

(19)



(11)

EP 3 056 481 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.08.2016 Patentblatt 2016/33

(51) Int Cl.:
C07C 4/04 (2006.01) C10G 9/36 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15155244.5**

(22) Anmeldetag: **16.02.2015**

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

(72) Erfinder:
• **Zimmermann, Heinz**
81476 München (DE)
• **Haidegger, Ernst**
85521 Riemerling (DE)
• **Kemper, Rainer**
81375 München (DE)

(71) Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft**
80331 München (DE)

(74) Vertreter: **m patent group**
Postfach 33 04 29
80064 München (DE)

(54) **Verfahren und Anlage zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen**

(57) Es wird ein Verfahren (100) zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, bei dem ein oder mehrere, Kohlenwasserstoffe enthaltende Dampfspalteinsatzströme (a) unter Erhalt eines oder mehrerer Dampfspaltabströme (b) einem Dampfspaltverfahren unterworfen werden, wobei aus dem oder den Dampfspaltabströmen (b) ein erster Trennabstrom (c), der überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 200 °C aufweist, sowie ein zweiter Trennabstrom (d), der zumindest Methan enthält, abgetrennt werden, vorgeschlagen. Flu-

id des zweiten Trennabstroms wird zumindest teilweise einem Reaktionsprozess unterworfen, in dem ein Reaktionsabstrom (i) gebildet wird, der organische Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthält, und das Dampfspaltverfahren wird zumindest zeitweise unter Verwendung von Wärmeenergie (o) durchgeführt, die aus Fluid des ersten Trennabstrom (c) gewonnen wird. Eine entsprechende Anlage ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

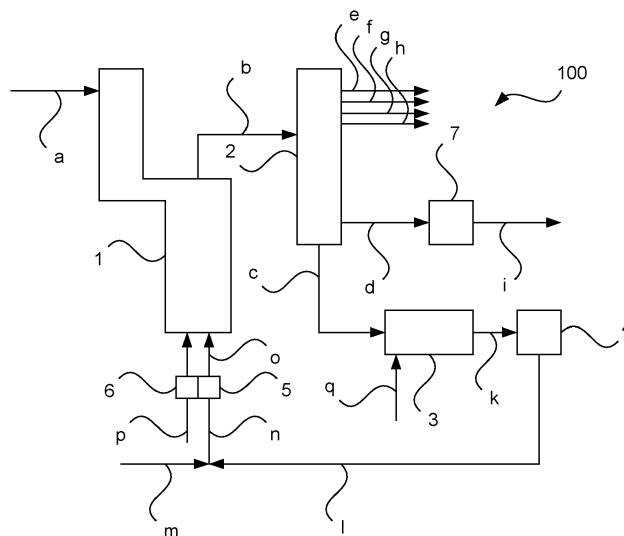


Fig. 1

EP 3 056 481 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche.

Stand der Technik

[0002] Verfahren und Vorrichtungen zum Dampfspalten (engl. Steam Cracking) von Kohlenwasserstoffen sind bekannt und beispielsweise im Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online seit 15. April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2, beschrieben. Beim Dampfspalten werden Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Dampf typischerweise bei Temperaturen von 800 bis 860 °C bei Verweilzeiten von ca. 0,1 bis 0,8 Sekunden gespalten.

[0003] Dampfspaltverfahren werden im kommerziellen Maßstab nahezu ausschließlich in beheizten Rohrreaktoren durchgeführt. Durch Dampfspaltverfahren werden dabei, wie allgemein bekannt, Gasgemische gewonnen, die neben den eigentlichen Zielverbindungen Nebenprodukte enthalten können. Insbesondere werden in Dampfspaltverfahren typischerweise größere Mengen an Methan und Wasserstoff gebildet. Diese Komponenten der sogenannten Heizgasfraktion werden herkömmlicherweise einzeln oder gemeinsam als Heizgas zur Beheizung der genannten Rohrreaktoren verwendet.

[0004] Zugleich ist jedoch die stoffliche Nutzung der Heizgasfraktion durch aufwertende Reaktionen aus wirtschaftlicher Sicht von großem Interesse. So befinden sich derzeit Verfahren zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe aus Methan durch oxidative Methankopplung (engl. Oxidative Coupling of Methane, OCM) in intensiver Entwicklung. Bei der oxidativen Methankopplung handelt es sich um die direkte Umsetzung von Methan in einem oxidativen, heterogen katalysierten Verfahren zu höheren Kohlenwasserstoffen. Entsprechende Verfahren erscheinen insbesondere zur Herstellung von Ethylen vielversprechend. Bezüglich weiterer Details der oxidativen Methankopplung sei an dieser Stelle auf einschlägige Fachliteratur, beispielsweise Zavyalova, U. et al.: Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts, ChemCatChem 3, 2011, 1935-1947, verwiesen.

[0005] Ferner kann die Heizgasfraktion auch zu Synthesegas umgesetzt werden. Das Synthesegas kann in anschließenden weiteren Schritten, beispielsweise durch Fischer-Tropsch-Synthese oder über Oxygenate wie Methanol als Intermediate, zu höheren Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Ein attraktives Zielprodukt ist hier Dimethylether (DME), dessen Synthese aus Synthesegas beispielsweise im DME Handbook des Japan DME Forum, Tokyo 2007: Ohmsha, ISBN 978-4-9903839-0-9, insbesondere Kapitel 4, "DME Production Technologies", beschrieben ist. Dimethylether

seinerseits kann zu weiteren Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise zu Olefinen in bekannten DTO- (engl. DME to Olefins) und speziell zu Propylen in bekannten DTP-Verfahren (engl. DME to Propylene).

[0006] Grundsätzlich ist die Nutzung der Heizgasfraktion in entsprechenden aufwertenden Reaktionen energetisch und wirtschaftlich günstiger als seine Verbrennung zur Beheizung. Die Beheizung muss aufgrund des Wegfalls der Heizgasfraktion in diesem Fall jedoch durch andere Energieträger sichergestellt werden.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, entsprechende Verfahren und Anlagen zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen zu verbessern und insbesondere die vollständige Nutzung der Heizgasfraktion für aufwertende Reaktionen zu ermöglichen.

Offenbarung der Erfindung

[0008] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

[0009] Vor der Erläuterung der Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden deren Grundlagen und die verwendeten Begriffe erläutert.

