



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 114 T2 2004.07.15**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 036 133 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C10G 11/05**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 114.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/BE98/00187**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 958 122.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/029802**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.12.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

(30) Unionspriorität:

97121376 05.12.1997 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

ATOFINA Research, Seneffe, Feluy, BE

(72) Erfinder:

DATH, Jean-Pierre, B-7970 Beloeil, BE; DELORME, Luc, B-1410 Waterloo, BE; GROOTJANS, Jacques-François, B-3061 Leefdaal, BE; VANHAEREN, Xavier, B-1332 Genval, BE; VERMEIREN, Walter, B-3530 Houthalen, BE

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON OLEFINEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die gegenwärtige Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Kracken eines Olefin-reichen Einsatzmaterials, das selektiv gegenüber leichten Olefinen in dem Ausfluß ist. Insbesondere können olefinische Einsatzmaterialien aus Raffinerien oder Petrochemieanlagen selektiv umgewandelt werden, so daß der Olefingehalt des Einsatzmaterials in dem sich ergebenden Ausfluß erneut verteilt wird.

[0002] Es ist in der Technik bekannt, Zeolithe zu verwenden zum Umwandeln langkettiger Paraffine in leichtere Produkte, beispielsweise bei dem katalytischen Entparaffinieren von Petroleumeseinsatzmaterialien. Obwohl es nicht das Ziel ist, zu entparaffinieren, werden mindestens Teile der paraffinischen Kohlenwasserstoffe in Olefine umgewandelt. Es ist bei derartigen Verfahren bekannt, kristalline Silicate, beispielsweise des MFI Typs, zu verwenden, die Drei-Buchstabenbezeichnung „MFI“ stellt einen bestimmten kristallinen Silicatstrukturtyp dar, wie durch die Structure Commission of the International Zeolithe Association begründet. Beispiele eines kristallinen Silicats des MFI Typs sind der synthetische Zeolith ZSM-5 und Silicalit, und andere kristallinen Silicate des MFI Typs sind in der Technik bekannt.

[0003] GB-A-1323710 offenbart ein Entparaffinierungsverfahren für die Entfernung von geradkettigen Paraffinen und leicht verzweigt-kettigen Paraffinen aus Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien unter Verwenden eines kristallinen Silicat-katalysators, insbesondere ZSM-5. US-A-4247388 offenbart auch ein Verfahren zum katalytischen Hydroentparaffinieren von Petroleum und synthetischen Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien unter Verwenden eines kristallinen Silicats des ZSM-5 Typs. Ähnliche Entparaffinierungsverfahren sind in US-A-4284529 und US-A-5614079 offenbart. Die Katalysatoren sind kristalline Alumino-Silicate, und die zuvor diskutierten Dokumente des Standes der Technik offenbaren die Verwendung eines umfssenden Bereichs von Si/Al Verhältnissen und sich unterscheidenden Reaktionsbedingungen für die offenbarten Entparaffinierungsverfahren.

[0004] GB-A-2185753 offenbart das Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien unter Verwenden eines Silicalitkatalysators. US-A-4394251 offenbart Kohlenwasserstoffumwandlung mit einem kristallinen Silicatteilchen mit einer Aluminium-enthaltenden Außenummantelung.

[0005] Es ist auch in der Technik bekannt, selektive Umwandlung von Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien zu bewirken, die geradkettige und/oder leicht verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Paraffine, enthalten, in eine niedrig-molekulargewichtige Produktmischung, enthaltend eine beträchtliche Menge von Olefinen. Die Umwandlung wird durch in Kontakt bringen der Beschickung mit einem kristallinen Silicat, bekannt als Silicalit, wie in GB-A-2075045, US-A-4401555 und US-A-4309276 offenbart, bewirkt.

[0006] Silicalit-Katalysatoren existieren mit variierenden Silicium/Aluminium Atomverhältnissen und sich unterscheidenden kristallinen Formen. EP-A-0146524 und 0146525 im Namen von Cosden Technology, Inc. offenbaren kristalline Silica des Silicalittyps mit monokliner Symmetrie und ein Verfahren für ihre Herstellung. Diese Silicate haben ein Silicium zu Aluminium Atomverhältnis von größer als 80.

[0007] WO-A-97/04871 offenbart die Behandlung von Zeolith mittlerer Porengröße mit Dampf, gefolgt von Behandlung mit einer sauren Lösung zum Verbessern der Butenselektivität des Zeolithen bei katalytischem Kracken.

[0008] Ein Papier, betitelt „De-alumination of HZSM-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity“, de Lucas et al, Applied Catalysis A: General 154, 1997, 221–240, veröffentlicht von Elsevier Science B.V., offenbart die Umwandlung von Aceton/n-Butanol Mischungen zu Kohlenwasserstoffen über derartigen entaluminieren Zeolithen.

[0009] Es ist noch ferner bekannt, beispielsweise aus US-A-4171257, Petroleumdestillate zu entparaffinieren unter Verwenden eines kristallinen Silicat-katalysators, wie ZSM-5, unter Herstellen einer leichten Olefinfraktion, beispielsweise einer C₃ bis C₄ Olefinfraktion. Typischerweise erreicht die Reaktortemperatur etwa 500°C, und der Reaktor verwendet einen niedrigen Kohlenwasserstoffpartialdruck, der die Umwandlung der Petroleumdestillate in Propylen begünstigt. Entparaffinieren krackt paraffinische Ketten, was zu einer Abnahme in der Viskosität der Einsatzmaterialdestillate führt, aber auch eine geringere Produktion von Olefinen aus den gekrackten Paraffinen ergibt.

[0010] EP-A-0305720 offenbart die Herstellung von gasförmigen Olefinen durch katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. EP-B-0347003 offenbart ein Verfahren für die Umwandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterials in leichte Olefine. WO-A-90/11338 offenbart ein Verfahren für die Umwandlung von C₂-C₁₂ paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu petrochemischen Einsatzmaterialien, insbesondere zu C₂ bis C₄ Olefinen. US-A-5043522 und EP-A-0395345 offenbaren die Herstellung von Olefinen aus Paraffinen mit vier oder mehreren Kohlenstoffatomen. EP-A-0511013 offenbart die Herstellung von Olefinen aus Kohlenwasserstoffen unter Verwenden eines Dampf aktivierten Katalysators, enthaltend Phosphor und H-ZSM-5. US-A-4810356 offenbart ein Verfahren für die Behandlung von Gasölen durch Entparaffinieren über einem Silicalitkatalysator. GB-A-2156845 offenbart die Herstellung von Isobutylen aus Propylen oder einer Mischung von Kohlenwasserstoffen, enthaltend Propylen. GB-A-2159833 offenbart die Herstellung eines Isobutylen durch das katalytische Kracken von Leichtdestillaten.

[0011] Es ist in der Technik bekannt, daß für die zuvor beispielhaft aufgeführten kristallinen Silicate langkettige Olefine dazu tendieren, bei einer viel höheren Rate als die entsprechenden langkettigen Paraffine zu kracken.

[0012] Es ist ferner bekannt, daß, wenn kristalline Silicate als Katalysatoren für die Umandlung von Paraffinen in Olefine verwendet werden, derartige Umwandlung nicht stabil gegen Zeit ist. Die Umwandlungsrate verringert sich, wenn die Zeit bei Betrieb zunimmt, welches auf der Bildung von Koks (Kohlenstoff) beruht, der auf dem Katalysator abgeschieden wird.

[0013] Diese bekannten Verfahren werden zum Kracken schwerer paraffinischer Moleküle in leichtere Moleküle verwendet. Jedoch, wenn es gewünscht wird, Propylen herzustellen, sind nicht nur die Ausbeuten gering, sondern auch die Stabilität des kristallinen Silicatkatalysators ist gering. Beispielsweise ist in einer FCC Einheit ein typischer Propylenauslaß 3,5 Gew.-%. Der Propylenauslaß kann auf bis zu etwa 7–8 Gew.-% Propylen aus der FCC Einheit durch Einführen des bekannten ZSM-5 Katalysators in die FCC Einheit unter „Herauspressen“ von mehr Propylen aus dem eintretenden Kohlenwasserstoffmaterial, das gekrackt wird, erhöht werden. Dieser Anstieg an Ausbeute ist nicht nur ziemlich gering, sondern auch der ZSM-5 Katalysator hat niedrige Stabilität in der FCC Einheit.

[0014] Es besteht ein steigender Bedarf nach Propylen, insbesondere für die Herstellung von Polypropylen.

