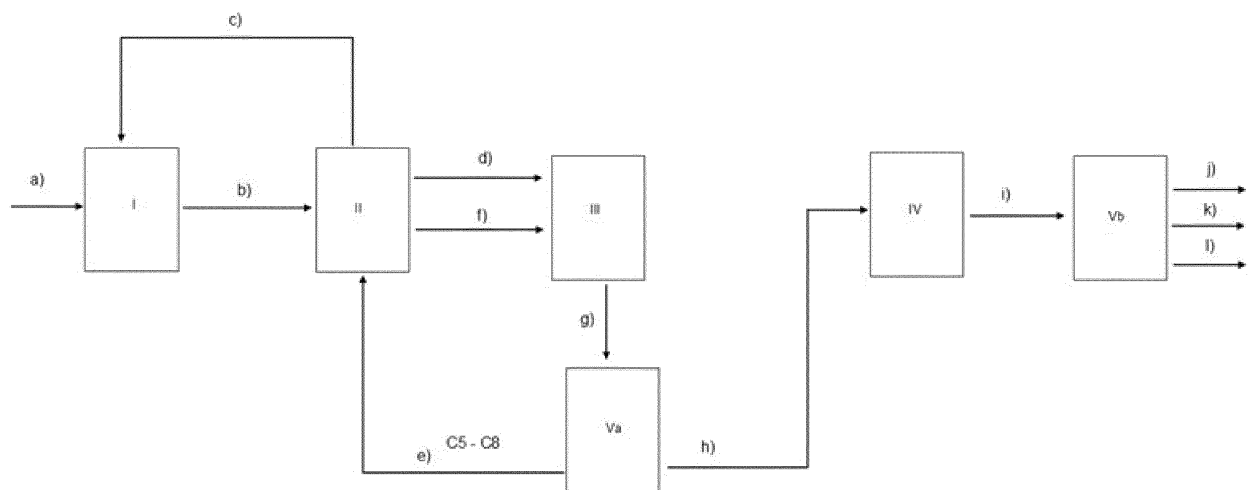


Fig. 1.2:

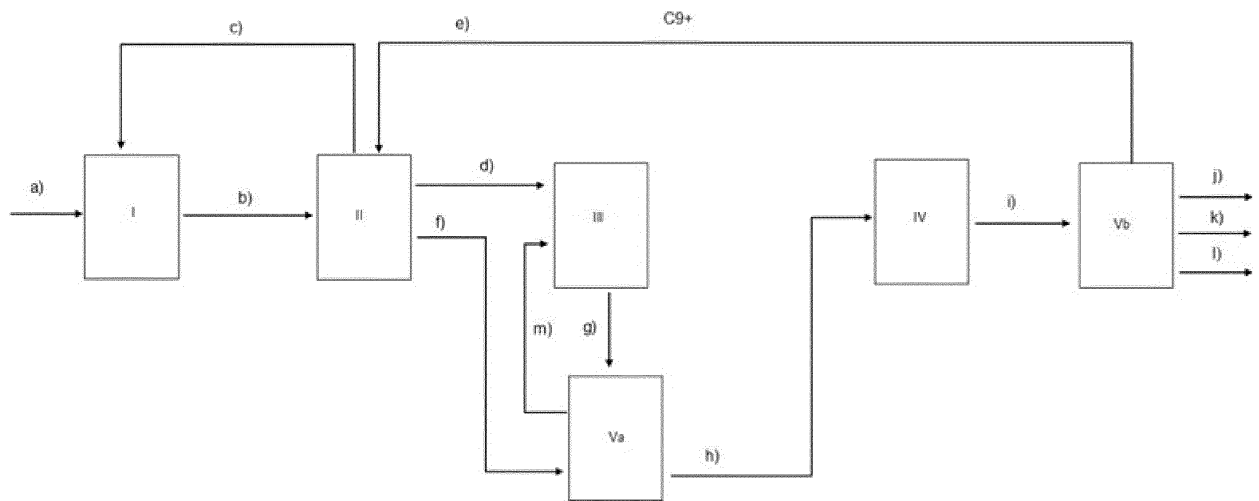


Fig. 1.3

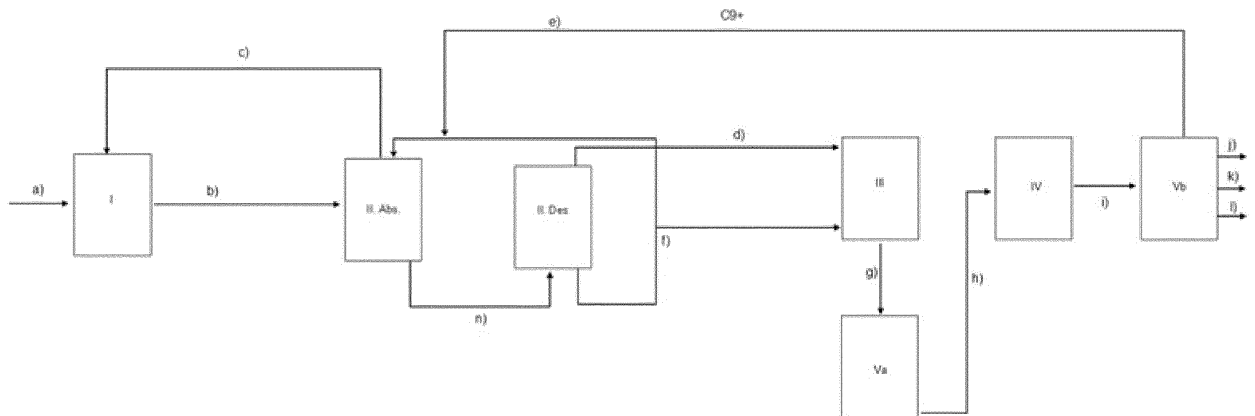


Fig. 2.1a:

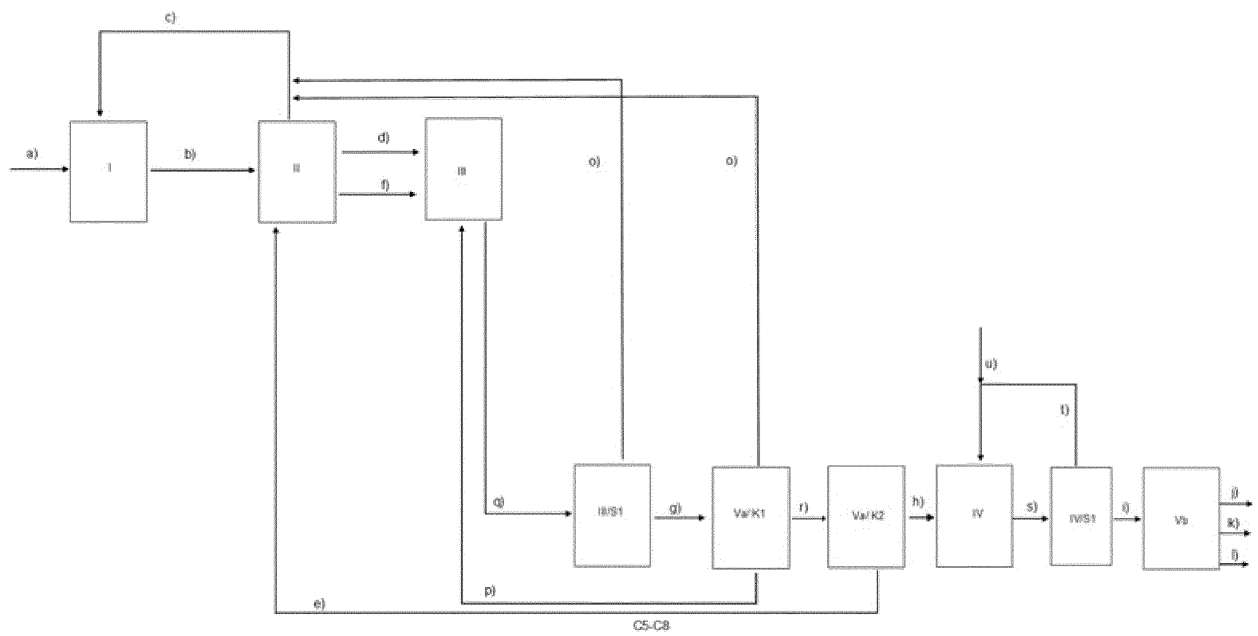


Fig. 2.1b:

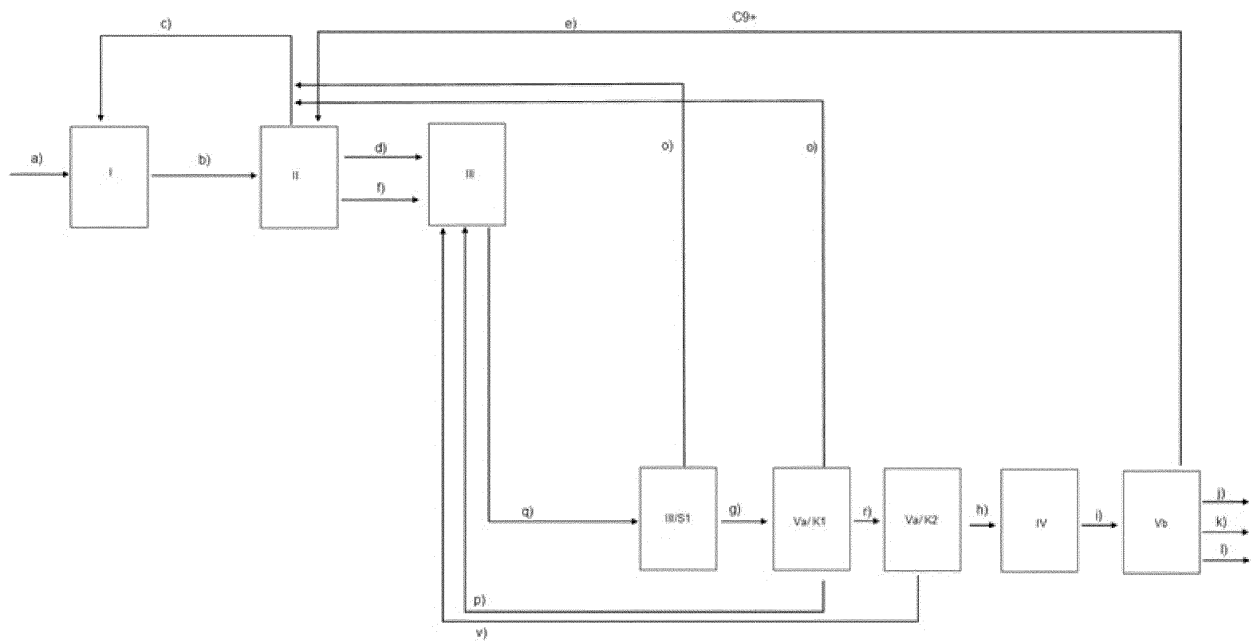


Fig. 2.2a:

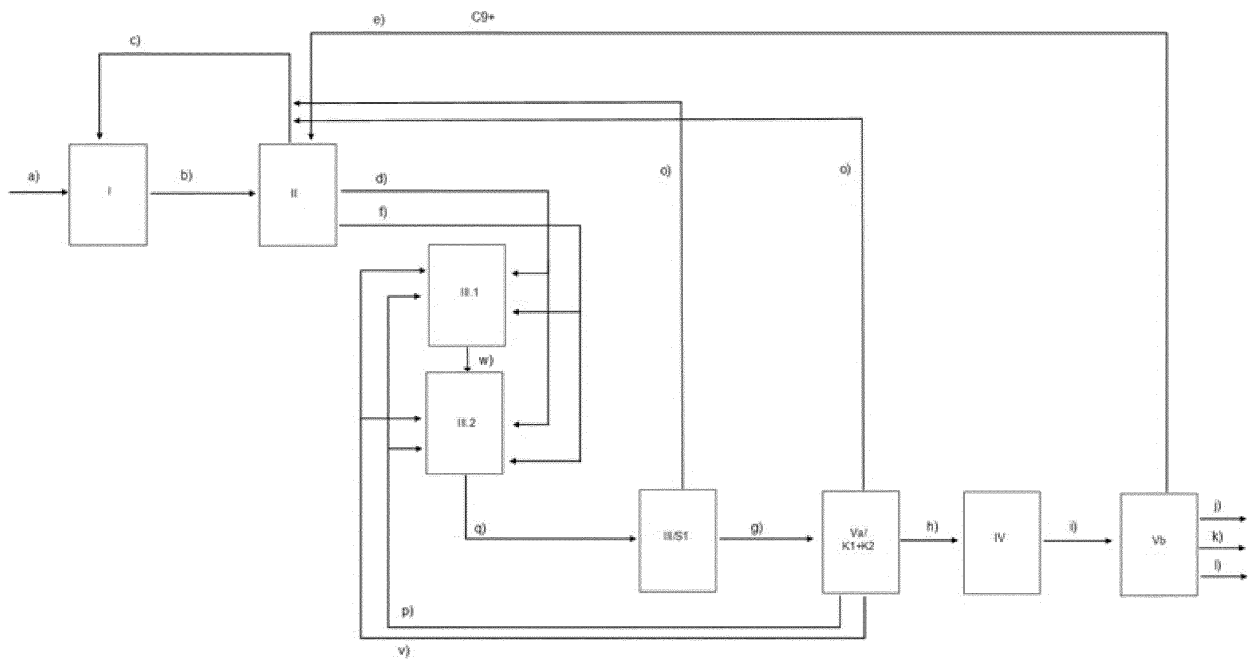


Fig. 2.2b:

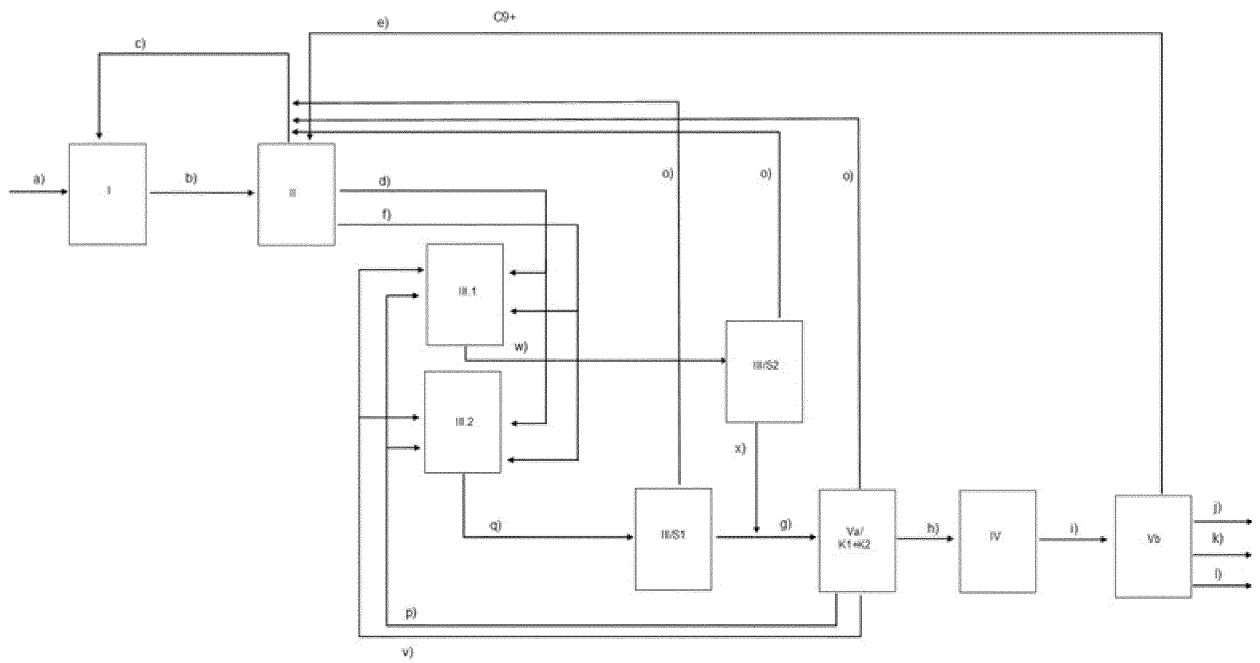


Fig. 2.3:

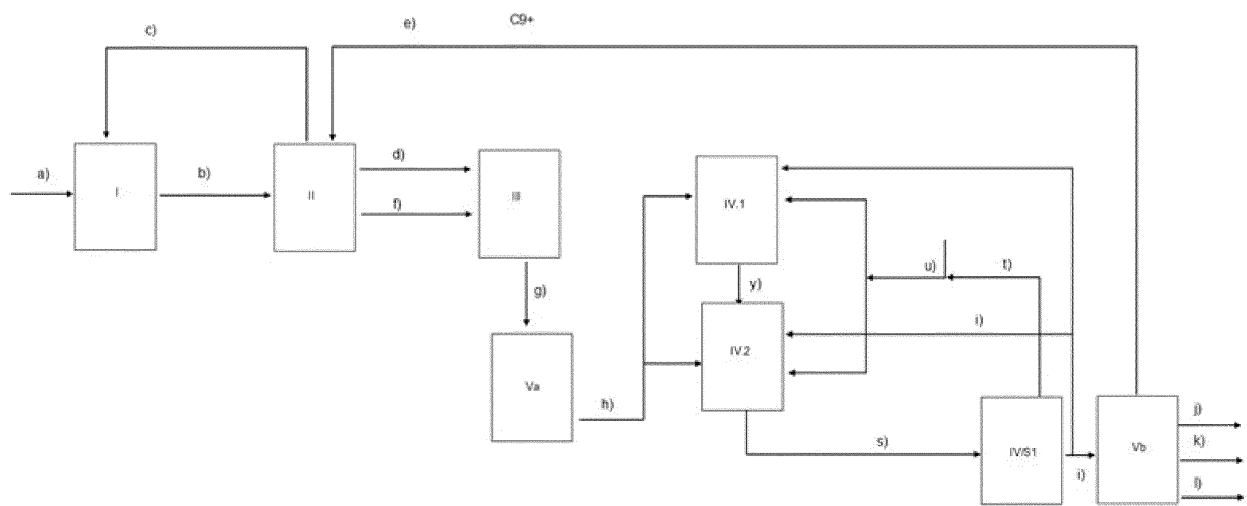


Fig. 2.4:

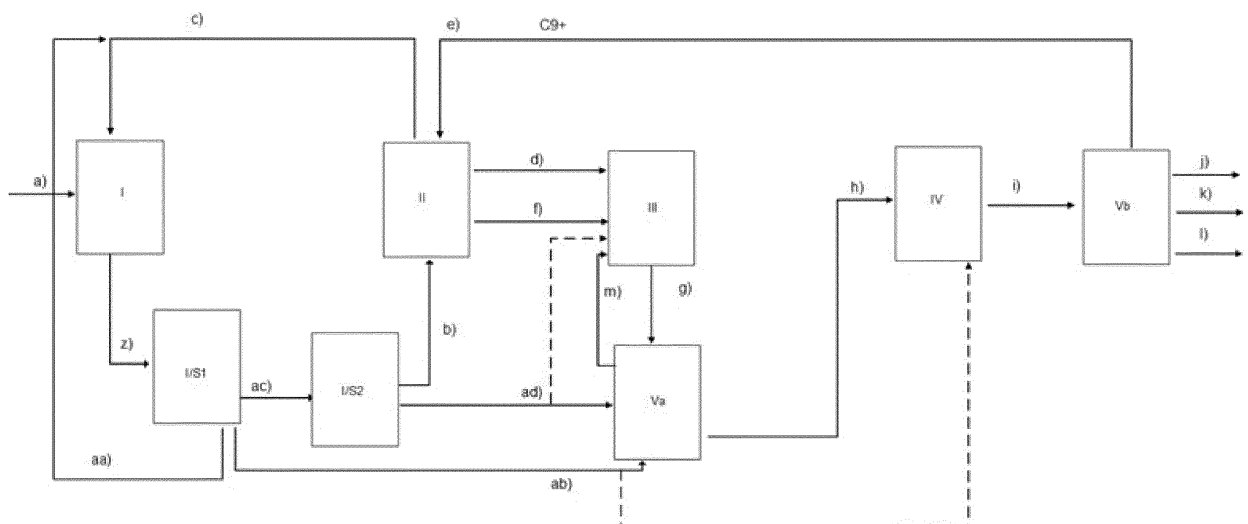
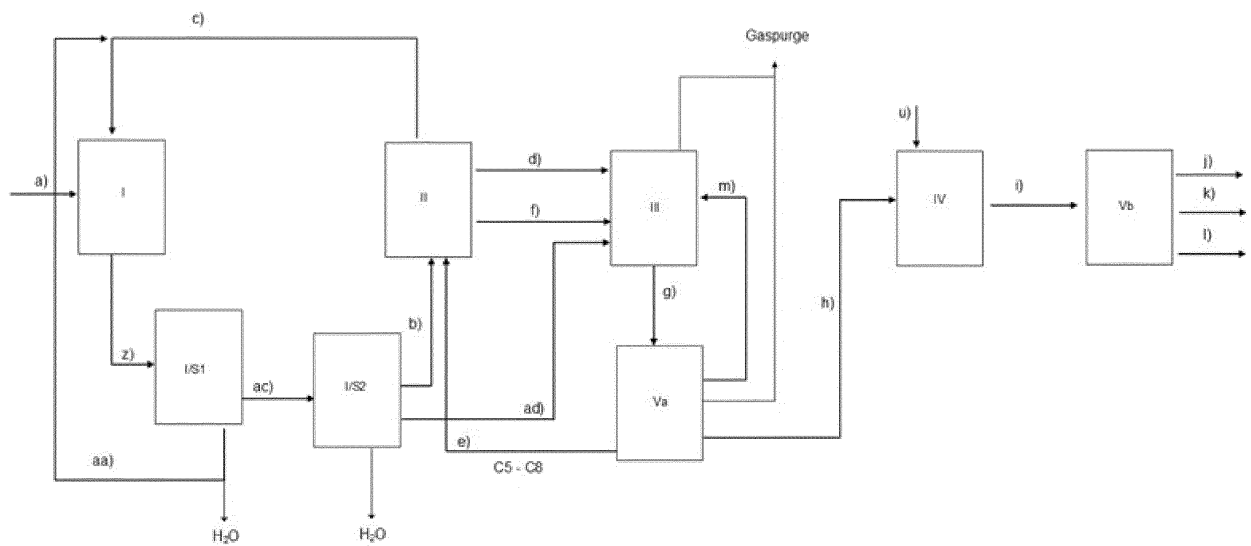


Fig. 2.5



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 2006076942 A1 [0004]
- WO 2018045397 A1 [0006]
- US 4506106 A [0007]
- EP 0190816 A1 [0008]
- EP 2123736 A1 [0009]
- EP 2385093 A1 [0010]
- US 10113130 B1 [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. EILERS, S.A: POSTHUMA, S.T. SIE.** The Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS). *Calatysis Letters*, 1990, vol. 7, 253-270 [0150]
- **BELLUSSI, G.; MIZIA, F.; CALEMMMA, V.; POLLESEL, P.; MILLINI, R.** Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 164, 127-134 [0150]