[0010] Dampfspaltverfahren werden, wie erwähnt, im kommerziellen Maßstab nahezu ausschließlich in Rohrreaktoren durchgeführt, in denen einzelne Reaktionsrohre (in Form von Rohrschlangen, sogenannten Coils) oder Gruppen von entsprechenden Reaktionsrohren auch bei unterschiedlichen Spaltbedingungen betrieben werden können. Unter gleichen oder vergleichbaren Spaltbedingungen betriebene Reaktionsrohre oder Gruppen von Reaktionsrohren, gegebenenfalls aber auch unter einheitlichen Spaltbedingungen betriebene Rohrreaktoren insgesamt, werden nachfolgend jeweils als "(Dampf-)Spaltöfen" bezeichnet. Ein Spaltofen ist im hier verwendeten Sprachgebrauch also eine zum Dampfspalten verwendete bauliche Einheit, die einen Ofeneinsatz gleichen oder vergleichbaren Spaltbedingungen aussetzt. Eine Anlage zum Dampfspalten (auch als "Olefinanlage" bezeichnet) kann einen oder mehrere derartiger Spaltöfen aufweisen.

[0011] Mit dem Begriff "Ofeneinsatz" werden hier ein oder mehrere flüssige und/oder gasförmige Ströme bezeichnet, die einem oder mehreren Spaltöfen zugeführt werden. Auch durch ein entsprechendes Dampfspaltverfahren erhaltene Ströme, wie unten erläutert, können in einen oder mehrere Spaltöfen zurückgeführt und erneut als Ofeneinsatz verwendet werden. Als Ofeneinsatz eignet sich eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen von Ethan bis Gasöl bis zu einem Siedepunkt von typischerweise 600 °C.

[0012] Ein Ofeneinsatz kann aus einem sogenannten "Frischeinsatz" bestehen, also aus einem Einsatz, der anlagenextern bereitgestellt und beispielsweise aus ei-

ner oder mehreren Erdölfractionen, Erdgas und/oder Erdgaskondensaten gewonnen wird. Ein Ofeneinsatz kann auch aus einem oder mehreren sogenannten "Recycleströmen" bestehen, also Strömen, die in der Anlage selbst erzeugt und in einen entsprechenden Spaltofen zurückgeführt werden. Ein Ofeneinsatz kann auch aus einem Gemisch eines oder mehrerer Frischeinsätze mit einem oder mehreren Recycleströmen bestehen.

[0013] Der Ofeneinsatz wird im jeweiligen Spaltofen zumindest teilweise umgesetzt und verlässt den Spaltofen als sogenanntes "Rohgas", das Nachbehandlungsschritten unterworfen werden kann. Derartige Nachbehandlungsschritte umfassen zunächst eine Aufbereitung des Rohgases, beispielsweise durch Quenchen, Kühlen und Trocknen, wodurch ein sogenanntes "Spaltgas" erhalten wird. Bisweilen wird auch bereits das Rohgas als Spaltgas bezeichnet.

[0014] Als allgemeine Bezeichnung für ein einem oder mehreren Spaltöfen zugeführtes Komponentengemisch, also einen oder mehrere Ofeneinsätze wie oben erläutert, wird nachfolgend auch der Begriff "Dampfspalteinsatzstrom", als allgemeine Bezeichnung für ein einem oder mehreren Spaltöfen entnommenes Gasgemisch nachfolgend auch der Begriff "Dampfspaltabstrom" verwendet.

[0015] Ein entsprechender Dampfspaltabstrom ist, wie erwähnt, ein Kohlenwasserstoffgemisch, das neben den gewünschten Zielverbindungen Nebenprodukte enthält. Ein Dampfspaltabstrom wird daher typischerweise zumindest teilweise in Fraktionen aufgetrennt. Dies kann mittels unterschiedlich ausgestalteter Trennsequenzen erfolgen, denen ein Dampfspaltabstrom beispielsweise nach einer sogenannten Rohgasverdichtung und weiteren Aufbereitungsschritten unterworfen wird. Entsprechende Trennsequenzen sind ebenfalls im erwähnten Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry erläutert.

[0016] Entsprechende Trennsequenzen für Dampfspaltabströme, die aus der Umsetzung flüssiger oder zumindest teilweise flüssiger Dampfspalteinsatzströme wie Naphtha stammen, umfassen zunächst die sogenannte Primärfractionierung. In dieser wird der Dampfspaltabstrom bei typischerweise ca. 230 °C in einer sogenannten Ölsäule in aufsteigender Richtung zunächst mit einem feinverteilten Strom von Pyrolyseöl und anschließend mit einem feinverteilten Strom von schwerem Pyrolysegasöl (siehe jeweils unten) in Kontakt gebracht. Der auf diese Weise einerseits abgekühlte und andererseits von enthaltenem Öl befreite Dampfspaltabstrom, der aber noch nahezu sämtlichen Prozessdampf aufweist, wird der Ölsäule am Kopf bei einer Temperatur von typischerweise ca. 100 °C entnommen und einer Wasserquenchsäule zugeführt. In der Wasserquenchsäule wird der Dampfspaltabstrom im Direktkontakt mit Wasser auf etwa Umgebungstemperatur abgekühlt. Im Sumpf der Wasserquenchsäule fällt dabei neben Wasser das schwere Pyrolysegasöl an, das in die Ölsäule zurückgeführt wird. Im Sumpf der Ölsäule fällt das Pyrolyseöl an, das zum Teil

wieder auf die Ölsäule aufgegeben und zum Teil aus dieser ausgeführt wird.

[0017] Das Pyrolyseöl wird damit in der erläuterten Primärfractionierung in Form einer einzigen Fraktion gebildet, die überwiegend aus Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt von mehr als 200 °C besteht. In bestimmten Anlagen können jedoch auch zwei Fraktionen gebildet werden, nämlich Pyrolysegasöl (engl. Pyrolysis Gasoil, PGO) das überwiegend Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von 200 bis 400 °C aufweist, und Pyrolyseheizöl (engl. Pyrolysis Fuel Oil, PFO) mit Kohlenwasserstoffen höherer Siedepunkte. Ist nachfolgend daher von einem "Pyrolyseöl" die Rede, handelt es sich um ein Kohlenwasserstoffgemisch aus Kohlenwasserstoffen, die aus einem Dampfspaltabstrom gewonnen werden und die zumindest überwiegend, d.h. zu mindestens 75%, 80%, 90% oder 95%, einen Siedepunkt von mehr als 200 °C aufweisen. Pyrolyseöl kann Pyrolysegasöl und/oder Pyrolyseheizöl umfassen.