[0015] Die Petrochemieindustrie sieht sich gegenwärtig einem Hauptdruck inbezug auf Propylenverfügbarkeit als ein Ergebnis des Wachstums an Propylderivaten, insbesondere Propylen, gegenüber. Traditionelle Verfahren zum Erhöhen von Propylenherstellung sind nicht gänzlich zufriedenstellend. Beispielsweise sind zusätzliche Naphtha-Dampf-Krack-Einheiten, die etwa zweimal so viel Ethylen wie Propylen herstellen, ein teurer Weg zum Ergeben von Propylen, weil das Einsatzmaterial wertvoll ist und die Kapitalinvestition sehr hoch ist. Naphtha steht in Wettbewerb als ein Einsatzmaterial für Dampfkracker, weil es eine Basis für die Herstellung von Gasolin in der Raffinerie ist. Propandehydrierung ergibt eine hohe Ausbeute an Propylen, aber das Einsatzmaterial (Propan) ist nur während begrenzter Perioden des Jahres kosteneffektiv, was das Verfahren teuer macht und die Herstellung von Propylen begrenzt. Propylen wird aus FCC Einheiten erhalten, aber mit einer relativ niedrigen Ausbeute, und Erhöhen der Ausbeute hat sich erwiesen, teuer und begrenzt zu sein. Jedoch noch ein anderer Weg, bekannt als Metathese oder Disproportionierung, ermöglicht die Herstellung von Propylen aus Ethylen und Buten. Oft ist diese Technologie, kombiniert mit einem Dampfkracker, teuer, weil sie Ethylen als ein Einsatzmaterial verwendet, das mindestens so wertvoll wie Propylen ist.

[0016] EP-A-0109059 offenbart ein Verfahren zum Umwandeln von Olefinen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen in Propylen. Die Olefine werden in Kontakt gebracht mit einem Alumino-Silicat, das eine kristalline und Zeolithstruktur (beispielsweise ZSM-5 oder ZSM-11) hat und ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molverhältnis gleich zu oder niedriger als 300 hat. Die Patentanmeldung verlangt hohe Raumgeschwindigkeiten größer als 50 kg/h pro kg reiner Zeolith, um hohe Propylenausbeuten zu erzielen. Die Patentanmeldung stellt auch fest, daß allgemein je höher die Raumgeschwindigkeit, desto niedriger das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molverhältnis (genannt das Z Verhältnis). Diese Patentanmeldung führt nur beispielhaft Olefinumwandlungsverfahren über kurze Dauern (beispielsweise einige wenige Stunden) auf und richtet sich nicht auf das Problem von Gewährleisten, daß der Katalysator über längere Dauern (beispielsweise mindestens 160 Stunden oder einige wenige Tage) stabil ist, die bei kommerzieller Herstellung verlangt werden. Ferner ist die Forderung nach hohen Raumgeschwindigkeiten für kommerzielle Durchführung des Olefinumwandlungsverfahrens unerwünscht.

[0017] Somit besteht ein Bedarf nach einem Propylenherstellungsverfahren hoher Ausbeute, das leicht in eine Raffinerie- oder Petrochemieanlage integriert werden kann, wobei Vorteil von Einsatzmaterialien genommen wird, die weniger wertvoll für den Marktplatz sind (mit weniger Alternativen auf dem Markt).

[0018] Andererseits sind kristalline Silicate des MFI Typs auch gut bekannte Katalysatoren für die Oligomerisierung von Olefinen. Beispielsweise offenbart EP-A-0031675 die Umwandlung von Olefin enthaltenden Mischungen zu Gasolin über einem Katalysator, wie ZSM-5. Wie einem Fachmann offenkundig ist, unterscheiden sich die Betriebsbedingungen für die Oligomerisierungsreaktion beträchtlich von denjenigen, die für Kracken verwendet werden. Typischerweise übersteigt die Temperatur in dem Oligomerisierungsreaktor nicht etwa 400°C, und ein hoher Druck begünstigt die Oligomerisierungsreaktionen.

[0019] GB-A-2156844 offenbart ein Verfahren für die Isomerisierung von Olefinen über Silicalit als Katalysator. US-A-4579989 offenbart die Umwandlung von Olefinen zu höher molekulargewichtigen Kohlenwasserstoffen über einem Silicalitkatalysator. US-A-4746762 offenbart das Anreichern von leichten Olefinen unter Herstellen von Kohlenwasserstoffen, reich an C_{5+} Flüssigkeiten, über einem kristallinen Silicatkatalysator. US-A-5004852 offenbart ein Zwei-Stufenverfahren für Umwandlung von Olefinen zu Hochoctangasolin, wobei in der ersten Stufe Olefine zu C_{5+} Olefinen oligomerisiert werden. US-A-5171331 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Gasolin, umfassend Oligomerisieren eines $\text{C}_2\text{-C}_6$ Olefin enthaltenden Einsatzmaterials, über einem kieselensäurehaltigen kristallinen Molekülsieb-katalysator mittlerer Porengröße, wie Silicalit, Halogen stabilisierter Silicalit oder ein Zeolith. US-A-4414423 offenbart ein Vielstufenverfahren zum Herstellen von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen aus normal gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wobei die erste Stufe Beschicken von normalerweise gasförmigen Olefinen über einem kieselensäurehaltigen kristallinen Molekülsiebkatalysator.

talysator mittlerer Porengröße umfaßt. US-A-4417088 offenbart das Dimerisieren und Trimerisieren von Hochkohlenstoffolefinen über Silicalit. US-A-4417086 offenbart ein Oligomerisierungsverfahren für Olefine über Silicalit. GB-A-2106131 und GB-A-2106132 offenbaren die Oligomerisierung von Olefinen über Katalysatoren, wie Zeolith oder Silicalit, unter Herstellen von hoch siedenden Kohlenwasserstoffen. GB-A-2106533 offenbart die Oligomerisierung von gasförmigen Olefinen über Zeolith oder Silicalit.

[0020] Es ist eine Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung, ein Verfahren zum Verwenden der weniger wertvollen Olefine, vorhanden in Raffinerie- und Petrochemieanlagen, als ein Einsatzmaterial für ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das, im Unterschied zu den Verfahren des Standes der Technik, auf die zuvor bezug genommen worden ist, Olefine katalytisch in leichtere Olefine, und insbesondere in Propylen, umwandelt.

[0021] Es ist noch eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen von Propylen mit einer hohen Propylenausbeute und Reinheit zur Verfügung zu stellen.

[0022] Es ist noch eine weitere Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung, ein derartiges Verfahren zur Verfügung zu stellen, das Olefinausflüsse herstellen kann, die mindestens innerhalb einer Qualität mit chemischem Grad sind.

[0023] Es ist noch eine weitere Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen von Olefinen mit einer stabilen olefinischen Umwandlung und einer stabilen Produktverteilung über Zeit zur Verfügung zu stellen.

[0024] Es ist noch eine weitere Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung, ein Verfahren zum Umwandeln von olefinischen Einsatzmaterialien mit einer hohen Ausbeute auf einer Olefinbasis zu Propylen zur Verfügung zu stellen, unabhängig von dem Ursprung und Zusammensetzung des olefinischen Einsatzmaterials.

[0025] Die gegenwärtige Erfindung liefert ein Verfahren für das katalytische Cracken eines Olefin reichen Einsatzmaterials, das selektiv gegenüber leichten Olefinen in dem Ausfluß ist, wobei das Verfahren umfaßt in Kontakt bringen eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials, enthaltend ein oder mehrere Olefine, mit einem kristallinen Silicat-katalysator vom MFI-Typ mit einem Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 300 bis 1000 bei einer Einlaßtemperatur von 500 bis 600°C, bei einem Olefinpartialdruck von 0,1 bis 2 Bar, und das Einsatzmaterial wird über den Katalysator mit einer LHSV von 10 bis 30 h⁻¹ geleitet unter Herstellen eines Ausflusses mit einem Olefingehalt von niedrigerem Molekulargewicht als derjenige des Einsatzmaterials.

[0026] Die gegenwärtige Erfindung kann somit ein Verfahren zur Verfügung stellen, wobei Olefin-reiche Kohlenwasserstoffströme (Produkte) aus Raffinerie- und Petrochemieanlagen selektiv nicht nur in leichte Olefine gekrackt werden, sondern besonders in Propylen. Das Olefin reiche Einsatzmaterial kann über einen Silicat-katalysator vom MFI-Typ mit einem bestimmten Si/Al Atomverhältnis von 300 bis 1000 geleitet werden. Der Katalysator ist vorzugsweise ein kommerziell erhältlicher Katalysator, der hergestellt worden ist durch Kristallisation unter Verwenden einer organischen Matriz und nicht irgendeinem anschließenden Dampfbehandlungs- oder Entaluminierungsverfahren ausgesetzt worden ist. Das Einsatzmaterial wird über den Katalysator bei einer Temperatur geleitet, die im Bereich zwischen 500 bis 600°C liegt, einem Olefinpartialdruck von 0,1 bis 2 Bar und einer LHSV von 10 bis 30 h⁻¹, was mindestens 30 bis 50% Propylen, basierend auf dem Olefingehalt in dem Einsatzmaterial, ergeben kann.

