

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Mai 2008 (29.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/061938 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/333 (2006.01) C07C 401/00 (2006.01)  
C07C 15/46 (2006.01) A61K 31/593 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/062445

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. November 2007 (16.11.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06124421.6 20. November 2006 (20.11.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOUSSIN, Christophe [FR/DE]; Heinrich-Lanz Str. 36, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR THE DEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS, ENTAILING DEHYDROGENATION AND OXIDATION STEPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DEHYDRIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN BEINHALTEND DEHYDRIERUNGS- UND OXIDATIONSSCHRITTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing styrene by the dehydrogenation of ethyl benzene, comprising steps (i) to (iii): (i) in a first dehydrogenation step, a gas mixture containing ethyl benzene and optionally water vapour is brought into contact with a first dehydrogenation catalyst A, producing a reaction gas containing ethyl benzene, styrene and hydrogen, (ii) in an oxidation step, the reaction gas obtained in the first dehydrogenation step is brought into contact with oxygen in the presence of an oxidation catalyst, whereby the hydrogen is at least partially burnt, (iii) in a second dehydrogenation step, the reaction gas obtained in the oxidation step is brought into contact with a second dehydrogenation catalyst B, which is characterised in that the molar ratio of hydrogen to ethyl benzene in the reaction gas obtained according to the first dehydrogenation step is greater than 0.4.

(57) Zusammenfassung: Das vorliegende Verfahren betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol umfassend die Schritt (i) bis (iii): (i) In-Kontakt-Bringen eines Gasgemisches beinhaltend Ethylbenzol und gegebenenfalls Dampf in einem ersten Dehydrierungsschritt mit einem ersten Dehydrierungskatalysator A, wobei ein Reaktionsgas beinhaltend Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff gebildet wird, (ii) In-Kontakt-Bringen des aus dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem Oxidationsschritt mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Oxidationskatalysators, wobei zumindest teilweise der Wasserstoff verbrannt wird, (iii) In-Kontakt-Bringen des aus dem Oxidationsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem zweiten Dehydrierungsschritt mit einem zweiten Dehydrierungskatalysator B, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol in dem nach dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgas größer als 0,4 ist.

WO 2008/061938 A2

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen beinhaltend Dehydrierungs- und Oxidationsschritte

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol.

10 Die Herstellung von Styrol mittels Dehydrierung von Ethylbenzol wird üblicherweise durch Mischen von Ethylbenzol mit Wasserdampf und Einleiten dieser Mischung in ein mit Dehydrierkatalysatoren gestückten Festbettreaktor durchgeführt. Da die Dehydrierungsreaktion von Ethylbenzol endotherm ist, sinkt die Temperatur mit fortschreitender Reaktion und verlangsamt somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Zusätzlich steigt mit fortschreitender Reaktion der Gehalt an Wasserstoff, wobei sich ein hoher Gehalt an  
15 Wasserstoff negativ auf die Dehydrierungsreaktion auswirkt und die Reaktionsgeschwindigkeit bei fortschreitender Reaktion weiter verlangsamt.

20 Um dieses Problem zu lösen, ist man dazu übergegangen, das Produktgemisch des Dehydrierprozesses mit Sauerstoff zu mischen, in einen mit Oxidationskatalysatoren bestückten Festbettreaktor zu leiten und selektiv den Wasserstoff zu verbrennen. Anschließend wird das erhaltene Reaktionsgas wiederum in einen mit Dehydrierkatalysatoren gestückten Festbettreaktor eingeleitet und weiter umgesetzt.

25 Somit wird nach dem Oxidationsschritt ein Gasgemisch mit einer reduzierten Menge an Wasserstoff erhalten, das ferner durch die Verbrennungsreaktion eine hohe Temperatur aufweist, so dass der anschließende Dehydrierungsprozess mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden kann.

30 Folglich führen Dehydrierungsprozesse, die in mehrere Stufen unterteilt sind und zwischen den einzelnen Stufen Oxidationsprozesse aufweisen, letztendlich zu einem sehr hohen Umsatz an Ethylbenzol.

35 Neben den beschriebenen Vorteilen weisen die Dehydrierungsprozesse mit kombiniertem Oxidationsschritt leider einige Nachteile auf. Ein Nachteil dieser Verfahren liegt darin, dass nach einer längeren Operationszeit die Styrolausbeute, insbesondere in dem ersten Dehydrierungsreaktor, deutlich sinkt.

