

Verfahren zur Verarbeitung eines
Silizium-haltigen Kohlenwasserstoffstroms

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Verarbeitung eines Silizium (Si)-haltigen Kohlenwasserstoffstroms.

In Raffinerieprozessen kommen Stoffströme unterschiedlichen Ursprungs zum Einsatz, welche mit unterschiedlichen Verunreinigungen belastet sein können. Eine wichtige Rolle nehmen dabei Silizium (Si) und Phosphor (P) ein. So können Stoffströme beispielsweise durch Silikonöle, die als Schmier- und Dichtungsmitteln in Raffinerieanlagen verwendet werden, kontaminiert sein. Silikonöle werden teilweise auch als Prozesszusätze oder Antischaummittel eingesetzt, zum Beispiel in Kokern oder Thermal Gasoil Units (TGU). P-Verbindungen werden ebenfalls häufig als Additive eingesetzt, etwa als Korrosionsschutzmittel, was sich in P-haltigen Verunreinigungen äußern kann.

Besonders bedeutsam sind derartige Verunreinigungen im Zusammenhang mit synthetischen Rohölen. Synthetisches Rohöl, teilweise auch als Syncrude bezeichnet, kann aus unterschiedlichen Prozessen gewonnen werden. Beispielsweise kann es sich bei synthetischem Rohöl um Schieferöl handeln, welches durch Pyrolyse aus Ölschiefer gewonnen wird. Eine weitere Quelle sind aus Ölsand gewonnene Kohlenwasserstoffe, insbesondere Bitumen, aus welchen durch Upgrading synthetisches Rohöl erhalten werden kann. Darüber hinaus kann synthetisches Rohöl auch aus Kunststoffmaterial, beispielsweise Kunststoffabfall, durch Cracken hergestellt werden. Eine weitere Quelle von synthetischen Rohölen sind Biomasse, Holz und andere biologische Rohstoffe, welche bereits aus natürlichem Ursprung organische P-Verbindungen enthalten können (etwa Phospholipide und Nukleinsäuren) und welchen häufig noch Si- und P-Verbindungen in Form von Imprägnierungen und Oberflächenbehandlungen (etwa Flammschutzmittel, Oberflächenverbesserung durch Silikone, Silikonkleber, etc.) zugesetzt sind. Synthetische Rohöle enthalten typischerweise unterschiedliche Verunreinigungen, welche nachteilige Auswirkungen auf Raffinerieprozesse und Raffinerieanlagen haben können bzw. das Rohöl auch gänzlich ungeeignet für gewisse Raffinierungsprozesse machen können. Art und Gehalt der Verunreinigungen können dabei je

nach Quelle und Verfahren zur Gewinnung des synthetischen Rohöls stark variieren. Si und P nehmen jedoch eine wichtige Rolle ein.

Si und P können im Zusammenhang mit unterschiedlichen Prozessen in Raffinerieanlagen für Probleme sorgen. So können Si- und P- Verbindungen beispielsweise schädlich für Katalysatoren in Hydrieranlagen sein und etwa zur Verglasung führen. Typischerweise müssen Si und P daher vor einem solchen Prozess entfernt werden. Eine Abtrennung erfolgt üblicherweise durch aufwendige Guard-Betten. Guard-Betten verursachen jedoch laufende Kosten, müssen regelmäßig getauscht werden, was wiederum ein Abschalten der Anlage erfordert. Beim Einsatz großer Mengen von Kohlenwasserstoffströmen werden Guard-Betten bereits bei geringen Si- oder P-Gehalten rasch überlastet und müssen häufig getauscht werden.

Es besteht daher ein Bedarf an neuen und besseren Verfahren, um Si- und/oder P-haltige Kohlenwasserstoffströme zu verwerten. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verarbeitung eines Silizium (Si)-haltigen Kohlenwasserstoffstroms, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des Kohlenwasserstoffstroms;
- Abtrennen einer Si-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom, wobei die Si-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 120 °C und einen Si-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist;
- Verarbeiten der Si-reichen Fraktion in einer Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Einheit.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Kohlenwasserstoffstrom ein Silizium (Si)- und Phosphor (P)-haltiger Kohlenwasserstoffstrom, wobei vom Kohlenwasserstoffstrom zusätzlich zur Si-reichen Fraktion eine P-reiche Fraktion abgetrennt wird, wobei die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist, und wobei die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion in der FCC-Einheit verarbeitet werden.

Bisher wurde im Stand der Technik grundsätzlich davon

ausgegangen, dass Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffströmen vor Raffinerieprozessen wie FCC entfernt werden müssen. So beschreibt etwa die WO 2021/201932 A1 ein Verfahren zur Pyrolyse von Kunststoffabfall, wobei die gesamte flüssige Fraktion aus der Pyrolyse einer FCC-Einheit zugeführt wird. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Verunreinigungen – neben zahlreichen weiteren auch P-Verbindungen und Silica – im Kunststoffabfall auf möglichst unter 5 ppm entfernt werden müssen (WO 2021/201932 A1, [0036]). Wenn dies nicht erreicht wird, muss ein separates Guard-Bett zur Entfernung der Verunreinigungen vorgesehen werden (WO 2021/201932 A1, [0037]). Zudem kann vor der FCC-Einheit eine Pretreater-Einheit vorgesehen werden, um Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Silica, Diene und Metalle zu entfernen (WO 2021/201932 A1, [0014]).

Im Zuge der vorliegenden Erfindung hat sich nun überraschenderweise herausgestellt, dass es im Fall von Si- und P-Verbindungen nicht erforderlich ist, diese vor einem FCC-Prozess zu entfernen. Mehr noch – überraschenderweise kann eine FCC-Einheit sogar gezielt zur Entfernung solcher Verbindungen eingesetzt werden. Dies ist eindrücklich durch die hierin enthaltenen Beispiele gezeigt, worin mit Silikonöl oder organischen P-Verbindungen überdosierte Kohlenwasserstoffströme selbst bei Konzentrationen von 1 Gew.-% (d.h. 10000 ppm) noch ohne Probleme in einer FCC-Einheit behandelt werden konnten. Si und P wurden auch bei diesen hohen Konzentrationen effizient entfernt.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, erklären die Erfinder dies damit, dass während des FCC-Prozesses allfällige organische Komponenten von Si- und P-Verbindungen gespalten werden, wobei formal SiO_2 oder PO_4^{3-} Gruppen entstehen. Im Gegensatz zu Hydrieranlagen, bei welchen die oberste Katalysatorschicht verglasen kann, schaden die SiO_2 oder PO_4^{3-} Gruppen dem FCC-Prozess nicht. Stattdessen können sie sogar das Grundgerüst von FCC-Katalysatoren erweitern. In FCC-Prozessen werden regelmäßig Zeolithe, welche aus einem Silikat-Gerüst bestehen, und welche im aktiven Zentrum mit Phosphat-Gruppen modifiziert sein können, als Katalysatoren eingesetzt. Nach Meinung der Erfinder können sich die im Prozess entstehenden SiO_2 oder PO_4^{3-} Gruppen an bestehende Katalysatoren anlagern und in der Folge selbst als Katalysatoren wirken bzw. die Katalysatoraktivität zumindest nicht negativ

beeinflussen. Besonders günstig ist dieser Effekt, wenn bereits ein Zeolith als Ausgangskatalysator eingesetzt wird; allerdings ist auch der Einsatz von anderen Katalysatoren möglich.