[0027] In dieser Patentanmeldung soll der Ausdruck „Silicium/Aluminium Atomverhältnis“ das Si/Al Atomverhältnis des Gesamtmaterials bedeuten, das durch chemische Analyse bestimmt werden kann. Insbesondere beziehen sich für kristalline Silicatmaterialien die festgestellten Si/Al Verhältnisse nicht nur auf das Si/Al Rahmenwerk des kristallinen Silicats sondern eher auf das Gesamtmaterial.

[0028] Das Einsatzmaterial kann entweder unverdünnt oder verdünnt mit einem Inertgas, wie Stickstoff, beschickt werden. In dem zuletzt genannten Fall bildet der absolute Druck des Einsatzmaterials den Partialdruck des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials in dem Inertgas.

[0029] Die verschiedenen Aspekte der gegenwärtigen Erfindung werden jetzt in größerem Detail, jedoch nur mittels Beispiel, mit Bezugnahme auf die Begleitzeichnung, beschrieben, wobei

[0030] **Fig. 1** zeigt die Beziehung zwischen der Menge von Olefineinsatzmaterialumwandlung, der Propylenausbeute und der Summe der anderen Komponenten und dem Silicium/Aluminium Atomverhältnis in einem katalytischen Crackverfahren der Erfindung.

[0031] In Übereinstimmung mit der gegenwärtigen Erfindung wird Cracken von Olefinen in dem Sinn durchgeführt, daß Olefine in einem Kohlenwasserstoffstrom in leichtere Olefine und selektiv in Propylen gekrackt werden. Das Einsatzmaterial und der Ausfluß haben vorzugsweise im wesentlichen den gleichen Olefingehalt, bezogen auf Gewicht. Typischerweise ist der Olefingehalt des Ausflusses innerhalb von ±15 Gew.-%, bevorzugter ±10 Gew.-%, des Olefingehalts des Einsatzmaterials. Das Einsatzmaterial kann irgendeine Art von Olefin-enthaltendem Kohlenwasserstoffstrom umfassen. Das Einsatzmaterial kann typischerweise 10 bis 100 Gew.-% Olefine umfassen und kann ferner unverdünnt oder verdünnt durch ein Verdünnungsmittel beschickt werden, wobei das Verdünnungsmittel wahlfrei einen nicht-olefinischen Kohlenwasserstoff einschließt. Insbesondere kann das Olefin-enthaltende Einsatzmaterial eine Kohlenwasserstoffmischung, enthaltend normale und verzweigte Olefine in dem Kohlenstoffbereich C₄ bis C₁₀, bevorzugter in dem Kohlenstoffbereich C₄ bis C₆, wahlfrei in einer Mischung mit normalen und verzweigten Paraffinen und/oder Aromaten in dem Kohlenstoff-

bereich C_4 bis C_{10} , sein. Typischerweise hat der Olefin-enhaltende Strom einen Siedepunkt von etwa -15 bis etwa 180°C .

[0032] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der gegenwärtigen Erfindung umfassen die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien C_4 Mischungen aus Raffinerien und Dampfkrackeinheiten. Derartige Dampfkrackeinheiten kracken eine umfassende Mannigfaltigkeit von Einsatzmaterialien, einschließlich Ethan, Propan, Butan, Naphtha, Gasöl, Brennö, etc. Äußerst besonders kann das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einen C_4 Schnitt von einer katalytischen Wirbelbettkrackeinheit (FCC) in einer Rohölraffinerie umfassen, der zum Umwandeln von Schweröl in Gasolin und leichtere Produkte verwendet wird. Typischerweise umfaßt ein derartiger C_4 Schnitt aus einer FCC Einheit etwa 50 Gew.-% Olefin. Alternativ kann das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einen C_4 Schnitt von einer Einheit in einer Rohölraffinerie zum Herstellen von Methyltert-Butyl-ether (MTBE) umfassen, der aus Methanol und Isobuten hergestellt wird. Wiederum umfaßt ein derartiger C_4 Schnitt aus der MTBE Einheit typischerweise etwa 50 Gew.-% Olefin. Diese C_4 Schnitte werden an dem Auslaß der entsprechenden FCC oder MTBE Einheit fraktioniert. Das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial kann noch ferner einen C_4 Schnitt aus einer Naphtha-Dampfkrackeinheit einer Petrochemieanlage, in der Naphtha, umfassend C_5 bis C_9 Arten mit einem Siedepunktbereich von etwa 15 bis 180°C , unter Herstellen inter alia eines C_4 Schnitts Dampf gekrackt wird, umfassen. Ein derartiger C_4 Schnitt umfaßt typischerweise, bezogen auf Gewicht, 40 bis 50% 1,3-Butadien, etwa 25% Isobutylen, etwa 15% Buten (in der Form von But-1-en und/oder But-2-en) und etwa 10% n-Butan und/oder Isobutan. Das Olefin enthaltende Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial kann auch einen C_4 Schnitt aus einer Dampfkrackeinheit nach Butadienextraktion (Raffinat 1) oder nach Butadienhydrierung umfassen.

[0033] Das Einsatzmaterial kann ferner noch alternativ einen hydrierten Butadien-reichen C_4 Schnitt, typischerweise größer als 50 Gew.-% C_4 , als ein Olefin umfassen. Alternativ könnte das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial ein reines Olefineinsatzmaterial, das in einer Petrochemieanlage hergestellt worden ist, umfassen.

[0034] Das Olefin-enhaltende Einsatzmaterial kann noch ferner alternativ leicht gekracktes Naphtha (LCN) (anders als leichtes katalytisch gekracktes Destillat (LCCS)) bekannt) oder einen C_5 Schnitt von einem Dampfkracker oder leicht gekracktes Naphtha umfassen, wobei das leicht gekrackte Naphtha aus dem Ausfluß der FCC Einheit, hier zuvor diskutiert, in einer Rohölraffinerie fraktioniert ist. Beide derartigen Einsatzmaterialien enthalten Olefine. Das Olefin enthaltende Einsatzmaterial kann noch ferner alternativ ein mittel gekracktes Naphtha aus einer derartigen FCC Einheit oder viskositätsgebrochenes Naphtha, erhalten von einer Viskositätsbrecheinheit zum Behandeln des Rückstandes einer Vakuumdestillationseinheit in einer Rohölraffinerie, umfassen.

[0035] Das Olefin enthaltende Einsatzmaterial kann eine Mischung von einem oder mehreren der zuvor beschriebenen Einsatzmaterialien umfassen.

[0036] Die Verwendung eines C_5 Schnitts als das Olefin enthaltende Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial in Übereinstimmung mit einem bevorzugten Verfahren der Erfindung hat besondere Vorteile wegen der Notwendigkeit, C_5 Arten auf jeden Fall aus Gasolinen, hergestellt durch die Ölraffinerie, zu entfernen. Dieses ist, weil das Vorhandensein von C_5 in Gasolin das Ozonpotential und somit die photochemische Aktivität des sich ergebenden Gasolins erhöht. Im Falle der Verwendung von leicht gekracktem Naphtha als dem Olefin enthaltenden Einsatzmaterial wird der Olefingehalt der verbleibenden Gasolinfraktion reduziert, wodurch der Dampfdruck und auch die photochemische Aktivität des Gasolins reduziert werden.

[0037] Beim Umwandeln von leicht gekracktem Naphtha können C_2 bis C_4 Olefine in Übereinstimmung mit dem Verfahren der Erfindung hergestellt werden. Die C_4 Fraktion ist sehr reich an Olefinen, insbesondere Isobuten, was eine interessante Beschickung für eine MTBE Einheit ist. Beim Umwandeln eines C_4 Schnitts werden einerseits C_2 bis C_3 Olefine hergestellt, und C_5 bis C_6 Olefine, hauptsächlich iso-Olefine enthaltend, werden andererseits hergestellt. Der verbleibende C_4 Schnitt ist an Butanen, insbesondere an Isobutan, angereichert, was ein interessantes Einsatzmaterial für eine Alkylierungseinheit einer Ölraffinerie ist, wobei ein Alkylat für Verwendung in Gasolin aus einer Mischung von C_3 und C_5 Einsatzmaterialien hergestellt wird. Der C_5 bis C_6 Schnitt, hauptsächlich iso-Olefine enthaltend, ist eine interessante Beschickung für die Herstellung von tertiärem Amylmethylether (TAME).

