



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 824 T2** 2007.08.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 263 699 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 5/48** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 824.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/00759**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 905 974.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/068571**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.02.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.08.2007**

(30) Unionspriorität:

<b>0006384</b>	<b>16.03.2000</b>	<b>GB</b>
<b>0028231</b>	<b>18.11.2000</b>	<b>GB</b>

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Ineos Europe Ltd., Lyndhurst, Hampshire, GB**

(72) Erfinder:

**BINMORE, Gavin Thomas, Ashford, Middlesex  
TW15 3JH, GB; GRIFFITHS, David Charles,  
Claygate Esher, Surrey KT10 0HU, GB;  
MESSENGER, Brian Edward, Englefield Green,  
Surrey TW20 0JQ, GB; REID, Ian Allan, London  
SW18 5RX, GB**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

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

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen.

**[0002]** Olefine wie Ethylen und Propylen können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, einschließlich Dampfkracken von Kohlenwasserstoffen oder durch Dehydrierung von paraffinischen Einsatzprodukten. Bis vor kurzem wurden Olefine durch ein Verfahren hergestellt, das als autothermes Cracken bekannt ist. In einem solchen Verfahren wird ein Kohlenwasserstoffeintrag mit einem sauerstoffhaltigen Gas gemischt und mit einem Katalysator kontaktiert, der die Verbrennung über die normale brennstoffreiche Grenze der Entflammbarkeit hinaus unterhalten kann. Der Kohlenwasserstoffeintrag wird teilweise verbrannt und die erzeugte Wärme wird verwendet, um die Dehydrierungsreaktion voranzutreiben.

**[0003]** US 3,541,179 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ethylen oder anderen niedrigeren Olefinen durch katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur von 650°C bis 900°C in Gegenwart eines Fließbettes einer Katalysatorzusammensetzung, bestehend aus mindestens 80 Gew.-% inerten feuerbeständigen Teilchen mit einer Teilchengröße von 20 Mikrometer bis 5 mm, auf denen 0,5 bis 20 Gew.-%, berechnet als Metall, mindestens einer Katalysatorkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Mangan und Vanadium, abgeschieden sind.

**[0004]** Ein Beispiel eines autothermen Crackverfahrens wird in EP-A-0 332 289 beschrieben. EP-A-0 332 289 beschreibt Metalle der Platingruppe, die die Verbrennung über die brennstoffreiche Grenze der Entflammbarkeit hinaus unterhalten können, wie Platinträgerkatalysatoren, beispielsweise Platin/gamma-Aluminiumoxidkügelchen und Platin/Monolithe, wie Platin/Cordierit oder Mullitmonolithe. WO 97/26987 beschreibt solche mit Kupfer oder Zinn modifizierten Platinkatalysatoren.

**[0005]** Vor kurzem sind autotherme Crackkatalysatoren, enthaltend Palladium und Metalle der Gruppe IIIA, IVA und/oder Übergangsmetalle, entwickelt worden. Solche Katalysatoren werden in WO 01/47843 beschrieben.

**[0006]** Andere Übergangsmetalle wie Rhodium wurden auch auf ihre Fähigkeit zur Katalyse autothermer Crackreaktionen untersucht. Wie in The Journal of Physical Chemistry (Band 97, Nr. 45, 1993, Seite 11817) beschrieben, neigt Rhodium eher zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffeinträgen in Synthesgas als zu Olefinen (siehe auch Seite 318, Natural Gas Conversion II, © 1994 Elsevier Science BV).

**[0007]** Daher besteht weiterhin der Bedarf nach einem alternativen und/oder verbesserten Verfahren zur Herstellung von Olefinen.

**[0008]** Es ist nunmehr herausgefunden worden, daß die Herstellung von Olefinen durch autothermes Cracken durch Katalysatoren katalysiert werden kann, die auf (a) mindestens einem Metall, ausgewählt aus den Metallen der Gruppe IIIA, IVA, VA und den Übergangsmetallen, und (b) mindestens einem Übergangsmetall basieren und worin der Katalysator keine signifikante Menge Platin und/oder Palladium umfaßt.

**[0009]** Vorteilhafterweise erreicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung größere Olefinselektivität und/oder eine höhere Kohlenwasserstoffumwandlung als autotherme Crackverfahren nach dem Stand der Technik.