40 In EP-A 1 229 011 wird dieses Problem gelöst, in dem Wasserstoff dem Reaktionsgemisch, das den Oxidationsschritt verlässt, zugeführt wird. Es wird beschrieben, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Styrol beim Eintritt in den zweiten Dehydrierreaktor vorteilhaft zwischen 0,9 und 1,3 liegt. Ferner wird in EP-A 1 229 011 empfohlen im Eingangsbereich des zweiten Dehydrierschritts einen Styrol-Katalysator mit verringerter Kaliumflucht rate einzusetzen. In dem Fall, das verschiedene Dehydrierkatalysa-

toren verwendet werden, sollte der weniger aktive Katalysator stromaufwärts und der im Vergleich aktivere Katalysator stromabwärts eingesetzt werden.

Ein Nachteil der Lösung von EP-A 1 229 011 liegt darin, dass durch die erhöhte Wasserstoffmenge in dem zweiten Dehydrierungsschritt der Umsatz in diesem Schritt negativ beeinflusst wird.

Ein weiteres Problem bei dem beschriebenen Dehydrierungsprozess mit kombinierter Oxidation besteht darin, dass in dem Oxidationsschritt neben Wasserstoff auch das Produkt Styrol und das Edukt Ethylbenzol verbrannt werden, so dass zum einen die Ausbeute an Styrol negativ beeinflusst wird und zum andere der gewünschte Energieeintrag aus der Wasserstoffverbrennung niedriger ausfällt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach, ein effizienteres Verfahren zur Herstellung von Styrol aufzuzeigen, das die Nachteile des Stands der Technik überwindet.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Sytrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol aufgefunden, das eine hohe Styrolausbeute auch nach einer langen Betriebszeit gewährleistet, umfassend die Schritt (i) bis (iii):

- (i) In-Kontakt-Bringen eines Gasgemisches beinhaltend Ethylbenzol und gegebenenfalls Dampf in einem ersten Dehydrierungsschritt mit einem ersten Dehydrierungskatalysator A, wobei ein Reaktionsgas beinhaltend Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff gebildet wird,
- (ii) In-Kontakt-Bringen des aus dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem Oxidationsschritt mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Oxidationskatalysators, wobei zumindest teilweise der Wasserstoff verbrannt wird,
- (iii) In-Kontakt-Bringen des aus dem Oxidationsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem zweiten Dehydrierungsschritt mit einem zweiten Dehydrierungskatalysator B,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol in dem nach dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgas größer als 0,4 ist.

Vorteilhaft ist das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol nach den ersten Schritt (i) größer als 0,45, bevorzugt größer als 0,5, insbesondere größer als 0,55.

Das im Vergleich zum Stand der Technik hohe molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol kann durch Einsatz eines sehr aktiven Dehydrierungskatalysators in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) erreicht werden.

Das hohe molare Verhältnis kann aber auch durch zusätzliche Zufuhr von Wasserstoff vor dem Oxidationsschritt erreicht werden. Beispielsweise wird der Wasserstoff am Ende des ersten Dehydrierungsschritts, zwischen dem ersten Dehydrierungsschritt und dem Oxidationsschritt und/oder am Anfang des Oxidationsschritts zugeführt.

5

Bevorzugt wird das molare Verhältnis durch den Einsatz eines sehr aktiven Dehydrierungskatalysators in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) erreicht.

10 Im Stand der Technik wird allgemein zwischen sehr aktiven und sehr selektiven Dehydrierkatalysatoren unterschieden. Sehr aktive Dehydrierkatalysatoren können vorteilhaft bei einer niedrigen Reaktions-Temperatur als sehr selektive Dehydrierkatalysatoren betrieben werden. Diese hohe Aktivität wird allgemein auf Kosten der Selektivität erreicht. Sehr selektive Dehydrierkatalysatoren benötigen hingegen eine im Vergleich höhere Reaktions-Temperaturen. Die höhere Selektivität wird allgemein auf Kosten der  
15 Aktivität erreicht.

Der Wert der "Aktivität" wird anhand des molaren Umsatzes von Ethylbenzol bestimmt. Der Wert der "Selektivität" wird anhand des molaren Umsatzes von Ethylbenzol zu Styrol bestimmt.