[0038] Überraschenderweise haben die gegenwärtigen Erfinder festgestellt, daß in Übereinstimmung mit dem Verfahren der Erfindung olefinische Einsatzmaterialien selektiv gekrackt werden können, wodurch der olefinische Gehalt des Einsatzmaterials in dem sich ergebenden Ausfluß neu verteilt wird. Der Katalysator und Verfahrensbedingungen werden ausgewählt, wodurch das Verfahren eine bestimmte Ausbeute auf einer Olefinbasis zu einem spezifizierten Olefin in den Einsatzmaterialien hat. Typischerweise werden der Katalysator und Verfahrensbedingungen ausgewählt, wodurch das Verfahren die gleiche hohe Ausbeute auf einer Olefinbasis zu Propylen unabhängig von dem Ursprung der olefinischen Einsatzmaterialien, beispielsweise dem C_4 Schnitt aus der FCC Einheit, dem C_4 Schnitt aus der MTBE Einheit, dem leicht gekrackten Naphtha oder dem C_5 Schnitt von dem Leichtkracknaphtha, etc. hat. Dieses ist ziemlich unerwartet auf der Basis des Standes der Technik. Die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis ist typischerweise von 30 bis 50%, basierend auf dem Olefingehalt des Einsatzmaterials. Die Ausbeute auf einer Olefinbasis eines bestimmten Olefins wird definiert

als das Gewicht jenes Olefins in dem Ausfluß, dividiert durch den anfänglichen Gesamtolefingehalt, bezogen auf Gewicht. Beispielsweise ist für ein Einsatzmaterial mit 50 Gew.-% Olefin, wenn der Ausfluß 20 Gew.-% Propylen enthält, die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis 40%. Dieses kann im Unterschied zu der tatsächlichen Ausbeute für ein Produkt sein, die definiert ist als die Gewichtsmenge des hergestellten Produkts, geteilt durch die Gewichtsmenge der Beschickung. Die Paraffine und die Aromaten, enthalten in dem Einsatzmaterial, werden nur leicht in Übereinstimmung mit den bevorzugten Aspekten der Erfindung umgewandelt.

[0039] In Übereinstimmung mit bevorzugten Aspekten der gegenwärtigen Erfindung umfaßt der Katalysator für das Kracken der Olefine ein kristallines Silicat der MFI Familie, das ein Zeolith, ein Silicalit oder irgendein anderes Silicat in jener Familie sein kann.

[0040] Die bevorzugten kristallinen Silicate haben Poren oder Kanäle, definiert durch zehn Sauerstoffringe, und ein hohes Silicium/Aluminium Atomverhältnis.

[0041] Kristalline Silicate sind mikroporöse anorganische kristalline Polymere, basierend auf einem Rahmenwerk von XO_4 Tetraedern, gekoppelt aneinander durch Teilen von Sauerstoffionen, wobei X trivalent sein kann (beispielsweise Al, B...) oder tetravalent (beispielsweise Ge, Si, ...). Die Kristallstruktur eines kristallinen Silicates ist durch die spezifische Reihenfolge definiert, in der ein Netzwerk von tetraedischen Einheiten aneinandergesetzt ist. Die Größe der kristallinen Silicatporenöffnungen wird durch die Zahl von tetraedischen Einheiten bestimmt, oder alternativ Sauerstoffatomen, benötigt zum Bilden der Poren und der Natur der Kationen, die in den Poren vorhanden sind. Sie besitzen eine einzigartige Kombination der folgenden Eigenschaften: hoher Innenoberflächenbereich, einheitliche Poren mit einer oder mehreren diskreten Größen, Ionenaustauschbarkeit, gute Wärmestabilität und Fähigkeit, organische Verbindungen zu adsorbieren. Weil die Poren dieser kristallinen Silicate ähnlich an Größe zu vielen organischen Molekülen von praktischem Interesse sind, kontrollieren sie den Eintritt und Austritt von Reaktanten und Produkten, was zu besonderer Selektivität in katalytischen Reaktionen führt. Kristalline Silicate mit der MFI Struktur besitzen ein bidirektionales sich schneidendes Porensystem mit den folgenden Porendurchmessern: ein gerader Kanal entlang [010]: 0,53–0,56 nm und ein sinusförmiger Kanal entlang [100]: 0,51–0,55 nm.

[0042] Der kristalline Silicat-katalysator hat strukturelle und chemische Eigenschaften und wird unter bestimmten Reaktionsbedingungen verwendet, wodurch das katalytische Kracken leicht voranschreitet. Unterschiedliche Reaktionswege können auf dem Katalysator auftreten. Unter den Verfahrensbedingungen mit einer Einlaßtemperatur von etwa 500 bis 600°C, vorzugsweise von 520 bis 600°C, noch bevorzugter von 540 bis 580°C, und einem Olefinpartialdruck von 0,1 bis 2 Bar, am bevorzugtesten etwa Atmosphärendruck, wird die Verschiebung der Doppelbindung eines Olefins in dem Einsatzmaterial leicht erzielt, was zu Doppelbindungsisomerisierung führt. Ferner tendiert derartige Isomerisierung dazu, ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erzielen. Propylen kann beispielsweise direkt hergestellt werden durch das katalytische Kracken von Hexen oder einem schwereren olefinischen Einsatzmaterial. Olefinsches katalytisches Kracken kann verstanden werden, ein Verfahren zu umfassen, das kürzere Moleküle über Bindungsbruch ergibt.

[0043] Der Katalysator hat ein hohes Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 300 bis 1000, wodurch der Katalysator relativ niedrige Azidität hat. Wasserstofftransferreaktionen sind direkt in Beziehung gesetzt zu der Stärke und Dichte der sauren Stellen auf dem Katalysator, und derartige Reaktionen werden vorzugsweise unterdrückt, wodurch die Bildung von Koks während des Olefinumwandlungsverfahrens vermieden wird, welches wiederum ansonsten die Katalysatorstabilität über Zeit verringern würde. Derartige Wasserstofftransferreaktionen tendieren dazu, Gesättigtes, wie Paraffine, instabile Zwischendiene und Cycloolefine und Aromaten herzustellen, von denen keines Kracken in leichte Olefine begünstigt. Cyclo-Olefine sind Vorläufer von Aromaten und Koks-ähnlichen Molekülen, insbesondere in der Anwesenheit von Feststoffsäuren, d. h. ein saurer Feststoffkatalysator. Die Azidität des Katalysators kann bestimmt werden durch die Menge von restlichem Ammoniak auf dem Katalysator im Anschluß an Kontakt des Katalysators mit Ammoniak, das an die sauren Stellen auf dem Katalysator adsorbiert mit anschließender Ammoniumdesorption bei erhöhter Temperatur, gemessen mittels Differentialthermogravimetrieanalyse. Vorzugsweise liegt das Silicium/Aluminium Verhältnis im Bereich von 300 bis 500.

[0044] Eines der Merkmale der Erfindung ist, daß mit derartigem hohen Silicium/Aluminium Verhältnis in dem kristallinen Silicat-katalysator eine stabile Olefinumwandlung erzielt werden kann mit einer hohen Propylenausbeute auf einer Olefinbasis von 30 bis 50%, was immer der Ursprung und Zusammensetzung des olefinischen Einsatzmaterials. Derartige hohe Verhältnisse reduzieren die Azidität des Katalysators, wodurch die Katalysatorstabilität erhöht wird.

[0045] Nicht nur wird in Übereinstimmung mit der gegenwärtigen Erfindung verlangt, eine hohe Propylenausbeute auf einer Olefinbasis zu erzielen, sondern es wird auch verlangt, eine hohe Reinheit von Propylen in der C_3 Spezies in dem Ausfluß in Verbindung mit einem hohen Prozentsatz der Olefine in dem Einsatzmaterial, das eher in Olefine gekrackt wird als in Paraffin oder aromatische Verbindungen gekrackt wird, zu erzielen. Vorzugsweise hat das Propylen eine Reinheit von mindestens 93%. Vorzugsweise werden mindestens 85 Gew.-% der Olefine in dem Einsatzmaterial in Olefine gekrackt oder sind als das anfängliche Olefin vorhanden. Zusätzlich ist es auch in Übereinstimmung mit der Erfindung bevorzugt, daß der Katalysator hohe Stabilität in dem

Krackverfahren in dem Sinn hat, daß der Katalysator nicht an Aktivität als ein Ergebnis von Koks reduziert wird, der fortschreitend abgeschieden oder auf dem Katalysator gebildet wird. Derartige Koksbildung ist von den Erfindern befunden worden, zu einer beträchtlichen Verringerung der Fähigkeit des Katalysators zu führen, die Olefine mit einer hohen Propylenausbeute über Zeit zu kracken. Alle dieser gewünschten Ergebnisse in dem Krackverfahren können in Übereinstimmung mit der Erfindung durch zur Verfügung stellen eines Silicium/Aluminium Atomverhältnisses indem kristallinen Silicatkatalysator des MFI Typs von mindestens etwa 300 in Verbindung mit den verlangten Verfahrensparametern von Temperatur und Druck erzielt werden.