**[0010]** Daher wird in einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung folglich ein Verfahren zur Herstellung eines Olefins aus einem Kohlenwasserstoff bereitgestellt, wobei das Verfahren:

das Kontaktieren des Kohlenwasserstoffes und eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases mit einem Trägerkatalysator unter autothermen Bedingungen umfaßt, so daß der Kohlenwasserstoff teilweise verbrannt wird und die erzeugte Wärme verwendet wird, um die Dehydrierungsreaktion zur Herstellung des Olefins anzutreiben, wobei der Trägerkatalysator eine Komponente (a) und eine Komponente (b) umfaßt, wobei die Komponente (a) mindestens ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Bismut, Antimon, Kupfer, Silber und Gold, und die Komponente (b) mindestens ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Rhodium und Kobalt, und wobei, wenn Palladium und/oder Platin vorliegen, die Palladium- und/oder Platinkonzentration weniger als 1 Gew.-% beträgt.

**[0011]** Es ist selbstverständlich, daß der Ausdruck „Metall“ alle Elemente der Gruppe IIIA, IVA, VA und die Übergangsmetallreihe des Periodensystems der Elemente abdeckt, sofern nicht anders angegeben.

**[0012]** Um Zweifel zu vermeiden, sind die Elemente der Gruppe IIIA, IVA, VA und die Übergangsmetallreihe des Periodensystems der Elemente so, wie in Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 3. Auflage, von James E. Huheey, Harper International SI-Auflage, 1983 definiert.

**[0013]** Um Zweifel zu vermeiden, kann das Metall, ausgewählt aus Gruppe IIIA, Gruppe IVA, Gruppe VA, und das Übergangsmetall des Katalysators in irgendeiner Form vorliegen, beispielsweise als Metall oder als Metallverbindung (beispielsweise ein Metalloxid).

**[0014]** Vorzugsweise umfaßt der Katalysator, der in dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, weder Platin noch Palladium.

**[0015]** Wo Platin und/oder Palladium vorliegen, beträgt die Palladium- und/oder Platinkonzentration weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,8 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, am stärksten bevorzugt weniger als 0,08 Gew.-%. In einer Ausführungsform beträgt die Palladium- und/oder Platinkonzentration weniger als 0,05 Gew.-%, beispielsweise weniger als 0,01 Gew.-% oder sogar weniger als 0,001 Gew.-%.

**[0016]** In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt der Katalysator als Komponente (a) mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Bismut und Antimon.

**[0017]** Am stärksten bevorzugt ist das Übergangsmetall der Komponente (b) Rhodium.

**[0018]** Vorzugsweise ist Komponente (a) Zinn und Komponente (b) Rhodium oder Kobalt, insbesondere Rhodium.

**[0019]** Das Übergangsmetall der Komponente (b) kann nominal zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,0 Gew.-% und am stärksten bevorzugt zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des Katalysators ausmachen. Die tatsächliche Beladung der Komponente (b) kann weniger als dieser Nominalwert betragen, da nicht das gesamte Metall, das während der Herstellung des Katalysators eingesetzt wird, tatsächlich in die Katalysatorzusammensetzung eingeführt wird. Daher kann die tatsächliche Beladung zwischen 10 und bis zu 100% der nominalen Beladung betragen. Um sicherzustellen, daß die gewünschten tatsächlichen Beladungen erreicht werden, müssen die nominalen Metallkonzentrationen entsprechend variiert werden. Vorzugsweise betragen die tatsächlichen Beladungen mehr als 40%, stärker bevorzugt mehr als 70% (z. B. 90 bis 99%) der Nominalwerte. Am stärksten bevorzugt liegt die tatsächliche Beladung von Komponente (b) zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, noch stärker bevorzugt zwischen 0,01 und 2,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des trockenen Katalysators.

**[0020]** Geeigneterweise kann, wo Komponente (b) Rhodium ist und Komponente (a) Zinn ist, die nominale Beladung von Rhodium in dem Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des trockenen Katalysators liegen.

**[0021]** Geeigneterweise kann, wo Komponente (b) Kobalt ist und Komponente (a) Zinn ist, die nominale Beladung von Kobalt in dem Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des trockenen Katalysators liegen.