[0018] Der Begriff Pyrolysebenzin (engl. Pyrolysis Gasoline, Pygas) ist, wie Pyrolyseöl bzw. Pyrolysegasöl und Pyrolyseheizöl, dem Fachmann auf dem Gebiet der Dampfspaltverfahren geläufig. Wie beispielsweise im erwähnten Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry erläutert, handelt es sich hierbei insbesondere um eine Fraktion aus Kohlenwasserstoffen mit fünf bis zehn, je nach Definition auch fünf bis zwölf, Kohlenstoffatomen. Pyrolysebenzin ist reich an aromatischen Verbindungen, die typischerweise als Wertprodukte gewonnen werden. Ebenfalls enthaltene Acetylene und Diene werden typischerweise vor der Gewinnung der aromatischen Verbindungen hydriert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können insbesondere nach der Hydrierung und der Extraktion der Aromaten verbleibende Verbindungen eingesetzt werden.

[0019] Die vorliegende Erfindung kann die Verwendung von beliebigen Siedeschnitten von Pyrolysebenzin umfassen, beispielsweise einen Siedeschnitt mit einem Siedebereich von ca. 25 bis ca. 70 °C, den sogenannten Benzolschnitt mit einem Siedebereich von ca. 70 bis ca. 90 °C, den sogenannten Toluolschnitt mit einem Siedebereich von ca. 90 bis ca. 115 °C, den sogenannten C8-Schnitt mit einem Siedebereich von ca. 115 bis ca. 145 °C und einen Siedeschnitt mit schwereren Verbindungen und einem Siedebereich von ca. 145 bis ca. 230 bzw. 240 °C. Der Übergang zum Pyrolyseöl bzw. Pyrolysegasöl ist fließend. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch mehrere entsprechender Schnitte in Kombination eingesetzt werden. Pyrolysebenzin oder beliebige der genannten Siedeschnitte können auch mit Pyrolyseöl, d.h. Pyrolysegasöl und/oder Pyrolyseheizöl kombiniert eingesetzt werden.

[0020] Unter einem "Trennabstrom" wird jeder in und stromab der Primärfractionierung unter Verwendung von Fluid eines Dampfspaltabstroms gebildete Strom verstanden, insbesondere ein Komponenten der Pyrolysebenzin- und/oder der Pyrolyseölfraction enthaltender Strom und die Heizgasfraktion. Ein Trennabstrom kann

auch aus mehreren in einer entsprechenden Trennung gewonnenen Strömen gebildet sein, beispielsweise aus einem Rest einer Pyrolysebenzinfraction oder eines oder mehrerer Siedeschritte nach Hydrierung und Abtrennung aromatischer Verbindungen und einem Teil einer Pyrolyseölfraction. Ist dabei nachfolgend davon die Rede, dass "Fluid" eines Stroms (insbesondere eines Trennabstroms) für bestimmte Zwecke eingesetzt wird, kann dies die Verwendung des gesamten Stroms oder nur eines Teils davon oder auch nur bestimmter Komponenten umfassen.

Vorteile der Erfindung

[0021] Die vorliegende Erfindung geht von einem Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus, bei dem ein oder mehrere, Kohlenwasserstoffe enthaltende Dampfspalteinsatzströme unter Erhalt eines oder mehrerer Dampfspaltabströme einem Dampfspaltverfahren unterworfen werden. Aus Fluid des oder der Dampfspaltabströme werden, wie soeben erläutert, ein erster Trennabstrom, der überwiegend oder ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 25 °C aufweist, also ein Strom, der überwiegend oder ausschließlich Komponenten der Pyrolysebenzin- und/oder der Pyrolyseölfraction enthält, sowie ein zweiter Trennabstrom, der zumindest Methan enthält und insbesondere arm an Kohlenwasserstoffen mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen ist, gebildet. Der zweite Trennabstrom kann ein herkömmlicher Brenngasstrom bzw. eine entsprechende Brenngasfraction sein und damit neben Methan auch Wasserstoff enthalten und damit überwiegend oder ausschließlich Methan und Wasserstoff aufweisen. Jedoch ist auch, wie erwähnt, die getrennte Abtrennung von Methan und Wasserstoff möglich. In diesem Fall enthält der zweite Trennabstrom überwiegend oder ausschließlich Methan.

[0022] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, den zweiten Trennabstrom zumindest teilweise einem Reaktionsprozess zu unterwerfen, in dem ein Reaktionsabstrom gebildet wird, der organische Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthält. Dies ist deshalb möglich, weil der zweite Trennabstrom nicht oder nicht ausschließlich zur Wärmeengewinnung für das Dampfspaltverfahren eingesetzt wird.

[0023] Ist hier davon die Rede, dass der Reaktionsabstrom organische Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthält, seien unter diesen organischen Verbindungen typische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Olefine, jedoch auch andere Verbindungen wie Oxygenate, insbesondere Alkohole wie Methanol und Ethanol sowie Ether wie Dimethylether verstanden. Die organischen Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthalten Kohlenstoffatome, die aus dem Methan des zweiten Trennabstroms stammen. Es ist jedoch explizit nicht erforderlich, dass Methan direkt Reaktionen unterworfen wird, in denen entsprechende Verbindungen gebildet werden. Vielmehr ist es auch

möglich, aus dem Methan und gegebenenfalls aus in dem zweiten Trennabstrom enthaltenem Wasserstoff zunächst Synthesegas zu bilden und dieses Synthesegas anschließend weiteren Reaktionsschritten zu unterwerfen, wie erläutert.

[0024] Wie erwähnt, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der zweite Trennabstrom nicht oder nicht ausschließlich zur Wärmeengewinnung in dem Dampfspaltverfahren eingesetzt. Das Dampfspaltverfahren wird vielmehr zumindest zeitweise unter Verwendung von Wärmeenergie durchgeführt, die aus Fluid des ersten Trennabstroms gewonnen wird. Die vorliegende Erfindung schlägt also vor, Komponenten der Pyrolysebenzin- und/oder Pyrolyseölfraction statt der Heizgasfraction einer thermischen Nutzung in dem Dampfspaltverfahren zuzuführen.