[0046] Die verschiedenen bevorzugten Katalysatoren der gegenwärtigen Erfindung sind befunden worden, hohe Stabilität zu zeigen, insbesondere fähig zu sein, eine stabile Propylenausbeute über mehrere Tage zu ergeben, d. h. bis zu zehn Tage. Dieses ermöglicht, daß das Olefinkrackverfahren kontinuierlich in zwei parallelen „Schwing“-Reaktoren durchgeführt wird, wobei, wenn ein Reaktor in Betrieb ist, der andere Reaktor sich Katalysatorregenerierung unterzieht. Der Katalysator der gegenwärtigen Erfindung kann auch mehrere Male regeneriert werden. Der Katalysator ist auch insofern flexibel, als daß er verwendet werden kann, eine Mannigfaltigkeit von Einsatzmaterialien zu kracken, entweder rein oder Mischungen, die aus verschiedenen Quellen in der Ölraffinerie oder Petrochemieanlage kommen und verschiedene Zusammensetzungen haben.

[0047] Bei dem katalytischen Krackverfahren werden die Verfahrensbedingungen ausgewählt, um hohe Selektivität gegenüber Propylen, eine stabile Olefinumwandlung über Zeit und eine stabile olefinische Produktverteilung in dem Ausfluß zur Verfügung zu stellen. Derartige Ziele werden begünstigt durch die Verwendung einer niedrigen Säuredichte in dem Katalysator (d. h. ein hohes Si/Al Atomverhältnis) in Verbindung mit einem niedrigen Druck, einer hohen Einlaßtemperatur und einer kurzen Kontaktzeit, wobei alle Verfahrensparameter in Verbindung miteinander stehen und einen kumulativen Gesamteffekt liefern (beispielsweise ein höherer Druck kann durch eine noch höhere Einlaßtemperatur ausgeglichen oder kompensiert werden). Die Verfahrensbedingungen werden ausgewählt, Wasserstofftransferreaktionen zu mißbilligen, was zu der Bildung von Paraffinen, Aromaten und Koks vorläufern führt. Die Verfahrensbetriebsbedingungen verwenden somit eine hohe Raumgeschwindigkeit, einen niedrigen Druck und eine hohe Reaktionstemperatur. Vorzugsweise liegt die LHSV im Bereich von 10 bis 30 h⁻¹. Der Olefinpartialdruck liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Bar, bevorzugter von 0,5 bis 1,5 Bar. Ein besonders bevorzugter Olefinpartialdruck ist Atmosphärendruck (d. h. 1 Bar). Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien werden vorzugsweise bei einem Gesamteinlaßdruck beschickt, ausreichend, die Einsatzmaterialien durch den Reaktor zu führen. Die Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialien können unverdünnt oder verdünnt in einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, beschickt werden. Vorzugsweise liegt der Gesamtabsolutdruck in dem Reaktor in dem Bereich von 0,5 bis 10 Bar. Die gegenwärtigen Erfinder haben befunden, daß die Verwendung eines niedrigen Olefinpartialdrucks, beispielsweise Atmosphärendruck, dazu tendiert, daß Vorkommen von Wasserstofftransferreaktionen in dem Krackverfahren zu verringern, welches wiederum das Potential für Koksbildung reduziert, welches dazu tendiert, Katalysatorstabilität zu reduzieren. Das Kracken der Olefine wird bei einer Einlaßtemperatur des Einsatzmaterials von 500 bis 600°C, bevorzugter von 520 bis 600°C, noch bevorzugter von 540 bis 580°C, typischerweise etwa 560°C bis 570°C, durchgeführt.

[0048] Das katalytische Krackverfahren kann in einem Festbettreaktor, einem Fließbettreaktor oder einem Wirbelbettreaktor durchgeführt werden. Ein typischer Fluidumbettreaktor ist einer des FCC Typs, verwendet für katalytisches Wirbelbettkracken in der Ölraffinerie. Ein typischer Fließbettreaktor ist von dem kontinuierlichen katalytischen Reformingtyp. Wie zuvor beschrieben, kann das Verfahren kontinuierlich unter Verwenden eines Paares von parallelen „Schwing“-Reaktoren durchgeführt werden.

[0049] Weil der Katalysator hohe Stabilität gegenüber olefinischer Umwandlung für eine ausgedehnte Dauer, typischerweise mindestens etwa 10 Tage, zeigt, ist die Häufigkeit der Katalysatorregenerierung gering. Insbesondere kann der Katalysator demgemäß eine Lebensdauer haben, die ein Jahr übersteigt.

[0050] Nach dem katalytischen Krackverfahren wird der Reaktorausfluß zu einem Fraktionator geschickt, und die gewünschten Olefine werden von dem Ausfluß getrennt. Wenn das katalytische Krackverfahren verwendet wird, Propylen herzustellen, wird der C₃ Schnitt, enthaltend mindestens 93% Propylen, fraktioniert und danach gereinigt, um alle Kontaminanten, wie Schwefelarten, Arsin, etc. zu entfernen. Die schwereren Olefine von größer als C₃ können im Kreislauf geführt werden.

[0051] In Übereinstimmung mit verschiedenen Aspekten der gegenwärtigen Erfindung kann nicht nur eine Mannigfaltigkeit von verschiedenen olefinischen Einsatzmaterialien in dem Krackverfahren verwendet werden, sondern auch durch angemessene Auswahl der Verfahrensbedingungen und des bestimmten verwendeten Katalysators kann das Olefinumwandlungsverfahren kontrolliert werden, so daß selektiv bestimmte Olefinverteilungen in den sich ergebenden Ausflüssen hergestellt werden.

[0052] Beispielsweise werden in Übereinstimmung mit einem primären Aspekt der Erfindung olefinreiche Ströme aus Raffinerie- oder Petrochemieanlagen in leichte Olefine, insbesondere Propylen, gekrackt. Die leichten Fraktionen des Ausflusses, nämlich die C₂ und C₃ Schnitte, können mehr als 95% Olefine enthalten. Derartige Schnitte sind ausreichend rein, Olefineinsatzmaterialien von chemischem Grad zu bilden. Die gegenwärtigen Erfinder haben befunden, daß die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis in einem derartigen Verfahren von 30 bis 50%, basierend auf dem Olefingehalt des Einsatzmaterials, das, ein oder mehrere Olefine

von C₄ oder größer enthält, liegen kann. In dem Verfahren hat der Ausfluß eine unterschiedliche Olefinverteilung im Vergleich zu derjenigen des Einsatzmaterials, aber im wesentlichen den gleichen Gesamtolefingehalt. [0053] In einer weiteren Ausführungsform erzeugt das Verfahren der gegenwärtigen Erfindung C₂ bis C₃ Olefine aus einem C₅ olefinischen Einsatzmaterial, einen olefinischen Ausfluß ergebend mit mindestens 40% des Olefingehalts als C₂ bis C₃ Olefine vorhanden.

[0054] Eine andere bevorzugte Ausführungsform der gegenwärtigen Erfindung liefert ein Verfahren für die Herstellung von C₂ bis C₃ Olefinen aus einem leicht gekrackten Naphtha unter Herstellen eines olefinischen Ausflusses durch Kracken, wobei mindestens 40% des Olefingehalts als C₂ bis C₃ Olefine vorhanden sind.

[0055] Die verschiedenen Aspekte der gegenwärtigen Erfindung sind im nachfolgenden mit Bezugnahme auf die folgenden nicht beschränkenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

[0056] In diesem Beispiel wurde ein Einsatzmaterial, umfassend 1-Hexen, durch einen Reaktor bei einer Einlaßtemperatur von etwa 580°C, einem Auslaßkohlendruck von Atmosphärendruck und einer LHSV von etwa 25 h⁻¹ über ZSM-5 Typ Katalysatoren, erhältlich im Handel von der Gesellschaft CU Chemie Ueticon AG aus der Schweiz unter der Handelsbezeichnung ZEOCAT P2-2, beschickt. Die Katalysatoren, die kommerziell erhältlich sind, waren durch Kristallisation unter Verwenden einer organischen Matrice hergestellt worden und waren nicht irgendeinem anschließenden Dampfbehandlungs- oder Entaluminierungsverfahren ausgesetzt worden. Die Katalysatoren hatten ein variierendes Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 50, 200, 300 und 490. Die Kristallgröße jedes Katalysators war von 2 bis 5 Mikrometer, und die Pelletgröße war von 35 bis 45 Mesh. Eine Anzahl von Läufen wurde durchgeführt, und für jeden Lauf wurde die Zusammensetzung des Ausflusses untersucht unter Ergeben einer Angabe der Summe von jedem der Olefine, Gesättigtem und Aromaten in dem Ausfluß für verschiedene Si/Al Atomverhältniswerte. Die erhaltenen Ergebnisse nach 5 Stunden bei Betrieb jener Läufe sind in **Fig. 1** veranschaulicht. **Fig. 1** zeigt die Ausbeute von Propylen in dem Ausfluß, den Prozentsatz Umwandlung des 1-Hexen olefinischen Einsatzmaterials im Anschluß an das katalytische Olefinkrackverfahren der Erfindung und die Summe des Gesättigten, Olefine und Aromaten in dem Ausfluß. Die Reinheit des Propylens in Bezug auf die Menge von Propylen in den C₃ Arten in dem Ausfluß betrug 70%, 91%, 93% und 97% für die vier Läufe von ansteigendem Si/Al Atomverhältnis.