Im Zusammenhang mit der Erfindung wird unter „Si-haltig“ vorzugsweise ein Si-Gehalt von mindestens 0,1 ppm, vorzugsweise mindestens 1 ppm, insbesondere mindestens 10 ppm verstanden. Vorzugsweise enthält der Kohlenwasserstoffstrom organische Si-Verbindungen, bevorzugt Silikonöle oder Siloxane, mehr bevorzugt Dimethylsiloxane, insbesondere cyclische Dimethylsiloxane, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan und Dodecamethylcyclohexasiloxan. Vorzugsweise beträgt die Konzentration von organischen Si-Verbindungen, insbesondere der genannten bevorzugten organischen Si-Verbindungen, im Kohlenwasserstoffstrom mindestens 0,1 ppm, vorzugsweise mindestens 1 ppm, insbesondere mindestens 10 ppm.

Vorzugsweise weist die Si-reiche Fraktion einen Si-Gehalt von mindestens 20 ppm, bevorzugt mindestens 30 ppm, mehr bevorzugt mindestens 40 ppm, mehr bevorzugt mindestens 50 ppm, mehr bevorzugt mindestens 60 ppm, mehr bevorzugt mindestens 70 ppm, mehr bevorzugt mindestens 80 ppm, mehr bevorzugt mindestens 90 ppm, mehr bevorzugt mindestens 100 ppm, auf. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Si-Gehalt zwischen 10 und 10000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 15 und 2000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 20 und 800 ppm, mehr bevorzugt zwischen 30 und 700 ppm, mehr bevorzugt zwischen 40 und 600 ppm, mehr bevorzugt zwischen 50 und 550 ppm, mehr bevorzugt zwischen 60 und 500 ppm, mehr bevorzugt zwischen 70 und 450 ppm, mehr bevorzugt zwischen 80 und 400 ppm, mehr bevorzugt zwischen 90 und 350 ppm, mehr bevorzugt zwischen 100 und 300 ppm, beträgt.

Vorzugsweise wird durch das Verarbeiten der Si-reichen Fraktion in der FCC-Einheit ein Si-armes FCC-Produkt erhalten. Unter „Si-arm“ wird hierin vorzugsweise ein geringerer Si-Gehalt als „Si-reich“ verstanden, d.h. das Si-arme FCC-Produkt hat einen geringeren Si-Gehalt als die Si-reiche Fraktion. Vorzugsweise weist das Si-arme FCC-Produkt einen Si-Gehalt von weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 5 ppm, mehr bevorzugt weniger als 1 ppm, mehr bevorzugt weniger als 0,5 ppm auf.

Im Rahmen der Erfindung hat sich gezeigt, dass Si-Verbindungen typischerweise insbesondere in Kohlenwasserstofffraktionen mit Siedebereichen ab 120 °C vorliegen können. Handelt es sich beim Kohlenwasserstoffstrom beispielsweise um einen synthetischen Rohölstrom, welcher aus einem Ausgangsmaterial enthaltend Si-Polymere hergestellt wurde – etwa ein aus der Depolymerisation von Kunststoffmaterial gewonnener Kohlenwasserstoffstrom – kann der Kohlenwasserstoffstrom große Mengen an cyclischen Dimethylsiloxanen enthalten, welche aus den Si-Polymeren im Zuge der Pyrolyse entstehen. Bei diesen kann es sich insbesondere um folgende Verbindungen handeln:

- Hexamethylcyclotrisiloxan (Siedepunkt: 134-135 °C);
- Octamethylcyclotetrasiloxan (Siedepunkt: 171-175 °C);
- Decamethylcyclopentasiloxan (Siedepunkt: 210 °C);
- Dodecamethylcyclohexasiloxan (Siedepunkt: 245 °C).

Silikonöle, welche als Antischaummittel oder als Schmier- und Dichtungsmittel eingesetzt werden, weisen häufig ebenfalls Siedepunkte > 200 °C auf.

Wenn die Si-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 120 °C aufweist, kann daher ein großer Teil der Si-Verbindungen vom Kohlenwasserstoffstrom abgetrennt werden, ohne jedoch wertvolle leichtere Fraktionen mit Siedebereichen unter 120 °C mitzunehmen. Diese leichteren Fraktionen können daher vorteilhafterweise anderweitig verwertet werden. Es ist bevorzugt, wenn die Si-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 125 °C, bevorzugt mindestens 130 °C, mehr bevorzugt mindestens 135 °C, mehr bevorzugt mindestens 140 °C, mehr bevorzugt mindestens 145 °C, mehr bevorzugt mindestens 150 °C, mehr bevorzugt mindestens 155 °C, mehr bevorzugt mindestens 160 °C, mehr bevorzugt mindestens 170 °C, aufweist. So können die Si-Verbindung noch gezielter abgetrennt werden und noch größere Siedebereiche anderweitig verwertet werden.

Um sicherzustellen, dass die wichtigsten Si-Verbindungen mit der Si-reichen Fraktion abgetrennt werden, ist es andererseits auch vorteilhaft, wenn das untere Ende des Siedebereichs der Si-reichen Fraktion nicht zu hoch liegt. Vorzugsweise liegt das

untere Ende des Siedebereichs daher zwischen 120 °C und 230 °C, bevorzugt zwischen 130 °C und 220 °C, mehr bevorzugt zwischen 140 °C und 210 °C, mehr bevorzugt zwischen 145 °C und 205 °C, mehr bevorzugt zwischen 150 °C und 200 °C, mehr bevorzugt zwischen 155 °C und 195 °C, mehr bevorzugt zwischen 160 °C und 190 °C, mehr bevorzugt zwischen 165 °C und 185 °C, mehr bevorzugt zwischen 170 °C und 180 °C.

In Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zudem bevorzugt, wenn die Si-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem oberen Ende von höchstens 500 °C, bevorzugt höchstens 450 °C, mehr bevorzugt höchstens 400 °C, mehr bevorzugt höchstens 350 °C, mehr bevorzugt höchstens 300 °C, mehr bevorzugt höchstens 280 °C, mehr bevorzugt höchstens 270 °C, mehr bevorzugt höchstens 260 °C, mehr bevorzugt höchstens 255 °C, mehr bevorzugt höchstens 250 °C, mehr bevorzugt höchstens 245 °C, mehr bevorzugt höchstens 240 °C, mehr bevorzugt höchstens 235 °C, mehr bevorzugt höchstens 230 °C, mehr bevorzugt höchstens 225 °C aufweist. Vorzugsweise liegt das obere Ende des Siedebereichs zwischen 205 °C und 500 °C, mehr bevorzugt zwischen 210 °C und 400 °C, mehr bevorzugt zwischen 215 °C und 300 °C, mehr bevorzugt zwischen 220 °C und 280 °C, mehr bevorzugt zwischen 225 °C und 260 °C, mehr bevorzugt zwischen 230 °C und 250 °C, mehr bevorzugt zwischen 235 °C und 245 °C. Durch das Vorsehen eines Siedebereichs mit einem unteren und einem oberen Ende wie angegeben, können jene Fraktionen mit den wichtigsten Si-Verbindungen gezielt aus dem Kohlenwasserstoffstrom herausgeschnitten werden. Dies gilt insbesondere für die oben genannten cyclischen Dimethylsiloxane. Besonders vorteilhaft ist das Vorsehen der angegebenen Siedebereiche daher, wenn es sich beim Kohlenwasserstoffstrom um einen synthetischen Rohölstrom handelt, insbesondere um einen aus der Depolymerisation von Kunststoffmaterial gewonnen Kohlenwasserstoffstrom.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vom Kohlenwasserstoffstrom zusätzlich zur Si-reichen Fraktion eine leichte Fraktion abgetrennt. Vorzugsweise handelt es sich bei der leichten Fraktion um eine Naphtha Fraktion. Vorzugsweise weist die leichte Fraktion einen Siedebereich mit einem oberen Ende von höchstens 200 °C auf, bevorzugt höchstens 190 °C, mehr bevorzugt höchstens 180 °C, mehr bevorzugt