**[0022]** Das Atomverhältnis des Übergangsmetalls der Komponente (b) zu dem Metall der Gruppe IIIA, IVA oder VA kann 1 : 0,1–50,0, vorzugsweise 1 : 0,1–20, stärker bevorzugt 1 : 0,1–12,0, noch stärker bevorzugt 1 : 0,2–3,0 und noch stärker bevorzugt 1 : 0,5–1,5 betragen.

**[0023]** Geeigneterweise liegt, wo Komponente (b) Rhodium ist und Komponente (a) Zinn ist, das Atomverhältnis von Rhodium : Zinn in dem Bereich von 1 : 0,1–20.

**[0024]** Geeigneterweise liegt, wo Komponente (b) Kobalt ist und Komponente (a) Zinn ist, das Atomverhältnis von Kobalt : Zinn in dem Bereich von 1 : 0,2–3,0.

**[0025]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente (a) aus mindestens einem Übergangsmetall aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber und Gold, am stärksten bevorzugt Kupfer, ausgewählt.

**[0026]** Stärker bevorzugt ist Komponente (a) aus zumindest einem von Kupfer, Silber und Gold ausgewählt und ist Komponente (b) Rhodium.

**[0027]** Am stärksten bevorzugt ist Komponente (a) Kupfer und Komponente (b) Rhodium.

**[0028]** Die vorliegende Komponente (b) kann nominal 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,0 Gew.-% und stärker bevorzugt zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des Katalysators ausmachen. Die tatsächliche Beladung des Metalls kann weniger als der nominale Wert betragen, da nicht das gesamte Metall, das während der Herstellung des Katalysators eingesetzt wird, tatsächlich in die Katalysatorzusammensetzung eingeführt wird. Daher kann die tatsächliche Beladung zwischen 10 und bis zu 100% der nominale Beladung betragen. Um sicherzustellen, daß die gewünschten tatsächlichen Beladungen erreicht werden, müssen die nominalen Metallkonzentrationen entsprechend variiert werden. Vorzugsweise betragen die tatsächlichen Beladungen mehr als 40%, stärker bevorzugt mehr als 70 (z. B. 90 bis 99%) der nominalen Werte. Am stärksten bevorzugt liegt die tatsächliche Beladung von Komponente (b) zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,0 Gew.-% und noch stärker bevorzugt zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des trockenen Katalysators.

**[0029]** Geeigneterweise kann, wo Komponente (b) Rhodium ist und Komponente (a) Kupfer ist, die nominale Beladung von Rhodium in dem Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des trockenen Katalysators liegen.

**[0030]** Wo die Komponente (a) mindestens ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber und Gold, ist, kann das Atomverhältnis der Komponente (b) zu Komponente (a) 1 : 0,1–50,0, vorzugsweise 1 : 0,1–12,0, stärker bevorzugt 1 : 0,2–3,0 und noch stärker bevorzugt 1 : 0,5–1,5 betragen.

**[0031]** Vorzugsweise beträgt das Rhodium : Kupfer-Verhältnis 1 : 0,1–15, stärker bevorzugt 1 : 0,1–13.

**[0032]** In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefins aus einem Kohlenwasserstoff bereitgestellt, wobei das Verfahren:

das Kontaktieren des Kohlenwasserstoffes und eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases mit einem Katalysator unter autothermen Bedingungen, die ausreichen, um das Olefin herzustellen, umfaßt, wobei der Katalysator eine Komponente (a) und eine Komponente (b) umfaßt, wobei die Komponente (a) mindestens ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Germanium, Zinn, Blei, Kupfer, Silber und Gold, und die Komponente (b) Rhodium ist.

**[0033]** Vorzugsweise ist der Katalysator, der im zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, im wesentlichen frei von Platin und/oder Palladium, das unabhängig von den anderen Metallkomponenten zugegeben wird.

**[0034]** Wo der Katalysator des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung Palladium und/oder Platin umfaßt, beträgt die Konzentration von Palladium und/oder Platin vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,8 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, am stärksten bevorzugt weniger als 0,08 Gew.-%. In einer Ausführungsform beträgt die Palladium- und/oder Platinkonzentration weniger als 0,05 Gew.-%, beispielsweise weniger als 0,01 Gew.-% oder sogar weniger als 0,001 Gew.-%.