[0057] Für Silicium/Aluminium Atomverhältnisse in den herkömmlichen Katalysatoren von etwa 200 bis 300 sind sowohl die Ausbeute von Olefinen in dem Ausfluß wie die Ausbeute von Propylen auf einer Olefinbasis niedriger als die gewünschten Werte von 85% bzw. 30%. Die Propylenreinheit ist auch geringer als typischer gewünschter Wert kommerziell von 93%. Dieses zeigt den Bedarf nach Erhöhen der Si/Al Atomverhältnisse von kommerziell erhältlichen Katalysatoren durch Dampf Behandeln und Entaluminierung, wie hier zuvor beschrieben, und Entaluminierung, wie hier zuvor beschrieben, typischerweise auf über 300. Zum Unterschied, wenn derartige Dampfbehandlungs- und Entaluminierungsverfahren verwendet werden, ist das sich ergebende Si/Al Verhältnis vorzugsweise größer als nur 180, um den gewünschten Olefingehalt in dem Ausfluß, Propylenausbeute auf einer Olefinbasis und Reinheit von Propylen zu erhalten. Bei einem Si/Al Atomverhältnis von größer als etwa 300 in einem kommerziell erhältlichen Katalysator, der nicht durch Dampfbehandeln und Entaluminierung vorbehandelt worden ist, werden mindestens 85% der Olefine in dem Einsatzmaterial in Olefine gekrackt oder sind als das anfängliche Olefin vorhanden. Somit haben bei einem Si/Al Atomverhältnis von größer als 300 das Einsatzmaterial und der Ausfluß im wesentlichen den Olefingehalt, bezogen auf Gewicht, darin bis zu dem Ausmaß, daß der Olefingehalt, bezogen auf Gewicht, des Einsatzmaterials und des Ausflusses innerhalb von ±15 Gew.-% voneinander sind. Ferner ist bei einem Si/Al Atomverhältnis von mindestens etwa 300 in einem derartigen kommerziell erhältlichen unbehandelten Katalysator die Ausbeute von Propylen mindestens etwa 30%, bezogen auf Gewicht, auf einer Olefinbasis. Bei einem Si/Al Atomverhältnis von etwa 490 in einem derartigen kommerziell erhältlichen unbehandelten Katalysator ist der Olefingehalt des Ausflusses größer als etwa 90%, bezogen auf Gewicht, des Olefingehalts des Einsatzmaterials, und die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis nähert sich 40%.

Beispiel 2

[0058] In diesem Beispiel wurde eine Mannigfaltigkeit von verschiedenen kristallinen Silicaten des MFI Typs mit verschiedenen Silicium/Aluminium Atomverhältnissen bei dem katalytischen Kracken eines Olefineinsatzmaterials verwendet. Die MFI Silicate umfassen Zeolithe des ZSM-5 Typs, insbesondere Zeolith, verkauft im Handel unter der Handelsbezeichnung H-ZSM-5, erhältlich im Handel von der Gesellschaft PQ Corporation of Southpoint, P.O. Box 840, Valley Forge, PA 19482-0840, USA. Die kristallinen Silicate hatten eine Teilchengröße von 35–45 Mesh und wurden nicht durch vorherige Behandlung modifiziert.

[0059] Die kristallinen Silicate wurden in eine Reaktorröhre geladen und auf eine Temperatur von etwa 530°C erhitzt. Danach wurde ein Gramm 1-Hexen in die Reaktorröhre in einer Dauer von 60 Sekunden eingespritzt.

Die Einspritzungsrate hatte eine LHSV von 20 h^{-1} und ein Katalysator zu Öl Gewichtsverhältnis von 3. Das Krackverfahren wurde bei einem Auslaßkohlenwasserstoffdruck von 1 Bar (Atmosphärendruck) durchgeführt. [0060] Tabelle 1 zeigt die Ausbeute in bezug auf Gew.-% von verschiedenen Bestandteilen in dem sich ergebenden Ausfluß und auch die Menge von Koks, hergestellt auf dem Katalysator in der Reaktorröhre.

[0061] Es kann gesehen werden, daß für kristalline Silicate mit einem niedrigen Si/Al Atomverhältnis ein beträchtlicher Grad von Koks auf dem Katalysator gebildet wird. Dieses würde wiederum zu einer geringen Stabilität über Zeit des Katalysators führen, wenn für ein katalytisches Krackverfahren für Olefine verwendet. Zum Unterschied kann gesehen werden, daß für den kristallinen Silicat-katalysator mit einem hohen Silicium/Aluminium Atomverhältnis, und das Beispiel ist etwa 350, kein Koks auf dem Katalysator gebildet wird, was zu hoher Katalysatorstabilität führt.

[0062] Es kann gesehen werden, daß für den Katalysator mit dem hohen Si/Al Atomverhältnis (350) die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis etwa 28,8 in dem Ausfluß ist, was beträchtlich höher als die Propylenausbeute der zwei Läufe unter Verwenden der niedrigen Si/Al Atomverhältnisse ist. Es kann somit gesehen werden, daß die Verwendung eines Katalysators mit einem hohen Silicium/Aluminium Atomverhältnis die Propylenausbeute auf einer Olefinbasis bei dem katalytischen Kracken von Olefinen unter Herstellen anderer Olefine erhöht.

[0063] Es wurde auch befunden, daß ein Anstieg in dem Si/Al Atomverhältnis die Bildung von Propan reduziert.

Vergleichsbeispiele 1 & 2

[0064] In diesen Vergleichsbeispielen wurden kommerziell erhältliche Silicalitkatalysatoren, die nicht einem Dampfbehandlungs- und Entaluminierungsverfahren durch Extraktion ausgesetzt worden waren, bei dem katalytischen Kracken eines Einsatzmaterials, umfassend Buten, verwendet.

[0065] Bei dem katalytischen Krackverfahren hatte das Butenenhaltende Einsatzmaterial die Zusammensetzung, wie in Tabellen 2a und 2b angegeben.

[0066] Das katalytische Krackverfahren wurde bei einer Einlaßtemperatur von 545°C , einem Auslaßkohlenwasserstoffdruck von Atmosphärendruck und bei einer LSHV von 30 h^{-1} durchgeführt.

[0067] Tabellen 2a und 2b zeigen die Aufspaltung der in dem Ausfluß vorhandenen Propylen-, Isobuten- und n-Butenmengen.

[0068] In Vergleichsbeispiel 1 umfaßte der Katalysator ein Silicalit mit einem Silicium/Aluminium Verhältnis von etwa 120 und mit einer Kristallitgröße von 4 bis 6 Mikrometern und einem Oberflächenbereich (BET) von $399 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Silicalit wurde gepreßt, gewaschen, und die 35–45 Mesh Fraktion wurde zurückbehalten. Der Katalysator war nicht irgendeinem Dampfbehandlungs- und Aluminierungs-extraktionsverfahren ausgesetzt worden. In Vergleichsbeispiel 2 umfaßte der Katalysator den gleichen Ausgangssilicalit wie in Vergleichsbeispiel 1, das einem Dampfbehandlungsverfahren in einer Atmosphäre von 72 Vol.-% Strom und 28 Vol.-% Stickstoff bei einer Temperatur von 550°C bei Atmosphärendruck für eine Dauer von 48 Stunden ausgesetzt worden war, aber nicht einem Aluminiumextraktionsverfahren. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2a bzw. 2b gezeigt.

[0069] Es kann gesehen werden, daß für Vergleichsbeispiel 1 und, Vergleichsbeispiel 2 der Katalysator keine Stabilität zeigte. In anderen Worten, der Katalysator reduzierte seine Fähigkeit über die Zeit, das Krackverfahren zu katalysieren. Es wird angenommen, daß dieses wegen der Bildung von Koks auf dem Katalysator ist, welches wiederum aus der Verwendung eines niedrigen Silicium/Aluminium Atomverhältnisses in dem Katalysator herrührt, was zu einer relativ hohen Azidität für den Katalysator führt.