höchstens 170 °C, mehr bevorzugt höchstens 160 °C. Die Wahl eines solchen Siedebereichs für die leichte Fraktion hat den Vorteil, dass bedeutsame Si-Verbindungen in der Regel nicht darin enthalten sind, und die leichte Fraktion so ohne zusätzlich Abtrennung von Si-Verbindungen weiterverwendet werden kann, etwa als wertvolle Naphtha Fraktion, z.B. in einer Naphtha-Hydrotreating Anlage.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die leichte Fraktion einen Si-Gehalt von weniger als 20 ppm, bevorzugt weniger als 10 ppm, mehr bevorzugt weniger als 5 ppm, mehr bevorzugt weniger als 1 ppm, auf. Ebenso ist es bevorzugt, wenn die leichte Fraktion einen P-Gehalt von weniger als 20 ppm, bevorzugt weniger als 10 ppm, mehr bevorzugt weniger als 5 ppm, mehr bevorzugt weniger als 1 ppm, aufweist.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Si-reichen Fraktion vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit mit mindestens einer wässrigen Waschlösung gewaschen wird. Vorzugsweise wird also die gewaschene Si-reiche Fraktion in der FCC-Einheit verarbeitet. Durch eine solche Wäsche können unerwünschte Verbindungen entfernt werden, welche in der Si-reichen vorhanden sein können und welche negative Auswirkungen auf die FCC-Einheit haben können. So sind in Kohlenwasserstoffströmen häufig basische Verbindungen, z.B. Amine, enthalten, welche den typischerweise sauren FCC-Katalysator teilweise deaktivieren können. Dies ist insbesondere der Fall, wenn es sich beim Kohlenwasserstoffstrom um einen synthetischen Rohölstrom handelt. Beispielweise können Amine aus in Kunststoffmaterial enthaltenem Polyamid oder aus Biomasse in die Si-reiche Fraktion gelangen. Mit einer wässrigen Wäsche können solche basischen Verbindungen, insbesondere Amine, vor der FCC-Einheit entfernt werden. Das Waschen mit der mindestens wässrigen Waschlösung kann dabei vor oder nach dem Abtrennen der Si-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom erfolgen, d.h. die Si-reiche Fraktion kann die Wäsche auch als Teil des Kohlenwasserstoffstroms durchlaufen. Zwischen dem Waschen der Si-reichen Fraktion und dem Verarbeiten in der FCC-Einheit können zudem noch weitere Schritte erfolgen, z.B. können auch noch weitere Fraktionen von der gewaschenen Si-reichen Fraktion abgetrennt werden.

Besonders bevorzugt ist es in diesem Zusammenhang, wenn der

pH-Wert der mindestens einen wässrigen Waschlösung weniger als 8 beträgt, vorzugsweise weniger als 7, bevorzugt weniger als 6, mehr bevorzugt weniger als 5, mehr bevorzugt weniger als 4, noch mehr bevorzugt weniger als 3, noch mehr bevorzugt weniger als 2, am meisten bevorzugt weniger als 1. Die ermöglicht eine besonders effiziente Entfernung von basischen Verbindungen. Besonders bevorzugt ist es, wenn der pH-Wert der wässrigen Waschlösung im Bereich von 0 bis 8, bevorzugt 0,5 bis 7, mehr bevorzugt 1 bis 6, mehr bevorzugt von 1 bis 5, mehr bevorzugt von 2 bis 4, am meisten bevorzugt von 2,5 bis 3,5 liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die mindestens eine wässrige Waschlösung Schwefelsäure. Vorzugsweise beträgt die Konzentration von Schwefelsäure zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-%.

Vorzugsweise erfolgt das Waschen mit der mindestens einen wässrigen Waschlösung bei einer Temperatur von mindestens 20 °C, bevorzugt mindestens 30 °C, mehr bevorzugt mindestens 40 °C, mehr bevorzugt mindestens 50 °C, mehr bevorzugt mindestens 60 °C, mehr bevorzugt mindestens 70 °C. Das Vorsehen einer so hohen Temperatur ermöglicht eine besonders gründliche Entfernung der unerwünschten basischen Verbindungen. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Waschen bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 120 °C, bevorzugt von 30 °C bis 110 °C, mehr bevorzugt von 40 °C bis 100 °C, noch mehr bevorzugt von 50 °C bis 90 °C, noch mehr bevorzugt von 60 °C bis 80 °C erfolgt.

Typischerweise umfasst das Waschen der Si-reichen Fraktion mit einer wässrigen Waschlösung das Vermischen der Si-reichen Fraktion mit der wässrigen Waschlösung, gefolgt vom Abscheiden der gewaschenen Si-reichen Fraktion. Vorzugsweise wird das Waschen in einem mechanischen Mischer, in einem statischen Mischer und/oder in einem Mixer-Settler durchgeführt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Waschen in einem Mixer-Settler durchgeführt wird. Typischerweise umfassen Mixer-Settler eine kontinuierlich betriebene Mischzone und eine kontinuierlich betriebene Absetzzone und erlauben daher die Durchführung des Mischens mit der wässrigen Waschlösung, sowie des anschließenden Absetzvorgangs zur Trennung der Phasen und Abscheidung der gereinigten Si-reichen Fraktion in einem kontinuierlichen Prozess.

Besonders gut geeignete Waschverfahren für die Si-reiche Fraktion sind aus der WO 2023/041680 A1 bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Kohlenwasserstoffstrom ein Silizium (Si)- und Phosphor (P)-haltiger Kohlenwasserstoffstrom, wobei vom Kohlenwasserstoffstrom zusätzlich zur Si-reichen Fraktion eine P-reiche Fraktion abgetrennt wird, wobei die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist, und wobei die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion in der FCC-Einheit verarbeitet werden. Vorzugsweise wird aus dem Verarbeiten der Si-reichen Fraktion und der P-reichen Fraktion ein Si- und P-armes FCC-Produkt erhalten.

Offenbart ist zudem ein Verfahren zur Verarbeitung eines Phosphor (P)-haltigen Kohlenwasserstoffstroms, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte: Bereitstellen des Kohlenwasserstoffstroms; Abtrennen einer P-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom, wobei die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist; und Verarbeiten der P-reichen Fraktion in einer Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Einheit. Dieses Verfahren kann auch unabhängig vom oben beschriebenen Verfahren zur Verarbeitung eines Si-haltigen Kohlenwasserstoffstroms eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung eines Phosphor (P) und Silizium (Si)-haltigen Kohlenwasserstoffstroms, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des Kohlenwasserstoffstroms;
- Abtrennen einer P-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom, wobei die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist;
- Abtrennen einer Si-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom, wobei die Si-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 120 °C und einen Si-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist;
- Verarbeiten der P-reichen Fraktion und der Si-reichen Fraktion

in einer Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Einheit.

Vorzugsweise wird aus dem Verarbeiten der P-reichen Fraktion und der Si-reichen Fraktion ein P-armes und Si-armes FCC-Produkt erhalten.