**[0035]** Der Katalysator, der in allen Aspekten der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist getragen.

**[0036]** Der Katalysator kann auf jedem geeigneten Träger getragen werden. Keramikträger sind im allgemeinen bevorzugt, obwohl Metallträger ebenso eingesetzt werden können.

**[0037]** Wo Keramikträger verwendet werden, kann die Zusammensetzung des Keramikträgers irgendein Oxid oder eine Kombination von Oxiden sein, das/die bei hohen Temperaturen von beispielsweise zwischen 600°C und 1.200°C stabil ist. Vorzugsweise weist das Trägermaterial einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf und ist gegen Phasentrennung bei hohen Temperaturen beständig.

**[0038]** Geeignete Keramikträger umfassen Cordierit, Lithiumaluminiumsilicat (LAS), Aluminiumoxid, Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxidtitanat, Niascon und Calciumzirconylphosphat. Der Träger kann beispielsweise mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischenbeschichtet werden.

**[0039]** Die Struktur des Trägermaterials ist wichtig, da dies Strömungsmuster durch den Katalysator beeinflusst. Solche Strömungsmuster können den Transport von Reaktanten und Produkten zu und von der Katalysatoroberfläche beeinflussen, wobei dadurch die Katalysatoraktivität beeinflusst wird.

**[0040]** Vorzugsweise weist das Substrat des Trägers eine kontinuierliche Mehrkanalceramikstruktur auf, wie einen Schaum, einen regelmäßig gefurchten Monolith oder ein Faserpad. Die Poren der Schaummonolithstrukturen stellen Kanäle für Reaktanten und Produkte bereit. Solche Träger können 8 bis 32, vorzugsweise 12 bis 20 Poren pro cm (20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 50 Poren pro inch) aufweisen. Kanalmonolithe haben im allgemeinen geradere, kanalartige Poren. Diese Poren sind im allgemeinen kleiner und es können 80 oder mehr Poren pro inch des Katalysators in Längsrichtung vorliegen.

**[0041]** Der Träger kann in Form von Kugeln, Pellets, Ringen oder anderen granulären Formen vorliegen, oder kann eine dünne Schicht oder Zwischenbeschichtung auf einem anderen Substrat sein, wie ein Metallgewebe oder ein Faservlies.

**[0042]** Der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzte Katalysator kann durch jedes geeignete Verfahren hergestellt werden, das in der Technik bekannt ist. Beispielsweise können Gelverfahren und Naßimprägniertechniken eingesetzt werden. Typischerweise kann ein Katalysator, der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, durch ein Verfahren hergestellt werden, das die Schritte des

- (a) Imprägnierens eines Trägers mit mindestens einer Lösung aus mindestens einer Metallverbindung, einem -komplex und/oder -salz, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel;
- (b) Trocknens des in Schritt (a) erhaltenen imprägnierten Trägers und
- (c) Kalzinierens des Trägers aus Schritt (b) umfaßt.

**[0043]** In Schritt (a) kann die Imprägnierung als Einzel- oder vorzugsweise als Mehrfachimprägnierung durchgeführt werden.

**[0044]** Wo mindestens zwei Metallösungen verwendet werden, können diese auf den Träger entweder gleichzeitig (Coimprägnierung) oder nacheinander imprägniert werden.

**[0045]** Mehrere Coimprägnierungen oder mehrere aufeinanderfolgenden Imprägnierungen können eingesetzt werden.

**[0046]** Vorzugsweise wird, wo Mehrfachimprägnierungen eingesetzt werden, der Träger getrocknet und dann zwischen jeder Imprägnierung kalziniert. Vorzugsweise wird der Träger sowohl in Luft getrocknet als auch darin kalziniert.

**[0047]** In Schritt (b) wird der imprägnierte Träger vorzugsweise in Luft getrocknet.

**[0048]** In Schritt (c) wird der Träger aus Schritt (b) in irgendeinem geeigneten Medium, aber vorzugsweise in Luft, getrocknet. Die Kalzinierung kann bei einer Temperatur in dem Bereich von 150 bis 1.500°C, vorzugsweise 300 bis 1.200°C, durchgeführt werden.