[0025] Insbesondere die direkte thermische Nutzung von Komponenten der Pyrolyseölfraction, d.h. der direkten Verbrennung in einem Dampfspaltofen, kann ggf. zu erhöhtem Reinigungsaufwand und erhöhten Stickoxidemissionen führen. Daher sieht eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung eine indirekte Beheizung vor. Hierbei wird das Fluid des ersten Trennabstroms zunächst zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet, die anschließend in die Wärmeenergie umgewandelt wird. Vorteilhaft ist es dabei, wenn unter Verbrennung des Fluids des ersten Trennabstroms ein Dampfstrom erzeugt und zumindest teilweise zur Gewinnung der elektrischen Energie eingesetzt wird. Die Erfindung kann auf diese Weise auf bekannte Dampfturbinentechnik zurückgreifen. Durch die Bereitstellung von Dampf auf unterschiedlichen Druckstufen lassen sich Exergieverluste verringern. Durch die räumliche Entkopplung der Verbrennung von dem Dampfspaltverfahren kann die Verbrennung besser an verbrennungstechnische Ziele, d.h. insbesondere Emissionsarmut und/oder verringerte Rußbildung, angepasst werden. Bei der direkten Verbrennung in einem Dampfspaltofen ist dies hingegen nicht ohne weiteres möglich.

[0026] Ein oder mehrere Dampfspaltöfen, die in dem Dampfspaltverfahren eingesetzt werden, werden damit zumindest teilweise elektrisch beheizt. Das Dampfspaltverfahren kann zusätzlich auch, wie auch nachfolgend erläutert, unter Verwendung weiterer oder zusätzlicher Wärmeenergie durchgeführt werden, die nicht aus elektrischer Energie und/oder unter Verwendung anderer Energieträger erzeugt wird.

[0027] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es durch die zumindest teilweise Beheizung des Dampfspaltverfahrens mittels Energie, die unter Verwendung von Fluid des ersten Trennabstroms gewonnen wird, in dem zweiten Trennabstrom enthaltenes Methan überwiegend oder vollständig den zuvor erläuterten aufwertenden Reaktionen zuzuführen.

[0028] Geht man beispielsweise beim Dampfspalten von Naphtha von einer Methanausbeute von ca. 15% aus, ergibt dies, nimmt man beispielsweise beim Einsatz der oxidativen Methanokopplung eine Selektivität von

60% an, eine Erhöhung der Ethylenausbeute um 9% bezogen auf den Einsatz oder um 30% relativ (Steigerung bei der Naphthaspaltung von 31 auf 40% Ethylenausbeute). Bei einer entsprechenden Anlage, die für eine Produktion einer Million Jahrestonnen ausgelegt ist, können damit 300 Kilotonnen Ethylen pro Jahr zusätzlich erzeugt werden. Dies entspricht einer Erhöhung des Gewinns um 300 Mio. US-Dollar, nimmt man eine Preisdifferenz zwischen Heizgas und Ethylen mit 1.000 US-Dollar pro Tonne an.

[0029] Dadurch, dass die vorliegende Erfindung gemäß der zuvor erläuterten Ausführungsform vorsieht, in dem Dampfspaltverfahren an sich "saubere" elektrische Energie zu verwenden, wird eine entsprechende Anlage deutlich weniger wartungsanfällig als dies bei der direkten Verfeuerung von beispielsweise Pyrolyseöl in einem Dampfspaltofen möglich ist. Es wird dabei vorgeschlagen, den ersten Trennabstrom, also das Pyrolyseöl, räumlich getrennt von dem Dampfspaltofen zu verfeuern und auf diese Weise unter kontrollierten Bedingungen, die sich nicht nach den zu erzielenden Reaktionsbedingungen in dem Dampfspaltverfahren richten müssen, zu verbrennen. Hierdurch kann eine saubere Verbrennung mit geringen Stickoxidemissionen und geringem Reinigungsaufwand erfolgen.

[0030] Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird weitere zur Durchführung des Dampfspaltverfahrens verwendete Wärmeenergie zumindest zeitweise durch Verbrennung von Fluid wenigstens eines weiteren brennbaren Stroms erzeugt. Reicht also beispielsweise die unter Verwendung des Fluids des ersten Trennabstroms erzeugte Wärmeenergie nicht aus, kann wenigstens ein weiterer brennbarer Strom unterstützend eingesetzt werden. Dies ist auch insbesondere dann möglich, wenn der zweite Trennabstrom, der zumindest Methan enthält, zeitweise im Überschuss vorhanden ist oder der Reaktionsprozess, dem der zweite Trennabstrom zumindest zeitweise unterworfen wird, außer Betrieb gesetzt ist.

[0031] Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann auch das Fluid des wenigstens einen weiteren brennbaren Stroms zunächst zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet werden, die anschließend in die weitere Wärmeenergie umgewandelt wird. Die Erzeugung dieser elektrischen Energie kann zusammen mit oder getrennt von der Erzeugung der elektrischen Energie aus dem ersten Trennabstrom erfolgen.

[0032] Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst, dass das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von zusätzlicher Wärmeenergie durchgeführt wird, die aus externer elektrischer Energie gewonnen wird. Unter "externer elektrische Energie" sei insbesondere elektrische Netzenergie verstanden, die einem elektrischen Stromnetz eines Energieversorgers entnommen wird. Externe elektrische Energie kann jedoch auch elektrische Energie sein, die in anderen Anlagen oder unter

Verwendung anderer Energieträger in einem entsprechenden Anlagenpark erzeugt wird.

[0033] Insbesondere kann in diesem Fall eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen, dass ein erster und ein zweiter Betriebsmodus vorgesehen ist, wobei das Dampfspaltverfahren in dem ersten und dem zweiten Betriebsmodus unter Verwendung unterschiedlicher Anteile der aus dem Fluid des ersten Trennabstroms gewonnenen Wärmeenergie, der weiteren Wärmeenergie aus dem oder den weiteren brennbaren Strömen und/oder der zusätzlichen Wärmeenergie aus der externen elektrischen Energie durchgeführt wird. So kann vorgesehen sein, dass die zur Gewinnung der Wärmeenergie verwendete elektrische Energie in dem ersten Betriebsmodus überwiegend oder ausschließlich externe elektrische Energie und in dem zweiten Betriebsmodus überwiegend oder ausschließlich die unter Verwendung zumindest eines Teils des ersten Trennabstroms gewonnene elektrische Energie umfasst. Dies ermöglicht es, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens im Sinne eines an sich bekannten "Peak Shavings" Produktionsspitzen an elektrischer Energie abzufangen, indem diese zur Erzeugung der Wärmeenergie für das Dampfspaltverfahren eingesetzt wird. Dies kann im Fall von Sonnen- oder Windenergie beispielsweise in Zeiten verstärkter Sonneneinstrahlung und/oder erhöhten Windaufkommens erfolgen. Umgekehrt kann außerhalb entsprechender Zeiten, in denen elektrische Energie im Mangel ist, der zweite Betriebsmodus durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann gemäß dieser vorteilhaften Ausführungsform dabei auch umfassen, in dem ersten Betriebsmodus den ersten Trennabstrom, also die Komponenten der Pyrolyseöl- und/oder Pyrolysebenzinfraction, zwischenspeichern, so dass das vorliegende Verfahren gleichzeitig ein Verfahren zur Zwischenspeicherung und Rückgewinnung von elektrischer Energie darstellt.