Im Zusammenhang mit der Erfindung wird unter „P-haltig“ vorzugsweise ein P-Gehalt von mindestens 0,1 ppm, vorzugsweise mindestens 1 ppm, insbesondere mindestens 10 ppm verstanden.

Vorzugsweise enthält der Kohlenwasserstoffstrom organische P-Verbindungen, bevorzugt Triarylphosphite und/oder Triarylphosphate. Triarylphosphite werden beispielsweise als Zusätze in Kunststoffen eingesetzt, z.B. als Flammschutzmittel. Bei der Pyrolyse von Kunststoffmaterial können Triarylphosphite teilweise in stabile Triarylphosphate umgewandelt werden. Daher können etwa aus der Depolymerisation von Kunststoff gewonnene synthetische Rohöle signifikante Mengen an Triarylphosphiten und/oder Triarylphosphaten enthalten. Es ist daher auch bevorzugt, wenn der Kohlenwasserstoffstrom aus der Depolymerisation von Kunststoffmaterial enthaltend Triarylphosphite erzeugt wird. Vorzugsweise handelt es sich bei den Triarylphosphiten um Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Trisphenylphosphit und/oder Tristolylphosphit. Es ist besonders bevorzugt, wenn das Triarylphosphit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (CAS Registry Nummer 31570-04-4) ist. Vorzugsweise beträgt die Konzentration von organischen P-Verbindungen, insbesondere der genannten bevorzugten organischen P-Verbindungen, im Kohlenwasserstoffstrom mindestens 0,1 ppm, vorzugsweise mindestens 1 ppm, insbesondere mindestens 10 ppm.

Vorzugsweise weist die P-reiche Fraktion einen P-Gehalt von mindestens 20 ppm, bevorzugt mindestens 30 ppm, mehr bevorzugt mindestens 40 ppm, mehr bevorzugt mindestens 50 ppm, mehr bevorzugt mindestens 60 ppm, mehr bevorzugt mindestens 70 ppm, mehr bevorzugt mindestens 80 ppm, mehr bevorzugt mindestens 90 ppm, mehr bevorzugt mindestens 100 ppm, auf. Besonders bevorzugt ist es, wenn der P-Gehalt zwischen 10 und 10000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 15 und 2000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 20 und 800 ppm, mehr bevorzugt zwischen 30 und 700 ppm, mehr bevorzugt zwischen 40 und 600 ppm, mehr bevorzugt zwischen 50 und 550 ppm, mehr bevorzugt zwischen 60 und 500 ppm, mehr bevorzugt zwischen

70 und 450 ppm, mehr bevorzugt zwischen 80 und 400 ppm, mehr bevorzugt zwischen 90 und 350 ppm, mehr bevorzugt zwischen 100 und 300 ppm, beträgt.

Vorzugsweise wird durch das Verarbeiten der P-reichen Fraktion in der FCC-Einheit ein P-armes FCC-Produkt erhalten.

Unter „P-arm“ wird hierin vorzugsweise ein geringerer P-Gehalt als „P-reich“ verstanden, d.h. das P-arme FCC-Produkt hat einen geringeren P-Gehalt als die P-reiche Fraktion. Vorzugsweise weist das P-arme FCC-Produkt einen P-Gehalt von weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 5 ppm, mehr bevorzugt weniger als 1 ppm, mehr bevorzugt weniger als 0,5 ppm auf.

Im Rahmen der Erfindung hat sich gezeigt, dass P-Verbindungen typischerweise insbesondere in Kohlenwasserstofffraktionen mit Siedebereichen ab 350 °C vorliegen können. Dies gilt insbesondere auch für die oben genannten Triarylphosphite und Triarylphosphate. Wenn die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C aufweist, kann daher ein großer Teil der P-Verbindungen vom Kohlenwasserstoffstrom abgetrennt werden, ohne jedoch wertvolle leichtere Fraktionen mit Siedebereichen unter 350 °C mitzunehmen. Diese leichteren Fraktionen können daher vorteilhafterweise anderweitig verwertet werden. Es ist daher bevorzugt, wenn die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 350 °C, bevorzugt mindestens 360 °C, mehr bevorzugt mindestens 370 °C, mehr bevorzugt mindestens 380 °C, mehr bevorzugt mindestens 385 °C, mehr bevorzugt mindestens 390 °C, mehr bevorzugt mindestens 395 °C, mehr bevorzugt mindestens 400 °C, aufweist.

Um sicherzustellen, dass die wichtigsten P-Verbindungen mit der P-reichen Fraktion abgetrennt werden, ist es andererseits auch vorteilhaft, wenn das untere Ende des Siedebereichs der P-reichen Fraktion nicht zu hoch liegt. Vorzugsweise liegt das untere Ende des Siedebereichs daher zwischen 350 °C und 500 °C, bevorzugt zwischen 360 °C und 480 °C, mehr bevorzugt zwischen 370 °C und 470 °C, mehr bevorzugt zwischen 380 °C und 460 °C, mehr bevorzugt zwischen 385 °C und 450 °C, mehr bevorzugt zwischen 390 °C und 440 °C, mehr bevorzugt zwischen 395 °C und 430 °C, mehr bevorzugt zwischen 400 °C und 420 °C.

In Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es

zudem bevorzugt, wenn die P-reiche Fraktion einen Siedebereich mit einem oberen Ende von höchstens 1000 °C, bevorzugt höchstens 900 °C, mehr bevorzugt höchstens 800 °C, mehr bevorzugt höchstens 700 °C, mehr bevorzugt höchstens 600 °C, mehr bevorzugt höchstens 500 °C, aufweist. Vorzugsweise liegt das obere Ende des Siedebereichs zwischen 450 °C und 1000 °C, mehr bevorzugt zwischen 500 °C und 900 °C, mehr bevorzugt zwischen 600 °C und 800 °C. Durch das Vorsehen eines Siedebereichs mit einem unteren und einem oberen Ende wie angegeben, können jene Fraktionen mit den wichtigsten P-Verbindungen gezielt aus dem Kohlenwasserstoffstrom herausgeschnitten werden.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die P-reichen Fraktion vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit einer Feststoffabreicherung unterzogen wird. Vorzugsweise wird also die feststoffabgereicherte P-reiche Fraktion in der FCC-Einheit verarbeitet. Es hat sich gezeigt, dass die P-reiche Fraktion häufig Feststoffe enthalten kann, beispielsweise anorganische Salze. Derartige Feststoffe können negative Auswirkungen auf die FCC-Einheit haben und dem FCC Katalysator schaden. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich bei dem Kohlenwasserstoffstrom um einen synthetischen Rohölstrom handelt, beispielsweise um einen aus der Depolymerisation von Kunststoffmaterial gewonnenen synthetischen Rohölstrom. Kunststoffmaterial kann häufig Filler und ähnliche Zusätze enthalten, was in höheren Feststoffgehalten im synthetischen Rohölstrom und in der Folge in der P-reichen Fraktion resultieren kann.

Unter einer Feststoffabreicherung wird hierin vorzugsweise eine Verringerung des Feststoffgehalts verstanden. Vorzugsweise beträgt der Feststoffgehalt der in der FCC-Einheit verarbeiteten P-reichen Fraktion weniger als 3 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Der Feststoffgehalt wird vorzugsweise bestimmt gemäß der Norm ASTM D5631-21.