**[0049]** Der kalzinierte Träger aus Schritt (c) kann reduziert werden, beispielsweise durch Wärmebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre.

**[0050]** Der Katalysator kann in Form eines Fließ- oder Festbettes verwendet werden. Vorzugsweise wird ein Festbettkatalysator eingesetzt.

**[0051]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur teilweisen Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes oder eines Gemisches aus Kohlenwasserstoffen um Olefine zu bilden. Das Verfahren umfaßt das Kontaktieren eines Kohlenwasserstoffes oder eines Gemisches aus Kohlenwasserstoffen und eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases mit einem Katalysator unter autothermen Bedingungen, die ausreichen, um Olefine herzustellen.

**[0052]** Jedes geeignete molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann eingesetzt werden, beispielsweise molekularer Sauerstoff, Luft oder molekularer Sauerstoff, verdünnt mit einem reaktionsunfähigen Gas, wie Stickstoff Argon, Kohlendioxid oder Helium.

**[0053]** Jedes Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff ist geeignet, vorausgesetzt, das gewünschte

Olefin wird in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt. Das bevorzugte stöchiometrische Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff beträgt das 5- bis 16-, vorzugsweise das 5- bis 13,5fache, vorzugsweise das 6- bis 10fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff, das für eine vollständige Verbrennung des Kohlenwasserstoffes zu Kohlendioxid und Wasser erforderlich ist.

**[0054]** Der Kohlenwasserstoff kann jeder Kohlenwasserstoff sein, der zu Olefinen, vorzugsweise Monoolefinen, unter den eingesetzten autothermen Reaktionsbedingungen umgewandelt werden kann. Geeigneterweise kann der Kohlenwasserstoff ein Alkan sein.

**[0055]** Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoff ein gasförmiger Kohlenwasserstoff. Geeigneterweise kann der Kohlenwasserstoff Ethan, Propan, Butane und Gemische davon sein.

**[0056]** Der Kohlenwasserstoff wird bei einer stündlichen Gasraumgeschwindigkeit von mehr als  $10.000\text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise über  $20.000\text{ h}^{-1}$  und am stärksten bevorzugt mehr als  $100.000\text{ h}^{-1}$  über den Katalysator geleitet. Es ist jedoch selbstverständlich, daß die optimale stündliche Gasraumgeschwindigkeit von dem Druck und der Beschaffenheit der Einspeisungszusammensetzung abhängen wird.

**[0057]** Vorteilhafterweise kann der Kohlenwasserstoff vorerhitzt werden. Die Temperatur auf die der Kohlenwasserstoff, das sauerstoffhaltige Gas und (gegebenenfalls) das Wasserstoffgemisch vorerhitzt werden können, ist jedoch durch die Selbstentzündungstemperatur des Eintrags eingeschränkt.

**[0058]** Vorzugsweise wird Wasserstoff mit dem Kohlenwasserstoff und dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in die Reaktionszone coeingespeist. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann über jeden durchführbaren Bereich variieren, vorausgesetzt, das gewünschte Olefinprodukt wird hergestellt. Geeigneterweise liegt das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in dem Bereich von 0,2 bis 4, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 3.

**[0059]** In Gegenwart des Katalysators verbrennt, im Verhältnis zu Kohlenwasserstoff, vorwiegend Wasserstoff, wobei dadurch die Olefinselektivität des gesamten Verfahrens erhöht wird.

**[0060]** Außerdem kann der Eintrag ein Verdünnungsmittel, wie Stickstoff Kohlenmonoxid und Dampf enthalten.

**[0061]** Die Teilverbrennungsreaktion kann geeigneterweise bei einer Katalysatoraustrittstemperatur zwischen  $600^{\circ}\text{C}$  und  $1.200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $850^{\circ}\text{C}$  und  $1.050^{\circ}\text{C}$  und am stärksten bevorzugt zwischen  $900^{\circ}\text{C}$  und  $1.000^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt werden.

**[0062]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann bei Atmosphären- oder Superatmosphärendruck durchgeführt werden. Geeigneterweise kann der Druck in dem Bereich von 0 bis 2 bar, vorzugsweise 1,5 bis 2 bar, beispielsweise 1,8 bar, liegen. Drücke von beispielsweise 2 bis 50 bar können auch geeignet sein.