[0034] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Komponenten wurden bereits bei der Definition von Pyrolyseöl und Pyrolysebenzin erläutert. Mit anderen Worten umfasst eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens, dass der erste Trennabstrom überwiegend oder ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 25 und 70 °C, zwischen 70 und 90 °C, zwischen 90 und 115 °C, zwischen 115 und 145 °C, zwischen 145 und 230 °C, zwischen 145 und 240 °C, zwischen 200 und 400 °C und/oder zwischen 400 und 600 °C enthält. Wie erläutert, sind beliebige Kombinationen entsprechender Siedebereiche möglich. Die Auswahl der thermisch zu verwertenden Komponenten richtet sich insbesondere nach deren Anfall in einem entsprechenden Verfahren und deren anderweitiger Verwertbarkeit bzw. deren kommerziellem Wert. Insbesondere kann sich die Auswahl auch nach der Bildung entsprechender Komponenten bei den für das Dampfspaltverfahren verwendeten Einsätzen und/oder den dort verwendeten Bedingungen richten.

[0035] Wie bereits erläutert, kann im Rahmen der vor-

liegenden Erfindung der Reaktionsprozess, dem der zweite Trennabstrom zumindest teilweise unterworfen wird, die Herstellung von Synthesegas umfassen. Hierzu wird insbesondere ein zweiter Trennabstrom eingesetzt, der Methan und Wasserstoff umfasst oder es wird dem zweiten Trennabstrom, falls dieser ausschließlich aus Methan besteht, zusätzlicher Wasserstoff zugespeist.

[0036] Wie ebenfalls erläutert, werden vorteilhafter Weise aus zumindest einem Teil des Synthesegases Kohlenwasserstoffe und/oder Oxygenate hergestellt. Unter Oxygenaten werden typischerweise Ether und Alkohole verstanden. Neben Methyl-tert-butylether (MTBE, engl. methyl tertiary butyl ether) kommen beispielsweise tert-Amylmethylether (TAME, tertiary amyl methyl ether), tert-Amylethylether (TAEE, tertiary amyl ethyl ether), Ethyl-tert-butylether (ETBE, ethyl tertiary butyl ether) und Diisopropylether (DIPE, diisopropyl ether) zum Einsatz. Als Alkohole werden beispielsweise Methanol, Ethanol und tert-Butanol (TBA, tertiary butyl alcohol) verwendet. Zu den Oxygenaten zählt insbesondere auch Dimethylether (DME, dimethyl ether). Die Erfindung eignet sich auch zur Verwendung mit anderen Oxygenaten.

[0037] Gemäß einer gängigen Definition, die auch hier Anwendung findet, handelt es sich bei Oxygenaten um Verbindungen, die wenigstens eine kovalent an ein Sauerstoffatom gebundene Alkylgruppe aufweisen. Die wenigstens eine Alkylgruppe kann bis zu fünf, bis zu vier oder bis zu drei Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere weisen die Oxygenate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung von Interesse sind, Alkylgruppen mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen auf, insbesondere handelt es sich um Methylgruppen. Insbesondere handelt es sich um einwertige Alkohole und Dialkylether wie Methanol und Dimethylether oder entsprechende Mischungen.

[0038] Bezüglich der Merkmale und Vorteile der oxidativen Methanokopplung, der der zweite Trennabstrom ebenfalls zumindest teilweise unterworfen werden kann, sei auf die obigen Erläuterungen verwiesen.

[0039] Die vorliegende Erfindung erstreckt sich ferner auf eine Anlage zu Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Diese weist Mittel auf, die dazu eingerichtet sind, einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe enthaltende Dampfspalteinsatzströme unter Erhalt eines oder mehrerer Dampfspaltabströme einen Dampfspaltverfahren zu unterwerfen und aus Fluid des oder der Dampfspaltabströme einen ersten Trennabstrom, der überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 25 °C aufweist, sowie einen zweiten Trennabstrom, der zumindest Methan enthält, zu bilden. Eine derartige Anlage zeichnet sich durch Mittel aus, die dazu eingerichtet sind, Fluid des zweiten Trennabstroms einem Reaktionsprozess zu unterwerfen, in dem ein Reaktionsabstrom gebildet wird, der organische Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthält, und das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von Wärmeenergie durchzuführen, die aus Fluid des ersten

Trennabstroms gewonnen wird.

[0040] Eine derartige Anlage profitiert von den zuvor erläuterten Merkmalen und Vorteilen, auf die daher ausdrücklich verwiesen wird. Vorteilhafterweise ist eine entsprechende Anlage zur Durchführung eines Verfahrens eingerichtet, wie es zuvor erläutert wurde.

[0041] Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert, in denen eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dargestellt ist.

[0042] Kurze Beschreibung der Zeichnung

Figur 1 zeigt ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans.

Figur 2 zeigt ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

[0043] In Figur 1 ist ein Verfahren gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans dargestellt und insgesamt mit 100 bezeichnet.

[0044] In dem Verfahren wird ein Dampfspalteinsatzstrom a, der auch einen oder mehrere Recycleströme umfassen kann, einem oder mehreren Dampfspaltöfen 1 zugeführt, die zur Durchführung eines Dampfspaltverfahrens eingerichtet sind.

[0045] Dem oder den Spaltöfen 1 kann ein Dampfspaltabstrom b entnommen und einer Trenneinrichtung 2 zugeführt werden. In der Trenneinrichtung 2 wird, typischerweise in einer Primärfractionierung, ein Trennabstrom c ("erster" Trennabstrom) gebildet, der überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 25 °C aufweist, also Komponenten der Pyrolysebenzin- und/oder Pyrolyseölfraction umfasst. Ferner wird in der Trenneinrichtung 2 ein zweiter Trennabstrom d gebildet, der zumindest Methan, gegebenenfalls auch Wasserstoff, wie zuvor erläutert, enthält, und arm an höheren Kohlenwasserstoffen ist. Weitere Trennabströme sind mit e bis h angegeben. Diese umfassen beispielsweise Ethylen e, Propylen f, eine Kohlenwasserstoffraction mit Kohlenwasserstoffen mit vier Kohlenstoffatomen g und eine separate Pyrolysebenzinfraction h.