Die Feststoffabreicherung kann vor oder nach dem Abtrennen der P-reichen Fraktion vom Kohlenwasserstoffstrom erfolgen, d.h. die P-reiche Fraktion kann die Feststoffabreicherung auch als Teil des Kohlenwasserstoffstroms durchlaufen sein. Zwischen der

Feststoffabreicherung und dem Verarbeiten der P-reichen Fraktion in der FCC-Einheit können zudem noch weitere Schritte erfolgen, z.B. können auch noch weitere Fraktionen von der feststoffabgereicherten P-reichen Fraktion abgetrennt werden.

Um negative Auswirkungen auf den FCC-Prozess und den FCC-Katalysator zu minimieren, ist es bevorzugt, wenn die in der FCC-Einheit verarbeitete P-reiche Fraktion einen Aschegehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 0,02 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% aufweist. Der Aschegehalt kann vorzugsweise bestimmt werden gemäß der Norm ISO 6245:2002.

Um negative Auswirkungen auf den FCC-Prozess und den FCC-Katalysator zu minimieren, ist es außerdem bevorzugt, wenn die in der FCC-Einheit verarbeitete P-reiche Fraktion eine geringe Koksbildung aufweist. Vorzugsweise weist die P-reiche Fraktion einen CCR (Conradson Carbon Residue) von weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% auf. Der CCR kann vorzugsweise bestimmt werden gemäß der Norm ASTM D189-06(2019).

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Feststoffabreicherung folgende Schritte: Zugeben eines Lösungsmittels zur P-reichen Fraktion, um ein Gemisch zu bilden; Abtrennen von Feststoffen aus dem Gemisch. Die Zugabe eines Lösungsmittels zur P-reichen Fraktion hat den Vorteil, dass in der P-reichen Fraktion vorliegende Wachse zumindest teilweise im Lösungsmittel gelöst werden können und somit besonders gut von den unerwünschten Feststoffen getrennt werden können.

Das Lösungsmittel kann der P-reichen Fraktion mittels einer Einbringungs Vorrichtung zugegeben werden. Die Einbringungs Vorrichtung kann eine Dosier Vorrichtung, etwa eine Dosierpumpe, aufweisen. Zur Zugabe des Lösungsmittels kann die P-reiche Fraktion einem Behälter zugeführt werden, mit welchem die Einbringungs Vorrichtung verbunden sein kann. Der Behälter kann beheizbar sein, sodass das Lösen von in der P-reichen Fraktion enthaltenem Wachs im Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur erfolgen kann.

Vorzugsweise weist das Gemisch eine Temperatur von mindestens 80 °C auf, mehr bevorzugt zumindest 100 °C, noch mehr

bevorzugt zumindest 120 °C, noch mehr bevorzugt 140 °C, noch mehr bevorzugt zumindest 160 °C. Wenn das Gemisch eine so hohe Temperatur aufweist, können in der P-reichen Fraktion vorliegende Wachse noch besser gelöst werden und Feststoffe können noch effizienter entfernt werden. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn das Gemisch eine Temperatur im Bereich von 80 bis 240 °C aufweist, mehr bevorzugt von 100 bis 160 °C, noch mehr bevorzugt 100 bis 140 °C.

Das Gemisch kann vorzugsweise einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar ausgesetzt werden, insbesondere im Bereich von 5 bis 16 bar. Dadurch kann die Verfahrensführung weiter verbessert und ein schnelles Lösen von Wachs im Lösungsmittel erreicht werden.

Das Lösungsmittel kann vorzugsweise eine Siedetemperatur (bzw. einen Siedebereich) im Bereich von 20 bis 270 °C aufweisen, mehr bevorzugt von 20 bis 250 °C, noch mehr bevorzugt von 35 bis 200 °C, noch mehr bevorzugt von 50 bis 150 °C. Dies hat sich als besonders günstig für das effiziente Lösen von Wachs erwiesen und ermöglicht außerdem eine effiziente spätere Abtrennung des Lösungsmittels. Die Siedetemperatur (bzw. der Siedebereich) des Lösungsmittels kann gemäß der Norm ASTM D5399-09:2017 oder ASTM D2887-22:2022 bestimmt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Lösungsmittel zumindest 10 Gew.-%, mehr bevorzugt zumindest 20 Gew.-%, noch mehr bevorzugt zumindest 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt zumindest 70 Gew.-%, noch mehr bevorzugt zumindest 90 Gew.-%, eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels. Bevorzugt besteht das Lösungsmittel aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, oder aus einer Mischung bestehend aus zwei oder mehreren aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Mit steigendem Anteil an aliphatischem Kohlenwasserstoff kann sich nicht nur die Fähigkeit des Lösungsmittels zum Lösen von Wachs verbessern, sondern kann auch die Löslichkeit von Feststoffen im Lösungsmittel verringert werden. Bei einem hohen Anteil an Aromaten im Lösungsmittel können sich gewisse Feststoffe, beispielsweise Asphaltene oder Teer, hingegen teilweise im Lösungsmittel lösen, was eine Abtrennung erschweren kann.

Der aliphatische Kohlenwasserstoff ist vorzugsweise aus der

Gruppe aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen pro Molekül ausgewählt, insbesondere von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Als besonders gut geeignet haben sich n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, iso-Dodecan, n-Tetradecan oder einer Mischung davon erwiesen.

Das Masseverhältnis zwischen der P-reichen Fraktion und dem Lösungsmittel kann vorzugsweise im Bereich von 3:1 bis 1:5 liegen, mehr bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:3. Hierdurch kann das Lösen von Wachsen im Lösungsmittel schnell und möglichst vollständig erfolgen.

Das Abtrennen von Feststoffen aus dem Gemisch kann durch eine beliebige Trennmethode erfolgen, vorzugsweise durch eine gravimetrische Abscheidung, eine Filtration und/oder eine Fliehkraftabscheidung. Die gravimetrische Abscheidung kann eine Sedimentation und/oder ein Dekantieren umfassen. Insbesondere kann die Abtrennung durch eine Filtration erfolgen. Die Filtration kann mit einem Filtermedium, das eine Aktivkohle oder eine Bleicherde umfassen kann, durchgeführt werden. Dadurch können etwaige gemeinsam mit dem Wachs im Lösungsmittel gelöste, polare Komponenten (z.B. ein Teer oder ein Polyphenol) gut abgetrennt und vom Filtermedium adsorbiert werden. Bei der Filtration können selbst kleine Partikel gut entfernt werden.

Die Feststoffe können vorzugsweise anorganische Salze, keramische Rohstoffe, Asphaltene, Teer und/oder Koks umfassen. Insbesondere können die Feststoffe Talkum, Eisenoxid (z.B. Eisen(III)-oxid), Aluminiumoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid und/oder Calciumcarbonat umfassen. Handelt es sich beim Kohlenwasserstoffstrom um einen synthetischen Rohölstrom, insbesondere aus der Depolymerisation von Kunststoffmaterial, kann der Feststoff einen im Kunststoffmaterial enthaltenen Zusatzstoff umfassen. Beispielsweise kann der Zusatzstoff einen Füllstoff, ein Farbpigment, und/oder ein Additiv umfassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach dem Abtrennen der Feststoffe aus dem Gemisch zumindest ein Teil des Lösungsmittels aus dem Gemisch abgetrennt. Das Abtrennen des Lösungsmittels erfolgt dabei vorzugsweise vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit. Dieses Abtrennen ermöglicht es, die Menge an Material, das in der FCC-Einheit verarbeitet wird, zu reduzieren

und so die Effizienz des Prozesses zu steigern.