20

Die Performance von Katalysatoren wird beispielsweise in Form von einem "Temperaturparameter" und einem "Selektivitätsparameter" angegeben. Als Temperatur Parameter wird in der vorliegenden Erfindung die Temperatur verstanden, bei der ein Katalysator einen Umsatz an Ethylbenzol von 65 % erreicht, wobei der Selektivitätsparameter die bei dieser Temperatur erreichte Selektivität beschreibt. Demnach ist der Temperaturparameter um so geringer, um so aktiver der jeweilige Katalysator ist. Der Selektivitätsparameter ist um so höher, je höher die Selektivität ist.

25

30 Sehr aktive, sowie sehr selektive Dehydrierungskatalysatoren sind dem Fachmann allgemein bekannt. Bei den Dehydrierkatalysatoren handelt es sich in der Regel um eisenoxidhaltige Katalysatoren, wie beispielsweise in der DE-A 101 54 718 beschrieben. Als Eisenoxide können alle dem Fachmann bekannten Eisenoxide verwendet werden.

35 Um die Katalysatoraktivität/Katalysatorselektivität zu beeinflussen, weist der Dehydrierungskatalysator üblicherweise neben dem Eisenoxid weitere Komponenten auf. Die Art und Weise der Aktivitäts- oder Selektivitätssteigerung ist dem Fachmann allgemein bekannt und beispielsweise in WO 2004/769 auf den Seiten 8 bis 10 und Seite 14 bis 15 beschrieben. Bekannt als weitere Komponenten sind beispielsweise Lanthanoide,  
40 insbesondere Cer; Molybdän, Kupfer und/oder Chrom; Alkalimetalle, insbesondere Kalium und/oder Cäsium; Erdalkalimetalle, insbesondere Magnesium und/oder Calci-

um; oder gegebenenfalls weitere Komponente, insbesondere Mangan, Zink, Titan, Vanadium und/oder Wolfram.

5 Dehydrierungskatalysatoren mit hoher Aktivität und hoher Selektivität können sich beispielsweise in einer oder mehreren komponentischen Aspekten unterscheiden, beispielsweise in der Quelle, der Auswahl und der Menge einzelner oder mehrerer Dotierungskomponenten. Die Dehydrierungskatalysatoren können sich aber auch in ihrer Oberflächenstruktur unterscheiden, beispielsweise in der BET-Oberfläche, in der Porengröße oder im Porenvolumen.

10

Vorteilhaft ist der mittlere Porendurchmesser des selektiveren Katalysators größer als der mittlere Porendurchmesser des aktiveren Katalysators.

15 Vorteilhaft weist der in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) zu verwendende Dehydrierungskatalysator einen Temperaturparameter von 570 bis 655°C, bevorzugt von 580 bis 645°C, insbesondere von 605 bis 640°C auf.

20 Die Herstellweise der Dehydrierungskatalysatoren ist dem Fachmann ebenso allgemein bekannt und beispielsweise in WO 2004/769 auf den Seiten 10 bis 12 beschrieben. Die Dehydrierungskatalysatoren werden üblicherweise in Form von Vollzylindern, Sternsträngen oder zahnradförmigen Strängen eingesetzt, wie beispielsweise in der EP-A 1 027 928 oder EP-A 423 694 beschrieben.

25 Das dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegenden Prinzip, ein kombiniertes Dehydrierungsverfahrens beinhaltend Dehydrierungs- und Oxidationsschritte zu verwenden, ist allgemein bekannt und beispielsweise in US 4,565,898 oder in US 4,599,471 beschrieben.

30 Die Dehydrierungsreaktion kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise wie in WO 2005/97715, Seite 5, Zeilen 17 bis 35, beschrieben.

35 Die Eintrittstemperatur in den ersten Dehydrierungs-Reaktor liegt somit vorteilhaft bei 570 bis 655°C, bevorzugt von 580 bis 645°C, insbesondere von 605 bis 640°C.

Das Ethylbenzol, das dem ersten Dehydrierungsschritt zugeführt wird, liegt vorteilhaft mit Wasserdampf gemischt vor. Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol liegt üblicherweise zwischen 1 bis 15, bevorzugt zwischen 1 bis 10.