[0070] Für Vergleichsbeispiel 1 gab es auch eine beträchtliche Bildung von Paraffinen, beispielsweise Propan.

Beispiel 3

[0071] In diesem Beispiel wurde ein Einsatzmaterial, umfassend eine 1-Buten Beschickung mit der Zusammensetzung, wie in Tabelle 3 angegeben, durch einen Reaktor bei einer Einlaßtemperatur von etwa 560°C , einem Auslaßkohlenwasserstoffdruck von Atmosphärendruck und einer LHSV von etwa 23 h^{-1} über den gleichen Katalysator, verwendet in Beispiel 1, beschickt. Der Katalysator hatte ein Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 300, wie für einen der Katalysatoren, verwendet in Beispiel 1. Der Katalysator war kommerziell erhältlich, wie für Beispiel 1, und war hergestellt worden durch Kristallisation unter Verwenden einer organischen Matrizie und war nicht irgendeinem anschließenden Dampfbehandlungs- oder Entaluminierungsverfahren ausgesetzt worden. Die Kristallgröße jedes Katalysators und die Pelletgröße waren, wie für Beispiel 1 angegeben. Die Zusammensetzung des Ausflusses wurde nach 40 Stunden bei Betrieb und nach 112 Stunden bei Betrieb untersucht, und die Ergebnisse der Analyse des Ausflusses sind in Tabelle 3 angegeben. Tabelle 3 zeigt, daß der Katalysator mit einem Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 300 große Stabilität im Hinblick auf das katalytische Krackverfahren hat, das selektiv gegenüber Propylen in dem Ausfluß ist. Somit umfaßte nach 40

Stunden bei Betrieb das Propylen 18,32 Gew.-% in dem Ausfluß, wohingegen nach 112 Stunden bei Betrieb das Propylen 18,19 Gew.-% des Ausflusses umfaßte. Nach 162 Stunden bei Betrieb umfaßte das Propylen 17,89 Gew.-% des Ausflusses. Dieses zeigt, daß der Propylengehalt in dem Ausfluß sich nicht berächtlich über ziemlich beträchtliche Zeitdauern bis zu etwa 5 Tagen und mehr als 3 Tagen reduziert. Eine Dauer von 3 Tagen ist typischerweise eine Kreislaufführungs- oder Regenerierungsperiode, verwendet für zwei parallele „Schwing“-Reaktoren des Festbetttyps. Die Ergebnisse von Beispiel 3 nach den Dauern von 112 Stunden und 162 Stunden können entsprechend mit denjenigen von Vergleichsbeispiel 1 nach den Dauern von 97 Stunden und 169 Stunden verglichen werden. Für Vergleichsbeispiel 1 war der Katalysator vernünftig stabil über 97 Stunden mit einer Verringerung in dem Propylengehalt in dem Ausfluß von etwa 1,1%, verglichen mit dem anfänglichen Volumen, aber die Stabilität verringerte sich beträchtlich zwischen 97 Stunden und 169 Stunden, welches nicht der Fall für die entsprechenden Dauern von 112 Stunden und 162 Stunden für Beispiel 3 ist.

Vergleichsbeispiel 3

[0072] In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein kommerziell erhältlicher ZSM-5 Katalysator mit einem Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 25 bei dem katalytischen Cracken eines Einsatzmaterials, umfassend Buten, verwendet. Bei dem katalytischen Crackverfahren hatte das Buten enthaltende Einsatzmaterial die Zusammensetzung, wie in Tabelle 4 angegeben.

[0073] Das katalytische Crackverfahren wurde bei einer Einlaßtemperatur von 560°C, einem Auslaßkohlenwasserstoffdruck von Atmosphärendruck und einer LHSV von 50 h⁻¹ durchgeführt.

[0074] Der Katalysator und die Verfahrensbedingungen, insbesondere die hohe Raumgeschwindigkeit, wurden ausgewählt, um so den entsprechenden Katalysator und Bedingungen, offenbart in EP-A-0109059, auf die hier zuvor Bezug genommen wird, zu simulieren.

[0075] Das katalytische Crackverfahren wurde für eine Dauer von beinahe 40 Stunden durchgeführt, und periodisch wurde die Zusammensetzung des Ausflusses nach aufeinanderfolgenden Zeitdauern bei Betrieb (TOS) bestimmt. Die Zusammensetzung des Ausflusses mit einer entsprechender Angabe des Umwandlungsgrades der Butene nach bestimmten Zeiten bei Betrieb ist in Tabelle 4 angegeben.

[0076] Es kann aus Tabelle 4 gesehen werden, daß, wenn ein ZSM-5 Katalysator mit einem niedrigen Silicium/Aluminium Atomverhältnis von etwa 25 in Verbindung mit hohen Raumgeschwindigkeiten verwendet wird, die EP-A-0109059 angibt, wichtig zum Erzielen hoher Propylenausbeute zu sein, dann, obwohl die Propylenausbeute ausreichend hoch sein kann, etwa 16 Gew.-% in dem Ausfluß zu ergeben, tritt diese nach einer Dauer von etwa 15–20 Stunden bei Betrieb auf, und nach jener Dauer verschlechtert sich die Propylenausbeute schnell. Dieses zeigt niedrige Katalysatorstabilität bei der Verwendung eines niedrigen Silicium/Aluminium Atomverhältnisses in Verbindung mit einer hohen Raumgeschwindigkeit, wie in den Verfahren, offenbart in EP-A-0109059, verwendet.

TABELLE 1
Ausbeute/Gew.-%

	Propan	Propylen	Gas#	Koks
H-ZSM-5[25]	28	5,8	59,3	4,35
H-ZSM-5[40]	19,8	10	60,4	1,44
H-ZSM-5[350]	1,8	28,8	63,8	0

[0077]

#Gas H₂, C₂ bis C₄ Olefine und Paraffine

TABELLE 2a
 Vergleichsbeispiel 1
 Silicalit nicht modifiziert (Si/Al = 120)

T in (°C) 549

LHSV (h⁻¹) 30

TOS (h)			5	97	169
Beschickung			Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß
Umwandlung von n-Butenen (%)			85,20	79,90	55,90
C ₁	P1	0,00	0,41	0,21	0,10
C ₂	P2	0,00	0,51	0,17	0,00
	O2	0,00	8,64	4,97	0,90
C ₃	P3	0,30	3,80	1,61	0,40
	O3	0,10	20,36	19,25	8,48
C ₄	iP4	31,10	31,57	29,92	30,71
	nP4	12,80	13,27	13,03	13,06
	iO4	3,70	5,14	6,70	13,46
	nO4	51,00	7,76	9,96	22,43
C ₅	iP5+nP5+cP5	0,00	0,93	1,19	0,50
	iO5+nO5+cO5	0,20	4,11	6,69	6,98
C ₆	C6+	0,80	3,50	6,30	2,99
Insgesamt			100,00	100,00	100,00
Olefine	O ₂ -O ₅	55,00	46,01	47,57	52,24
Paraffine	P ₁ -P ₅	44,20	50,49	46,13	44,77
Andere & Unbekannt		0,80	3,50	6,30	2,99
Insgesamt			100,00	100,00	100,00

TABELLE 2b
Vergleichsbeispiel 2
Silicalit mit Dampf behandelt

T in (°C) 549
LHSV (h⁻¹) 29,6

TOS (h)			16	72
Beschickung			Ausfluß	Ausfluß
Umwandlung von n-Butenen			73,10	70,10
C ₁	P1	0,00	0,20	0,10
C ₂	P2	0,00	0,10	0,00
	O2	0,00	2,73	1,71
C ₃	P3	0,10	0,40	0,30
	O3	0,30	17,89	14,27
C ₄	iP4	33,40	33,87	33,16
	nP4	9,70	10,11	10,15
	iO4	2,40	10,11	10,75
	nO4	53,20	14,47	15,99
C ₅	iP5+nP5+cP5	0,50	0,51	0,50
	iO5+nO5+cO5	0,10	7,18	8,54
C ₆	C6+	0,30	2,43	4,52
Insgesamt			100,00	100,00
Olefine	O ₂ -O ₅	56,00	52,38	51,26
Paraffine	P ₁ -P ₅	43,70	45,19	44,22
Andere & Unbekannt		0,30	2,43	4,52
Insgesamt			100,00	100,00

TABELLE 3
 Beispiel 3
 Silicalit (Si/Al = 300)