Das Abtrennen des Lösungsmittels kann eine Verdampfung oder eine Extraktion unter Druck umfassen. Vorzugsweise wird die Abtrennung des Lösungsmittels bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 280 °C, mehr bevorzugt von 80 bis 150 °C, noch mehr bevorzugt von 100 bis 130 °C durchgeführt. Vorzugsweise wird die Abtrennung des Lösungsmittels bei einem Druck liegt im Bereich von 0,1 bis 2,5 bar, bevorzugt von 0,5 bis 1 bar durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Teil des abgetrennten Lösungsmittels für die Feststoffabreicherung wiederverwendet. Vor einer Rückführung in das Verfahren kann das Lösungsmittel vorzugsweise zusätzlich gereinigt werden, bevorzugt durch Verdampfung, insbesondere durch Rotationsverdampfung.

Die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion können vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit vermischt werden, sodass ein Gemisch enthaltend die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion in der FCC-Einheit verarbeitet wird. Alternativ dazu können die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion auch getrennt voneinander in der FCC-Einheit verarbeitet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Si-reiche Fraktion und/oder die P-reiche Fraktion vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit mit einem weiteren Kohlenwasserstoffstrom vermischt. Dies ist besonders vorteilhaft, da die Si-reiche Fraktion und/oder die P-reiche Fraktion so als Co-Feed in einem bestehenden FCC-Prozess verarbeitet werden kann.

Das Verarbeiten in einer FCC-Einheit wird im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise als ein Inkontaktbringen mit einem FCC-Katalysator bei einer Temperatur von mindestens 400 °C, bevorzugt mindestens 450 °C, mehr bevorzugt mindestens 480 °C, verstanden, wobei vorzugsweise in der Si-reichen Fraktion und/oder in der P-reichen Fraktion enthaltene Kohlenwasserstoffe gecrackt werden, d.h. vorzugsweise dass längere Kohlenwasserstoffketten in kürzere Kohlenwasserstoffketten überführt werden. Das Inkontaktbringen erfolgt dabei vorzugsweise in einem Fluidized-Bed Reaktor. Vorzugsweise handelt es sich bei dem FCC-Katalysator um ein Silikat oder ein Aluminat, besonders bevorzugt handelt es sich um einen Zeolith.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die FCC-Einheit

einen Katalysator umfassend Zeolithe auf. Wie eingangs dargelegt eignen sich Zeolithe besonders gut für die Entfernung von Si und P gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, da die freien Si=O bzw. Si-OH Gruppen des Katalysators mit Si- und/oder P-Gruppen reagieren können, wobei der Katalysator um die jeweilige Anzahl an Si- bzw. P-Atomen aus den Verunreinigungen anwachsen kann. Der organische Rest organischer Si- und P-Verbindungen kann unter FCC-Bedingungen entfernt werden.

Als Katalysator besonders bevorzugt sind Zeolithe, welche mit Phosphat-Gruppen modifiziert sind. Die Zeolithe können auch mit Seltenerdelementen modifiziert sein. Beispielsweise kann es sich beim Katalysator um Zeolith Y handeln.

Vorzugsweise weist die FCC-Einheit eine Riser-Düse (Riser-Nozzle) auf. Eine Riser-Düse ermöglicht insbesondere die bessere Einbringung von leichteren Fraktionen in die FCC-Einheit. Vorzugsweise werden die Si-reiche Fraktion und die P-reiche Fraktion über getrennte Riser-Düsen in die FCC-Einheit eingebracht. Dies erleichtert die Verarbeitung von Fraktionen mit unterschiedlichen Siedebereichen.

Vorzugsweise umfasst das FCC-Produkt Ethylen und/oder Propylen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim Kohlenwasserstoffstrom um einen synthetischen Rohölstrom. Im Zusammenhang mit der Erfindung wird unter einem „synthetischen Rohölstrom“ vorzugsweise ein Stoffstrom enthaltend ein synthetisches Rohöl oder eine Fraktion eines synthetischen Rohöls verstanden. Vorzugsweise besteht der synthetische Rohölstrom aus synthetischem Rohöl oder einer Fraktion davon. Im Rahmen der Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn der synthetische Rohölstrom ein Pyrolyseöl oder eine Fraktion davon aufweist, insbesondere daraus besteht. Vorzugsweise ist das Pyrolyseöl ein aus Biomasse, insbesondere Holz, und/oder Kunststoff gewonnenes Pyrolyseöl. Wie eingangs erwähnt können Pyrolyseöle aus Biomasse bzw Holz bereits aus natürlichem Ursprung organische P-Verbindungen enthalten (etwa Phospholipide und Nukleinsäuren) und weisen häufig noch Si- und P-Verbindungen in Form von Imprägnierungen und Oberflächenbehandlungen (etwa Flammschutzmittel, Oberflächenverbesserung durch Silikone, Silikonkleber, etc.) auf.

Als besonders geeignet hat sich das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, wenn der synthetische Rohölstrom ein aus der Depolymerisation von Biomasse oder Kunststoffmaterial, insbesondere Kunststoffmaterial, gewonnenes Kohlenwasserstoffgemisch ist. Vorzugsweise handelt es sich beim synthetischen Rohölstrom daher um ein Kunststoffpyrolysat oder um eine Fraktion davon, oder um ein Biomasse-, insbesondere Holzpyrolysat, oder um eine Fraktion davon. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch ebenfalls gut für andere synthetische Rohöle und Fraktionen davon geeignet. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen weist der synthetische Rohölstrom daher Schieferöl oder upgegradetes Bitumen auf, vorzugsweise besteht er daraus.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der synthetischen Rohölstrom daher durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial, insbesondere von Kunststoffabfall, erzeugt. Die Fachperson ist mit der Herstellung eines synthetischen Rohölstroms durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial vertraut. Solche Verfahren sind beispielsweise aus der WO 2012/149590 A1 und der US 6,060,631 A bekannt. Vorzugsweise weist das Kunststoffmaterial Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Styrol-Acrylnitril (SAN) und/oder Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Kunststoffmaterial Si-Verbindungen, bevorzugt organische Si-Verbindungen, vorzugsweise Silikone, insbesondere Polyorganosiloxane auf. Silikone enthalten typischerweise O-Si(CH₃)-O Dimethylsiloxan-Einheiten. Silikone (Öle und Kunststoffe) werden industriell typischerweise aus Dimethyldichlorsilan bzw. über die cyclischen Siloxane (z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan) hergestellt. Durch die Pyrolyse können aus dem geradkettigen Silikon aus Stabilitätsgründen wieder cyclische Siloxane entstehen. Diese haben die Eigenschaft mit anorganischen SiO₂-Einheiten unter einer Ringöffnung an diese zu binden. Diese Reaktion wird durch die Bedingungen in einer FCC-Einheit begünstigt, insbesondere durch erhöhte Temperaturen und eine formal saure Umgebung. Die Dimethylgruppen können im FCC-Prozess gespalten werden, wodurch unter Abspaltung von CO₂ SiO₂ entstehen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Si-Gehalt

im Kunststoffmaterial mindestens 1 ppm, bevorzugt mindestens 10 ppm, mehr bevorzugt mindestens 100 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 1000 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 10000 ppm. Vorzugsweise beträgt der Si-Gehalt zwischen 1 ppm und 10000 ppm, bevorzugt zwischen 5 ppm und 1000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 10 ppm und 100 ppm. Der Si-Gehalt im Kunststoffmaterial wird vorzugsweise bestimmt gemäß ASTM D7111-16(2021).