[0046] Der erste Trennabstrom c wird in dem dargestellten Beispiel einer Dampferzeugungseinheit 3 zugeführt. Das Pyrolyseöl und/oder Pyrolysebenzin des ersten Trennabstroms c wird in der Dampferzeugungseinheit 3, gegebenenfalls mit wenigstens einem weiteren brennbaren Strom q und/oder Sauerstoff oder einem sauerstoffreichen Strom, verbrannt.

[0047] In der Dampferzeugungseinheit 3 wird ein Dampfstrom k gebildet, der eine Generatoreinheit 4 mit einem oder mehreren Generatoren antreibt. Mittels des oder der Generatoren wird elektrische Energie, wie hier

mit I veranschaulicht, gewonnen. Mit dieser elektrischen Energie I und gegebenenfalls weitere elektrische Energie m wird, wie hier insgesamt mit n bezeichnet, ein Heizer 5 betrieben, der Wärmeenergie, hier mit o veranschaulicht, für den oder die Spaltöfen 1 bereitstellt. Weitere Wärmeenergie kann beispielsweise mittels eines Brenners 6 aus einem oder mehreren weiteren brennbaren Strömen p bereitgestellt werden.

[0048] Eine nicht dargestellte Steuereinheit kann vorgesehen sein, die beispielsweise dazu eingerichtet ist, die Anteile der elektrischen Energie I, der elektrischen Energie m, des oder der weiteren Ströme q bzw. p und weitere Parameter einzustellen, insbesondere den zuvor erläuterten ersten und zweiten Betriebsmodus durchzuführen.

[0049] Ferner umfasst das dargestellte Verfahren 100, den zweiten Trennabstrom b in wenigstens einer Reaktionseinheit 6 zumindest teilweise einem Reaktionsprozess zu unterwerfen, in dem ein Reaktionsabstrom i gebildet wird. Dieser enthält organische Verbindungen mit zwei Kohlenstoffatomen.

[0050] In Figur 2 ist ein Verfahren gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans dargestellt und insgesamt mit 200 bezeichnet.

[0051] Ein oder mehrere Dampfspaltverfahren bzw. -schritte, dem oder denen ein geeigneter Einsatz A zugeführt wird, sind hier mit 10 bezeichnet. Ein oder mehrere Dampfspaltabströme B werden zunächst einer Öl- und Wasserwäsche 20 zugeführt, wobei, wie erwähnt, ein (Roh-)Pyrolyseölstrom C und ein (Roh-)Pyrolysebenzinstrom D abgetrennt werden. Ein Dampfstrom U kann in das oder die Dampfspaltverfahren 10 zurückgeführt werden. Der Pyrolyseölstrom C und der Pyrolysebenzinstrom D können in beliebiger Weise aufbereitet und in Fraktionen getrennt werden, wobei letztlich ein Trennabstrom E ("erster" Trennabstrom) gewonnen wird, der zur Gewinnung von Wärmeenergie zumindest zeitweise in dem oder den Dampfspaltverfahren 10 thermisch verwertet wird. Es kann eine direkte Verwertung oder eine Gewinnung von elektrischer Energie, wie oben erläutert, erfolgen. Weitere Wärmeenergie kann zumindest zeitweise aber auch über einen weiteren brennbaren Strom F bereitgestellt werden. Anteile der Ströme C und D können als Produkte aus dem Verfahren 200 ausgeleitet werden.

[0052] Ein nach der Öl- und Wasserwäsche 20 verbleibender Strom G wird einer Verdichtung und Trocknung 30 unterworfen, wo nochmals ein Pyrolysebenzinstrom H anfallen kann. Es verbleibt ein Strom I, der einer Tieftemperaturtrennung 40 zugeführt werden kann. In der Tieftemperaturtrennung 40 fallen ein Brenngasstrom K, ein Ethanstrom L, ein Ethylenstrom M und ein Strom N aus Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen an. Der Strom N wird einer weiteren Trennung 50 unterzogen, in der ein weiterer Pyrolysebenzinstrom O, ein Propanstrom P, ein Propylenstrom Q und ein Strom R aus Kohlenwasserstoffen mit vier Kohlenstoff-

atomen anfällt.

[0053] Der Brenngasstrom K, der Ethanstrom L und der Propanstrom P werden herkömmlicherweise in das oder die Dampfspaltverfahren zurückgeführt, wobei der Brenngasstrom K herkömmlicherweise verfeuert wird. Ist eine aufwertende Reaktion 60, im dargestellten Beispiel ein Schritt zur oxidativen Methankopplung, vorgesehen, ist es vorteilhaft, das Methan des Brenngasstroms K diesem zuzuführen, wie mit Strom S veranschaulicht. Entsprechendes kann auch für den Ethanstrom L gelten, wie mit Strom T gezeigt. Eine Verringerung der Feuerungsleistung wird im Rahmen der dargestellten Ausführungsform durch die Verbrennung von Pyrolyseöl und/oder Pyrolysebenzin oder entsprechender Komponenten ausgeglichen.

Patentansprüche

1. Verfahren (100) zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, bei dem ein oder mehrere, Kohlenwasserstoffe enthaltende Dampfspalteinsatzströme (a) unter Erhalt eines oder mehrerer Dampfspaltabströme (b) einem Dampfspaltverfahren unterworfen werden, wobei aus Fluid des oder der Dampfspaltabströme (b) ein erster Trennabstrom (c), der überwiegend oder ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 25 °C aufweist, sowie ein zweiter Trennabstrom (d), der zumindest Methan enthält, gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** Fluid des zweiten Trennabstroms (d) einem Reaktionsprozess unterworfen wird, in dem ein Reaktionsabstrom (i) gebildet wird, der organische Verbindungen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen enthält, und dass das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von Wärmeenergie (o) durchgeführt wird, die aus Fluid des ersten Trennabstroms (c) gewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Fluid des ersten Trennabstroms (c) zunächst zur Erzeugung von elektrischer Energie (n) verwendet wird, die anschließend in die Wärmeenergie (o) umgewandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem unter Verbrennung des Fluids des ersten Trennabstroms (c) ein Dampfstrom (k) erzeugt und zumindest teilweise zur Gewinnung der elektrischen Energie eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von weiterer Wärmeenergie durchgeführt wird, die aus Fluid wenigstens eines weiteren brennbaren Stroms (p) gewonnen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem auch das Fluid