T In (°C) 560

LHSV (h⁻¹) 23

TOS (h)			40	112	162
	Beschickung		Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß
Umwandlung von n-Butenen (%)			82,01	79,94	77,54
C ₁	P1	0,01	0,31	0,25	0,20
C ₂	P2	0,00	0,41	0,33	0,27
	O2	0,00	5,51	4,81	4,14
C ₃	P3	0,22	2,02	1,54	1,23
	O3	0,06	18,32	18,19	17,89
	D3	0,01	0,00	0,00	0,00
C ₄	iP4	29,40	29,26	28,45	28,15
	nP4	15,41	15,76	16,40	16,35
	iO ₄	2,55	6,03	6,80	7,51
	nO ₄	52,15	9,38	10,46	11,72
	D4	0,03	0,09	0,09	0,10
C ₅	iP5	0,07	0,40	0,34	0,31
	nP5	0,00	0,21	0,18	0,15
	cP5	0,00	0,41	0,35	0,30
	iO5	0,09	3,31	3,65	4,01
	nO5	0,00	1,73	1,89	2,06
	cO5	0,00	0,20	0,20	0,20
	D5	0,00	0,14	0,14	0,13
C ₆	iP6	0,00	0,04	0,03	0,02
	nP6	0,00	0,06	0,05	0,05
	cP6	0,00	0,43	0,34	0,27
	iO6	0,00	0,73	0,73	0,72
	nO6	0,01	1,50	1,37	1,24
	cO6	0,00	0,06	0,06	0,06
	D6	0,00	0,00	0,00	0,00
	A6	0,00	0,61	0,59	0,57

DE 698 16 114 T2 2004.07.15

C ₇	iP7	0,00	0,07	0,06	0,05
	nP7	0,00	0,00	0,00	0,00
	cP7	0,00	0,21	0,18	0,14
	iO7	0,00	0,17	0,20	0,19
	nO7	0,00	0,08	0,08	0,07
	cO7	0,00	0,33	0,23	0,19
	D7	0,00	0,00	0,00	0,00
	A7	0,00	1,06	0,94	0,77
C ₈	iP8	0,00	0,09	0,09	0,09
	nP8	0,00	0,00	0,00	0,00
	cP8	0,00	0,03	0,01	0,01
	iO8	0,00	0,00	0,00	0,00
	nO8	0,00	0,00	0,00	0,00
	cO8	0,00	0,00	0,00	0,00
	A8	0,00	1,03	0,95	0,83
Insgesamt		100,00	100,00	100,00	100,00
Paraffine (P)		45,10	49,70	48,60	47,59
Olefine (O)		54,86	47,37	48,68	50,00
Diene (D)		0,04	0,23	0,23	0,24
Aromaten (A)		0,00	2,70	2,49	2,17
Insgesamt		100,00	100,00	100,00	100,00

TABELLE 4
Vergleichsbeispiel 3
ZSM5 (Si/Al = 25)

T in (°C) 560

LHSV (h⁻¹) 50

TOS (h)	0,22	4,35	9,50	14,67	20,80	26,88	32,05	39,98
Beschickung	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß	Ausfluß
Umwandlung								
von								
Butenen	93,59	88,88	82,58	76,71	67,29	55,85	43,02	28,04
C ₁ P1	0,02	3,69	2,02	0,85	0,34	0,17	0,12	0,09
C ₂ P2	0,00	5,48	2,23	0,94	0,52	0,23	0,12	0,07
O2	0,00	4,29	6,26	6,92	5,32	3,36	1,88	1,07
C ₃ P3	0,34	28,07	16,97	9,22	3,64	1,65	0,98	0,62
O3	0,12	6,05	9,36	12,81	15,99	16,04	13,09	10,03
D3	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₄ iP4	32,04	12,31	23,44	26,54	33,90	33,72	33,84	32,22
nP4	12,65	6,25	10,52	13,69	13,58	13,89	13,82	13,99
iO ₄	2,22	1,37	2,39	3,74	4,99	6,17	8,35	10,60
nO ₄	52,16	2,11	3,66	5,74	7,67	11,62	15,65	20,39
D ₄	0,05	0,03	0,06	0,09	0,11	0,10	0,04	0,05
C ₅ iP ₅	0,25	0,87	1,10	1,11	0,59	0,44	0,34	0,34
nP ₅	0,00	0,39	0,56	0,54	0,31	0,18	0,10	0,06
cP ₅	0,00	0,12	0,24	0,39	0,31	0,19	0,10	0,05
iO ₅	0,12	0,62	1,17	2,08	2,89	4,19	4,87	4,81
nO ₅	0,01	0,32	0,61	1,09	1,50	2,17	2,53	2,51
cO ₅	0,00	0,05	0,07	0,11	0,13	0,15	0,12	0,09
D5	0,00	0,04	0,05	0,07	0,08	0,10	0,11	0,13
C6 iP ₆	0,00	0,09	0,15	0,14	0,06	0,02	0,01	0,00
nP ₆	0,00	0,04	0,07	0,09	0,04	0,06	0,04	0,02
cP6	0,00	0,11	0,24	0,46	0,35	0,15	0,06	0,03
iO ₆	0,00	0,13	0,26	0,53	0,78	0,87	0,62	0,42
nO ₆	0,01	5,05	3,93	3,06	1,98	1,44	1,12	0,93
cO ₆	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,05
D ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A ₆	0,00	4,37	2,31	1,28	0,59	0,46	0,41	0,35	0,20
C ₇ iP7	0,00	0,03	0,06	0,08	0,08	0,07	0,06	0,04	0,02
nP7	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
cP7	0,00	0,03	0,09	0,19	0,18	0,11	0,06	0,03	0,01
iO7	0,00	0,01	0,05	0,14	0,22	0,30	0,30	0,26	0,14
nO7	0,00	0,01	0,02	0,06	0,08	0,11	0,11	0,10	0,06
cO7	0,00	0,03	0,10	0,21	0,30	0,33	0,25	0,17	0,09
D7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A7	0,00	11,10	6,83	4,15	1,72	0,79	0,38	0,21	0,06
C ₈ iP8	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,07	0,07	0,08	0,04
nP8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cP8	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
iO8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nO8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cO8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A8	0,00	6,88	5,12	3,58	1,63	0,77	0,38	0,21	0,07
Insgesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Paraffine	45,29	57,53	57,72	54,31	53,99	50,97	49,72	47,65	48,25
Olefine	54,64	20,05	27,90	36,52	41,88	46,81	48,95	51,41	51,23
Diene	0,07	0,07	0,11	0,16	0,19	0,20	0,15	0,17	0,19
Aromaten	0,00	22,35	14,26	9,01	3,94	2,02	1,17	0,76	0,33
insgesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[0078]

Paraffine P
 Olefine O
 Diene D
 Aromaten A

Patentansprüche

1. Verfahren für das katalytische Cracken eines Olefinreichen Einsatzmaterials, das selektiv gegenüber leichten Olefinen in dem Ausfluß ist, wobei das Verfahren umfaßt in Kontakt bringen eines Kohlenwasserstoff-einsatzmaterials, enthaltend ein oder mehrere Olefine, mit einem kristallinen Silicatkatalysator vom MFI Typ mit einem Silicium/Aluminium Atomverhältnis von 300 bis 1000 bei einer Einlaßtemperatur von 500 bis 600°C, bei einem Olefinpartialdruck von 0,1 bis 2 Bar, und das Einsatzmaterial wird über den Katalysator bei einer LHSV von 10 bis 30h⁻¹ geleitet, unter Herstellen eines Ausflusses mit einem Olefingehalt von niedrigerem Molekulargewicht als derjenige des Einsatzmaterials.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator durch Kristallisation unter Verwenden einer organischen Matrice hergestellt worden ist und nicht irgendeinem anschließenden Dampfbehandlungs- oder Entaluminierungsverfahren ausgesetzt worden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Katalysator einen ZSM-5 Typ Katalysator umfaßt.
4. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Einsatzmaterial C₄-C₁₀ Kohlenwasserstoffe umfaßt.
5. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Verfahren selektiv gegenüber Propylen in dem Ausfluß ist, wodurch der Ausfluß reich an Propylen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Propylen mindestens 93% der C₃ Verbindungen, vorhanden in dem Ausfluß, umfaßt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, wobei das katalytische Kracken eine Propylenausbeute auf einer Olefinbasis von 30 bis 50%, basierend auf dem Olefingehalt des Einsatzmaterials, hat.
8. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das katalytische Krackverfahren die Olefine in dem Einsatzmaterial unter Bilden leichter Olefine krackt, wodurch der Olefingehalt, bezogen auf Gewicht, des Einsatzmaterials und des Ausflusses innerhalb von ±15% voneinander sind.
9. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Einlaßtemperatur von 540 bis 580°C ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIGUR 1