Vorzugsweise beträgt der Si-Gehalt aus organischen Si-Verbindungen, insbesondere aus Silikonen, im Kunststoffmaterial mindestens 1 ppm, bevorzugt mindestens 10 ppm, mehr bevorzugt mindestens 100 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 1000 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 10000 ppm. Vorzugsweise beträgt der Si-Gehalt zwischen 1 ppm und 10000 ppm, bevorzugt zwischen 5 ppm und 1000 ppm, mehr bevorzugt zwischen 10 ppm und 100 ppm. Der Si-Gehalt aus organischen Si-Verbindungen oder aus Silikonen bezeichnet die Konzentration von Si im Kunststoffmaterial, die als Teil von organischen Verbindungen bzw. Silikonen vorliegt. Die Bestimmung kann beispielsweise durch manuelles Trennen des Kunststoffmaterials erfolgen. Soll etwa der Si-Gehalt aus organischen Si-Verbindungen bestimmt werden, können in einer Probe des Kunststoffmaterials anorganische Si-Quellen (Füllmaterial, Glas, etc.) händisch entfernt werden und der Si-Gehalt im verbleibenden Material mittels ASTM D7111-16(2021) bestimmt und auf das Gesamtgewicht der entnommenen Probe hochgerechnet werden. Soll der Si-Gehalt aus Silikonen bestimmt werden, kann analog dazu vorgegangen werden, indem aus einer Probe alle Si-haltigen Bestandteile außer Silikonen entfernt werden und der Si-Gehalt im verbleibenden Material mittels ASTM D7111-16(2021) bestimmt und auf das Gesamtgewicht der entnommenen Probe hochgerechnet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Kunststoffmaterial P-Verbindungen auf, bevorzugt organische Phosphite, mehr bevorzugt Triarylphosphite. Wie oben ausgeführt werden Triarylphosphite häufig als Zusätze in Kunststoffen eingesetzt, z.B. als Flammenschutzmittel. Triarylphosphite bzw. im Zuge einer Pyrolyse daraus entstehende Triarylphosphate können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders effizient entfernt werden.

Sämtliche hierin genannten Parameter beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf SATP-Bedingungen nach IUPAC

(„Standard Ambient Temperature and Pressure“), insbesondere auf eine Temperatur von 25 °C und einen Druck von 101.300 Pa.

Sämtliche Prozent-Angaben (%) hierin beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf Gewichtsprozent.

Angaben in „ppm“ hierin beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf parts per million auf Massebasis (ppmw). 1 ppm wie hierin verwendet entspricht 0,0001 Gew.-%.

Die Fachperson ist mit der Bestimmung von Si- und P-Gehalten in Kohlenwasserstoffströmen vertraut. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden sämtliche hierin angegebene Si-Gehalte und P-Gehalte vorzugsweise bestimmt gemäß ASTM D7111-16(2021).

Die Fachperson ist auch mit der Bestimmung von Siedebereichen von Kohlenwasserstofffraktionen vertraut. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden sämtliche hierin angegebene Siedebereich bestimmt gemäß ISO 3924:2019, vorzugsweise gemäß Verfahren A oder Verfahren B wie in diesem Standard definiert.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgende Figur und die folgenden Beispiele illustriert, auf welche sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist.

Figur 1 zeigt ein Verfahrensfließschema einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform wird ein Si- und P-haltiger Kohlenwasserstoffstrom 1 durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial erzeugt. Das Kunststoffmaterial wird einem Extruder 2 kompaktiert, entgast und geschmolzen. Die aus dem Extruder 2 austretende Kunststoffschmelze wird in einem statischen Mischer 3 mit einem externen Lösungsmittel 4, vorzugsweise Schweröl, und/oder mit bereits gecrackten Kunststoffmaterial, welches als Recyclingstrom 5 rückgeführt wird, vermischt, um die Viskosität der Kunststoffschmelze zu reduzieren. Das resultierende Gemisch wird in einen Depolymerisationsreaktor 6 eingebracht, in welchem das Kunststoffmaterial depolymerisiert wird, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 350 °C und 450 °C. Als Pyrolyseprodukt wird ein Si- und P-haltiger Kohlenwasserstoffstrom 1 erhalten, welcher einem dem Pyrolysereaktor 6 nachgeschalteten Hydrozyklon 7 zugeführt wird. Im Hydrozyklon 7 wird der Kohlenwasserstoffstrom 1 in einen leichten Strom 8, den

Recyclingstrom 5 und eine P-reiche Fraktion 9 aufgetrennt. Ein zu diesem Zweck geeigneter Hydrozyklon 8 ist beispielsweise in der WO 2023/036751 A1 beschrieben.

Die P-reiche Fraktion 9 kann einen Siedebereich mit einem unteren Ende von 400 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweisen. In der gezeigten Ausführungsform wird die P-reiche Fraktion einer Feststoffabreicherung unterzogen. Die P-reiche Fraktion 9 wird einer Kühleinheit 11 zur Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 240 °C zugeführt. Anschließend wird der P-haltigen Fraktion 9 in einem Behälter 12 ein Lösungsmittel 13 umfassend zumindest 20 Gew.-% eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs zugegeben, um ein Gemisch 14 zu bilden. Das Massenverhältnis von der P-reichen Fraktion zum Lösungsmittel liegt im Bereich von 1:1 bis 1:3. Der Behälter 12 ist beheizt. In der P-reiche Fraktion 9 enthaltenes Wachs wird bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 240 °C im Lösungsmittel gelöst, was eine Abtrennung der in der P-reichen Fraktion 9 enthaltenen Feststoffe erleichtert. In einer Trennvorrichtung 15, die einen Filter umfasst, werden die Feststoffe 16 zumindest teilweise aus dem Gemisch 14 abgetrennt und entfernt. Der Trennvorrichtung 15 ist ein Verdampfer 17 nachgeschaltet, der die Abtrennung eines Teils des eingesetzten Lösungsmittels 13 und die Rückführung des abgetrennten Lösungsmittels 18 in den Behälter 12 ermöglicht. Die feststoffabgereicherte P-reiche Fraktion 19 wird einer FCC-Einheit 20 zugeführt.

Der leichte Strom 8 aus dem Hydrozyklon 7 wird in einer Kolonne 21 in einen Gasstrom 22, eine Naphtha-Fraktion 23 und eine Si-reiche Fraktion 24 aufgetrennt. Die Naphtha-Fraktion 23 kann einen Siedebereich mit einem oberen Ende von 160 °C aufweisen und kann beispielsweise in einer Naphtha-Hydrotreating Anlage weiterverarbeitet werden. Die Si-reiche Fraktion 24 kann einen Siedebereich mit einem unteren Ende von 160 °C und einem oberen Ende von 240 °C und einen Si-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweisen. In der gezeigten Ausführungsform wird die Si-reiche Fraktion 24 vor der Verarbeitung in der FCC-Einheit 20 gewaschen. Die Si-reiche Fraktion 24 wird dabei mit einer wässrigen Waschlösung 25 in einer Mischzone eines Mixer-Settlers 26 vermischt, vorzugsweise in einem volumetrischen Mischverhältnis von 1:1 und bei einer Temperatur von mindestens 40 °C. Bei der

wässrigen Waschlösung handelt es sich vorzugsweise um wässrige Schwefelsäure mit einem pH-Wert von weniger als 7. In einer Absetzzone des Mixer-Settlers 26 wird das eine gereinigte Ölphase von einer Wasserphase getrennt. Die Wasserphase wird als Abwasserstrom 27 entfernt. Die Ölphase wird als gewaschene Si-reiche Fraktion 28 der FCC-Einheit 20 zugeführt.