- des wenigstens einen brennbaren Stroms (p) zunächst zur Erzeugung von elektrischer Energie (n) verwendet wird, die anschließend in die weitere Wärmeenergie umgewandelt wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von zusätzlicher Wärmeenergie durchgeführt wird, die aus externer elektrischer Energie (m) gewonnen wird.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, das einen ersten und einen zweiten Betriebsmodus umfasst, wobei das Dampfspaltverfahren in dem ersten und dem zweiten Betriebsmodus unter Verwendung unterschiedlicher Anteile der aus dem Fluid des ersten Trennabstroms (c) gewonnenen Wärmeenergie, der weiteren Wärmeenergie und/oder der zusätzlichen Wärmeenergie durchgeführt wird.
- 15
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der erste Trennabstrom (c) überwiegend oder ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 25 und 70 °C, zwischen 70 und 90 °C, zwischen 90 und 115 °C, zwischen 115 und 145 °C, zwischen 145 und 230 °C, zwischen 145 und 240 °C, zwischen 200 und 400 °C und/oder zwischen 400 und 600 °C enthält.
- 20
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Reaktionsprozess, dem der zweite Trennabstrom (d) zumindest teilweise unterworfen wird, die Herstellung von Synthesegas umfasst.
- 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem aus zumindest einem Teil des Synthesegases Kohlenwasserstoffe und/oder Oxygenate hergestellt werden.
- 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem dem der Reaktionsprozess, dem der zweite Trennabstrom (d) zumindest teilweise unterworfen wird, eine oxidative Methankopplung umfasst.
- 35
12. Anlage zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, mit Mitteln, die dazu eingerichtet sind, einen oder mehrere, Kohlenwasserstoffe enthaltende Dampfspalteinsatzströme (a) unter Erhalt eines oder mehrerer Dampfspaltabströme (b) einem Dampfspaltverfahren zu unterwerfen und aus Fluid des oder der Dampfspaltabströme (b) einen ersten Trennabstrom (c), der überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mehr als 25 °C aufweist, sowie einen zweiten Trennabstrom (d), der zumindest Methan enthält, zu bilden, **gekennzeichnet durch** Mittel, die dazu eingerichtet sind, Fluid des zweiten Trennabstroms (d) einem Reaktionsprozess zu unterwerfen, in dem ein Reaktionsabstrom (i) gebildet wird, der organische Verbindungen mit wenigstens zwei Koh-
- 40
- 45
- 50
- 55
- lenstoffatomen enthält, und das Dampfspaltverfahren zumindest zeitweise unter Verwendung von Wärmeenergie (o) durchzuführen, die aus Fluid des ersten Trennabstroms (c) gewonnen wird.
13. Anlage nach Anspruch 12, die Mittel aufweist, die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 eingerichtet sind.