40 Allgemein werden bei diesem Verfahren zwei oder mehrere Dehydrierungsschritte in Reihe geschaltet. Gegebenenfalls können auch einige Dehydrierungsschritte parallel verlaufen. Es befindet sich mindestens zwischen zwei Dehydrierungsschritt ein Oxida-

tionsschritt, vorteilhaft befindet sich mindestens zwischen dem ersten und dem zweiten Dehydrierungsschritt ein Oxidationsschritt. Vorteilhaft befindet sich zwischen je zwei Dehydrierungsschritten ein Oxidationsschritt. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren drei Dehydrierungsschritte auf, wobei zwischen dem ersten und dem zweiten Dehydrierungsschritt ein Oxidationsschritt und gegebenenfalls zwischen dem zweiten und dem dritten Dehydrierungsschritt ein Oxidationsschritt integriert ist.

Als Dehydrierungsreaktoren oder als Oxidationsreaktoren können beispielsweise Festbettreaktoren bzw. Radialreaktoren verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Stufen (ii) und (iii) und gegebenenfalls weitere kombinierte Oxidations- und Dehydrierungsschritte in je einem Reaktor vereint. Vorteilhaft sind die Katalysatoren so angeordnet, dass das Reaktionsgas erst die Oxidationskatalysatoren durchströmt und anschließend die Dehydrierungskatalysatoren. Bevorzugt werden Radialstromreaktoren verwendet, bei denen die Katalysatorbetten von Oxidations- und Dehydrierungskatalysatoren konzentrisch ineinander angeordnet und gegebenenfalls durch zylindrische Siebe von einander getrennt sind. Der Oxidationskatalysator wird dann als innere der beiden konzentrisch angeordneten annähernd hohlzylindrischen Schüttungen eingesetzt. Das Volumenverhältnis der Schüttungen von Oxidationskatalysator und Dehydrierkatalysator pro Reaktor beträgt in der Regel 0,1:1 bis 1:1, bevorzugt 0,15:1 bis 0,6:1, insbesondere 0,2:1 bis 0,4:1.

Gegebenenfalls befindet sich nach der Stufe (i), dem ersten Dehydrierungsschritt, eine dem Fachmann allgemein bekannte Kaliumfalle.

Ferner kann das Oxidationsverfahren nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise wie in WO 2005/97715, Seite 4, Zeilen 1 bis 15 und Seite 5, Zeile 37 bis Seite 6, Zeile 5 beschrieben.

Vorteilhaft wird neben Sauerstoff und gegebenenfalls Wasserdampf auch Stickstoff dem Reaktionsgas aus der Stufe (i) zugefügt. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff ist dabei vorteilhaft kleiner als 25 %.

Als Oxidationskatalysatoren können alle dem Fachmann bekannte Oxidationskatalysatoren verwendet werden, beispielsweise Edelmetallkatalysatoren wie in WO 2005/97715 auf der Seite 2, Zeile 10 bis Seite 3, Zeile 4 oder in EP-A 826 418 beschrieben.

Vorteilhaft wird als Oxidationskatalysator ein Katalysator verwendet, der, geträgert auf im wesentlichen  $\alpha$ -Aluminiumoxid, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Platin und 0,01 bis 0,1 Gew.-% Zinn, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators enthält.

Die Oxidationskatalysatoren können nach allen den Fachmann bekannten Herstellverfahren hergestellt werden, wie beispielsweise in WO 2005/97715, in EP-A 826 418 oder in US 6,280,608 beschrieben. Vorteilhaft erfolgt das Aufbringen der aktiven Komponenten des Katalysators durch Tränkung.

5

Die Wasserstoff-Selektivität in der Oxidationsreaktion ist vorteilhaft größer als 70 %, bevorzugt größer als 80 %, insbesondere größer als 85 % gemessen am Anfang der zwei- bis drei-jährigen Laufzeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10 Vorteilhaft beträgt die Reaktionstemperatur beim Eintritt in den zweiten Dehydrierungsschritt (Stufe iii) 580 bis 655°C, bevorzugt 590 bis 650°C, insbesondere 610 bis 645°C.

Vorteilhaft wird somit in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) im Vergleich zum zweiten Dehydrierungsschritt (iii) ein Katalysator eingesetzt, der einen geringeren Temperaturparameter (T) aufweist. Ferner weist der Katalysator in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) im Vergleich zum zweiten Dehydrierungsschritt (iii) einen geringeren Selektivitätsparameter (S) aufweist ( $T_A < T_B$  und  $S_A < S_B$ ).

15

20 Dementsprechend wird in dem zweiten Dehydrierungsschritt (iii) im Vergleich zum ersten Dehydrierungsschritt (i) ein Katalysator eingesetzt, der einen höheren Temperaturparameter (T) und einen höheren Selektivitätsparameter (S) aufweist ( $T_A < T_B$  und  $S_A < S_B$ ).