Die gewaschene Si-reiche Fraktion 28 sowie die feststoffabgereicherte P-reiche Fraktion 19 werden in der FCC-Einheit 20 verarbeitet und in ein Si- und P-armes FCC-Produkt 29 überführt.

Beispiel 1: Entfernung von Si- und P-Verbindungen mittels FCC

Der Einfluss hoher Si- und P-Gehalte auf FCC-Prozesse wurde untersucht. Dazu wurde ein Vakuumgasöl als zu verarbeitender Kohlenwasserstoffstrom eingesetzt. Dem Vakuumgasöl wurden entweder 10000 ppm (= 1 Gew.-%) Silikonöl oder 10000 ppm (= 1 Gew.-%) Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit zugesetzt. Die resultierenden Gemische wurden in einer FCC-Anlage verarbeitet und die FCC-Produkte wurden hinsichtlich ihres Si- und P-Gehalts gemäß der Norm ASTM D7111-16(2021) analysiert.

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

FCC-Einsatz	P im FCC-Produkt	Si im FCC-Produkt
Vakuumgasöl	< 1 ppm	< 1 ppm
Vakuumgasöl + 10000 ppm Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	< 1 ppm	7,7 ppm
Vakuumgasöl + 10000 ppm Silikonöl	< 1 ppm	1,6 ppm

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass selbst bei einer Überdosierung mit Si- und P-Verbindungen (10000 ppm) der FCC-Prozess noch erfolgreich durchgeführt werden kann und ein Produkt mit geringem Si- und P-Gehalt erhalten werden kann. Sowohl Si als auch P werden praktisch vollständig entfernt – die teilweise beobachteten geringen Si-Mengen sind nicht auf das eingesetzte Silikonöl zurückzuführen, sondern auf Katalysator-Fines, was daraus ersichtlich ist, dass sie auch im Versuch ohne Silikonöl auftreten. Dies zeigt, dass Si- und P-Verbindungen durch die Behandlung in einer FCC-Einheit effizient entfernt

werden können.

Beispiel 2: Si- und P-Konzentrationen in Siedeschnitten aus synthetischem Rohöl

Versuche wurden durchgeführt, um zu untersuchen, welche Siedeschnitte in synthetischen Rohölen besonders hohe Si- und P-Konzentrationen aufweisen und daher vorteilhafterweise für die Verarbeitung in einer FCC-Einheit vorgesehen werden können. Zu diesem Zweck wurden aus diversen Altkunststoff (Silikon-Zusatz, Pyrolyse von Kunststoffen aus der Elektronikindustrie, realen Mischungen aus Sortieranlagen, Restmüllsortierungen, etc.) Pyrolyseöle erzeugt und durch anschließende Destillation für Technikums-Versuche aufgetrennt. Die Pyrolyse wurde wie im Zusammenhang mit Figur 1 beschrieben durchgeführt. Der Si- und P-Gehalt in den einzelnen Siedeschnitten wurde gemäß der Norm ASTM D7111-16(2021) bestimmt.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse zweier separat durchgeführter Destillationen mit einem Pyrolyseöl aus einer Kunststoffabfallsortierung:

Versuch 1:

Fraktion (Siedebereich)	P [ppm]	Si [ppm]
Naphta SB-175 °C	1,8	9,8
Kero 175-225 °C	1	22,5
Gasöl 225-350 °C	0,5	5,2
Spindelöl 350-410 °C	0,8	2,1
+410 °C	32,1	1,2

Versuch 2:

Fraktion (Siedebereich)	P [ppm]	Si [ppm]
Naphta SB-175 °C	1,2	7,2
Kero 175-225 °C	0,9	21,3
Gasöl 225-350 °C	0,6	4,5
Spindelöl 350-410 °C	2,9	2,4

+410 °C	30,4	1
---------	------	---

Aus den Ergebnissen dieser Versuche ist ersichtlich, dass die Si-Konzentrationen in den Kero-Fractionen mit Siedebereichen im Bereich von 175 bis 225 °C am höchsten sind. Die P-Konzentrationen sind in den schweren Fraktionen, insbesondere mit Siedebereichen ab 410 °C am höchsten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verarbeitung eines Silizium (Si)-haltigen Kohlenwasserstoffstroms (1), das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des Kohlenwasserstoffstroms (1);
- Abtrennen einer Si-reichen Fraktion (24) vom Kohlenwasserstoffstrom (1), wobei die Si-reiche Fraktion (24) einen Siedebereich mit einem unteren Ende von mindestens 120 °C und einen Si-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist;
- Verarbeiten der Si-reichen Fraktion (24) in einer Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Einheit (20).

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Si-reiche Fraktion (24) einen Siedebereich mit einem oberen Ende von höchstens 280 °C aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei vom Kohlenwasserstoffstrom (1) zusätzlich zur Si-reichen Fraktion (24) eine Naphtha Fraktion (23) abgetrennt wird, vorzugsweise wobei die Naphtha Fraktion (23) einen Siedebereich mit einem oberen Ende von höchstens 200 °C aufweist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Si-reiche Fraktion (24) vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit (20) mit mindestens einer wässrigen Waschlösung (25) gewaschen wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Waschen mit der mindestens einen wässrigen Waschlösung (25) bei einer Temperatur von mindestens 40 °C erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei der pH-Wert der wässrigen Waschlösung (25) weniger als 8 beträgt.

7. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Kohlenwasserstoffstrom (1) ein Silizium (Si)- und Phosphor (P)-haltiger Kohlenwasserstoffstrom (1) ist,

wobei vom Kohlenwasserstoffstrom (1) zusätzlich zur Si-reichen Fraktion (24) eine P-reiche Fraktion (9) abgetrennt wird, wobei die P-reiche Fraktion (9) einen Siedebereich mit einem

unteren Ende von mindestens 350 °C und einen P-Gehalt von mindestens 10 ppm aufweist,

und wobei die Si-reiche Fraktion (24) und die P-reiche Fraktion (9) in der FCC-Einheit (20) verarbeitet werden.

8. Das Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die P-reiche Fraktion (9) vor dem Verarbeiten in der FCC-Einheit (20) einer Feststoffabreicherung unterzogen wird.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei die Feststoffabreicherung folgende Schritte umfasst:

- Zugabe eines Lösungsmittels (13) zur P-reichen Fraktion (9), um ein Gemisch (14) zu bilden;
- Abtrennen von Feststoffen (16) aus dem Gemisch (14).

10. Das Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das Lösungsmittel (13) zumindest 20 Gew.-% eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs umfasst, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels (13).

11. Das Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei das Gemisch (14) eine Temperatur von mindestens 80 °C aufweist.

12. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei nach dem Abtrennen der Feststoffe (16) aus dem Gemisch (14) zumindest ein Teil des Lösungsmittels (13) aus dem Gemisch (14) abgetrennt wird.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei zumindest ein Teil des abgetrennten Lösungsmittels (18) für die Feststoffabreicherung wiederverwendet wird.

14. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die FCC-Einheit (20) einen Katalysator umfassend Zeolithe aufweist.

15. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Kohlenwasserstoffstrom (1) durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial, insbesondere von Kunststoffabfall, erzeugt wird.