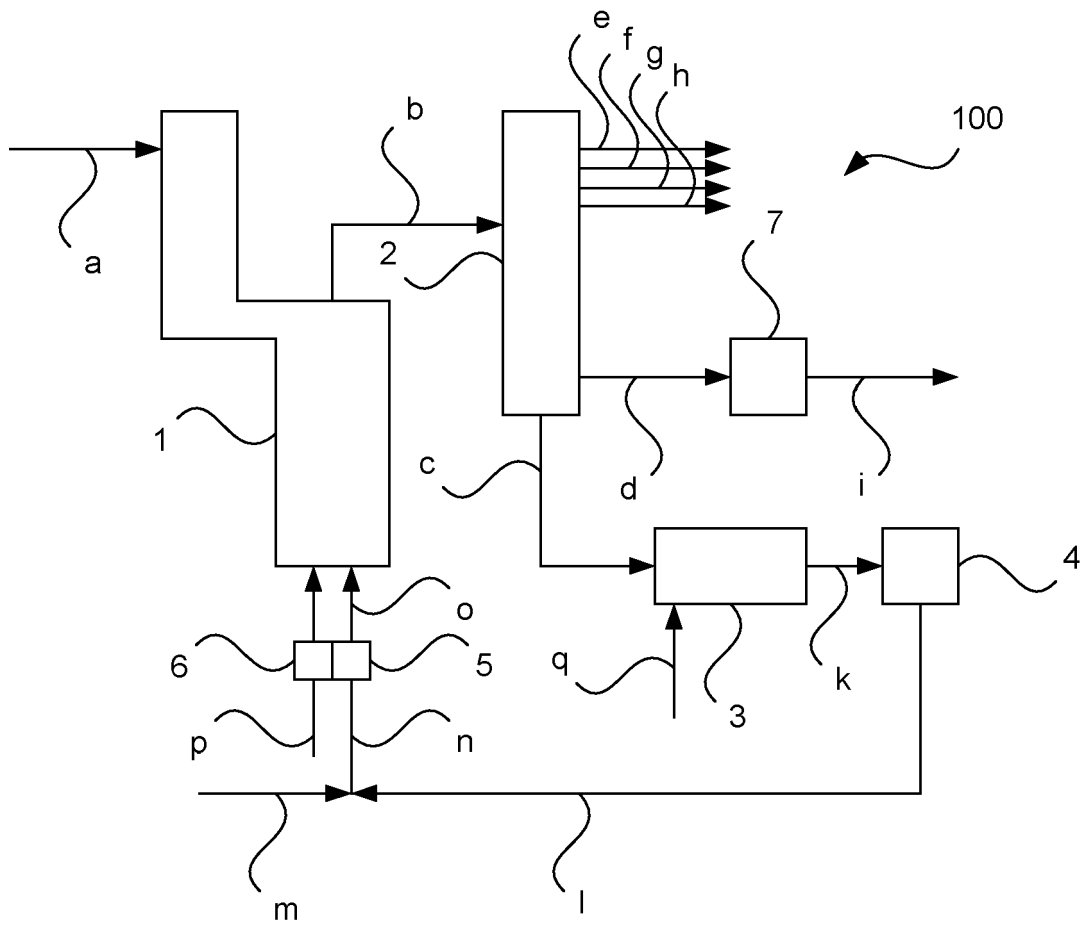


Fig. 1

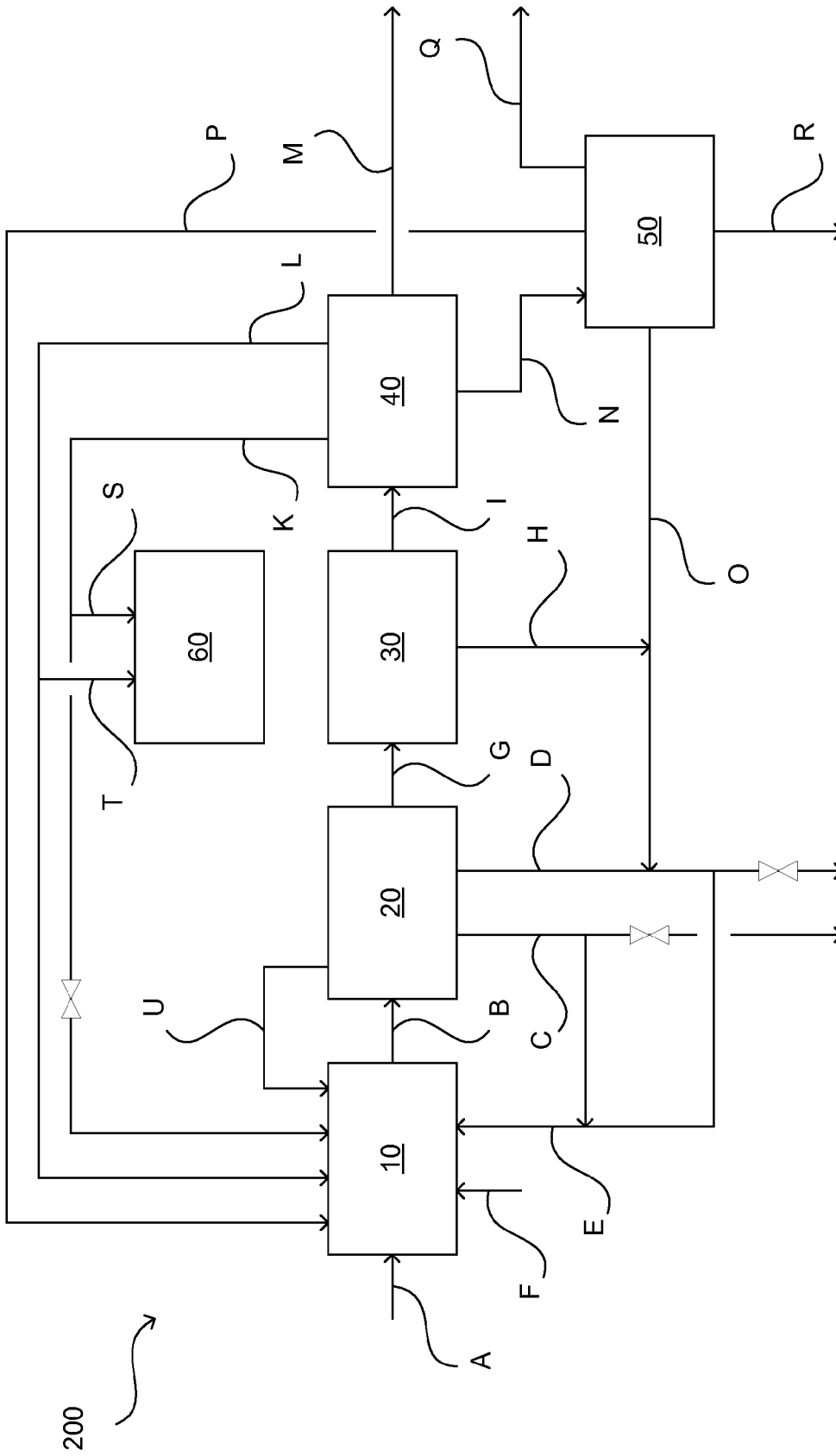


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 15 15 5244

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 711 348 A1 (LINDE AG [DE]) 26. März 2014 (2014-03-26)	1,8, 11-13	INV. C07C4/04
Y	* Absätze [0013], [0019], [0024], [0025]; Abbildung 1 *	2-7,9,10	C10G9/36
Y	US 2006/116543 A1 (BELLET SERGE [FR] ET AL) 1. Juni 2006 (2006-06-01)	2-7	
A	* Absätze [0009], [0011], [0018] *	1,8-13	
Y	US 5 254 781 A (CALAMUR NARASIMHAN [US] ET AL) 19. Oktober 1993 (1993-10-19)	9,10	
A	* Spalte 4, Zeilen 43-65 * * Spalte 5, Zeilen 30-34 *	1-8, 11-13	
A,D	Heinz Zimmermann ET AL: "Ethylene" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 15. April 2009 (2009-04-15), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, XP055007506, ISBN: 978-3-52-730673-2 DOI: 10.1002/14356007.a10_045.pub3, * Seiten 5,6,35 *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C07C C10G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlussdatum der Recherche 24. August 2015	Prüfer Galleiske, Anke
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503_03_82 (P04C03)

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

EP 15 15 5244

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

24-08-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2711348 A1	26-03-2014	AU 2013320667 A1	19-03-2015
		CA 2881751 A1	27-03-2014
		CN 104781217 A	15-07-2015
		DE 102012018602 A1	20-03-2014
		EP 2711348 A1	26-03-2014
		PH 12015500608 A1	27-07-2015
		WO 2014044387 A1	27-03-2014

US 2006116543 A1	01-06-2006	AT 236234 T	15-04-2003
		AU 5993400 A	30-01-2001
		CA 2377770 A1	18-01-2001
		CN 1358222 A	10-07-2002
		DE 60001946 D1	08-05-2003
		DE 60001946 T2	08-01-2004
		EP 1192236 A1	03-04-2002
		ES 2194754 T3	01-12-2003
		FR 2796078 A1	12-01-2001
		JP 4585729 B2	24-11-2010
		JP 2003504485 A	04-02-2003
		US 2006116543 A1	01-06-2006
		WO 0104236 A1	18-01-2001

US 5254781 A	19-10-1993	AT 144970 T	15-11-1996
		AT 165593 T	15-05-1998
		DE 69215080 D1	12-12-1996
		DE 69215080 T2	06-03-1997
		DE 69225334 D1	04-06-1998
		DE 69225334 T2	17-12-1998
		EP 0575579 A1	29-12-1993
		EP 0623101 A1	09-11-1994
		ES 2093402 T3	16-12-1996
		JP H06506482 A	21-07-1994
		JP H07502733 A	23-03-1995
		US 5254781 A	19-10-1993
		WO 9313037 A1	08-07-1993
WO 9313039 A1	08-07-1993		

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. April 2007, 15 [0002]
- **ZAVYALOVA, U. et al.** Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, 1935-1947 [0004]
- DME Production Technologies. DME Handbook des Japan DME Forum. 2007 [0005]
- Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [0015] [0018]