20

Vorteilhaft weist der Katalysator in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) einen Temperaturparameter auf, der um mindestens 1°C, bevorzugt um mindestens 5°C, besonders bevorzugt um mindestens 10°C, insbesondere um mindestens 20°C geringer ist als der Temperaturparameter des Katalysators des zweiten Dehydrierungsschritts (iii).

25

30 Beispielsweise können als Dehydrierungskatalysatoren in dem zweiten Dehydrierungsschritt (iii) Katalysatoren verwendet werden, die unter teilweisen oder vollständigen Einsatz von sekundärem Katalysatormaterial hergestellt wurden, wie sie in der internationalen Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2006/064178 beschrieben ist. Unter dem Begriff „sekundäres Katalysatormaterial“ wird in der vorliegenden Erfindung bereits gebrauchtes/verwendetes/deaktiviertes, gegebenenfalls aufbereitetes Katalysatormaterial verstanden.

35

Vorteilhaft werden in dem zweiten Dehydrierungsschritt Katalysatoren eingesetzt enthaltend ein Gemisch aus 10 bis 70 Gew.-% gemahlenem, gegebenenfalls bei 100 bis 1500°C kalziniertem sekundärem Katalysatormaterial eines gebrauchten (De)Hydrierkatalysators enthaltend Eisenoxid und 30 bis 90 Gew.-% des korrespondierenden frischen Katalysatormaterials enthaltend Eisenoxid, wobei das Eisenoxid des

40

frischen Katalysatormaterials überwiegend in Form von Hämatit oder Kaliumferritphasen vorliegt.

5 Falls ein dritter oder weitere Dehydrierungsschritt erfolgt, der keinen kombinierten Oxidationsschritt umfasst, wird vorteilhaft vor dem Eintritt in den dritten oder weiteren Dehydrierungsschritt das Reaktionsgemisch über einen Wärmetauscher mittels beispielsweise überhitztem Dampf auf die gewünschten Temperaturen gebracht.

10 Falls ein dritter oder weitere kombinierter Oxidations- und Dehydrierungsschritt erfolgt, kann gegebenenfalls erneut Wasserstoff vor dem Oxidationsschritt dem Reaktionsgas zugeführt werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, dass Styrol mit einer höheren Ausbeute hergestellt werden kann. Ferner kann der Ausbeuteabfall der über eine längere Laufzeit des beschriebenen Verfahrens festzustellen ist, reduziert werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sytrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol umfassend die Schritt (i) bis (iii):
  - 5 (i) In-Kontakt-Bringen eines Gasgemisches beinhaltend Ethylbenzol und gegebenenfalls Dampf in einem ersten Dehydrierungsschritt mit einem ersten Dehydrierungskatalysator A, wobei ein Reaktionsgas beinhaltend Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff gebildet wird,
  - 10 (ii) In-Kontakt-Bringen des aus dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem Oxidationsschritt mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Oxidationskatalysators, wobei zumindest teilweise der Wasserstoff verbrannt wird,
  - 15 (iii) In-Kontakt-Bringen des aus dem Oxidationsschritt erhaltenen Reaktionsgases in einem zweiten Dehydrierungsschritt mit einem zweiten Dehydrierungskatalysator B,  
dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol in dem nach dem ersten Dehydrierungsschritt (i) erhaltenen Reaktionsgas größer als 0,4 ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylbenzol in dem nach dem ersten Dehydrierungsschritt (i) erhaltenen Reaktionsgas größer als 0,5 ist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturparameter des ersten Dehydrierkatalysators A kleiner ist als der Temperaturparameter des zweiten Dehydrierkatalysators B.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Selektivitätsparameter des zweiten Dehydrierkatalysators B größer ist als der des ersten Dehydrierkatalysators A.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturparameter des ersten Dehydrierkatalysators A zwischen 605 und 640°C liegt.
- 40 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in dem ersten Dehydrierungsschritt (i) einen Temperaturparameter aufweist, der um mindestens 5°C geringer ist als der Temperaturparameter des Katalysators in dem zweiten Dehydrierungsschritt (iii).
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoff-Selektivität des Oxidationskatalysators mindestens 80 % beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem ersten Dehydrierungsschritt erhaltenen Reaktionsgas vor dem Einleiten in den Oxidationsschritt ferner mit zusätzlichem Wasserstoff in Kontakt gebracht wird.