**[0063]** Wo die Krackreaktion bei Superatmosphärendruck durchgeführt wird, können die Reaktionsprodukte gequenchet werden, beispielsweise mit Wasser, wenn sie aus der Reaktionskammer austreten, wodurch vermieden wird, daß weitere Reaktionen stattfinden.

**[0064]** Jegliches Koks, das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, kann durch mechanische Mittel oder durch Entkohlung entfernt werden. Geeignete Entkohlungsverfahren sind in EP 0 709 446 beschrieben.

**[0065]** Die vorliegende Erfindung wird nun nur beispielhalber unter Bezug auf [Fig. 1](#) und die folgenden Beispiele veranschaulicht.

**[0066]** [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung, die zur Durchführung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung und insbesondere zur Dehydrierung von Ethan zu Ethylen geeignet ist.

**[0067]** Die Vorrichtung umfaßt einen Reaktor (12), der von einem Ofen (14) umgeben ist. Der Reaktor (12) ist aus Metall gebildet und mit Quarz (15) aufgekleidet.

**[0068]** Der Reaktor (12) ist an eine Sauerstoffzufuhr (16) und eine Eintragszufuhr für Kohlenwasserstoff (18) gekoppelt. Der Kohlenwasserstoffeintrag umfaßt Ethan und kleine Mengen an Wasserstoff und Stickstoff. Ein

Katalysator (20) ist innerhalb des Reaktors (12) angeordnet. Der Katalysator (20) befindet sich zwischen einem Paar LAS-Abschirmblechen (nicht gezeigt).

**[0069]** Der Ofen (14) wurde so eingestellt, daß der Wärmeverlust minimiert wird, und die Reaktanten werden in den Reaktor (12) mittels einer Leitung (26) eingeführt. Wenn die Reaktanten den Katalysator (20) kontaktieren, verbrennt ein Teil des Ethans in dem Kohlenwasserstoffeintrag, wodurch Wasser und Kohlenoxide erzeugt werden. Der Wasserstoffeintrag verbrennt ebenso, wodurch Wasser erzeugt wird. Diese beiden Verbrennungsreaktionen sind exotherm und die erzeugte Wärme wird verwendet, um die Dehydrierung von Ethan zu Ethylen anzutreiben.

#### Beispiele

**[0070]** Alle Keramikschäumträger, die in den folgenden Beispielen und Experimenten verwendet werden, wurden von Vesuvius Hi-Tech Ceramics geliefert.

#### Beispiel 1 – Herstellung eines Rh/Sn-Katalysators (372-D)

**[0071]** Der Katalysator wurde durch Mehrfachimprägnierung eines 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicat-Trägers hergestellt, der eine Aluminiumoxid-Zwischenschicht hoher Reinheit (HPA-Zwischenschicht) aufweist. Der Träger, ein Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 30 mm, wurde durch Kalzinierung auf 1.200°C in Luft für 6 Stunden vorbehandelt. Nach dem Abkühlen wurde der Träger mit (a) einer Rhodiumlösung (4,85 mg/g Träger Rhodium(III)chlorid dihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann (b) mit einer Zinnlösung (64 mg/g Träger Zinn(II)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der imprägnierte Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert und dann in einer Atmosphäre von Wasserstoff (1,0 nl/min) und Stickstoff (1,5 nl/min) für 1 Stunde (bei 750°C) reduziert.

**[0072]** Die (nominalen) Beladungen des Katalysators betrugen 0,2 Gew.-% Rhodium und 4,0 Gew.-% Zinn.

#### Experiment A – 1 Gew.-% Pt (337)

**[0073]** Ein Katalysator mit einer nominalen Beladung von 1 Gew.-% Platin wurde durch Imprägnieren eines 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicat-Trägers, der eine HPA-Zwischenschicht aufweist, in einer wässrigen Lösung aus Tetramminplatindichloridmonohydrat (18 mg/g Träger Tetramminplatindichloridmonohydrat in 2 ml/g Träger Wasser) hergestellt. Sechs separate Imprägnierungen des Trägers wurden durchgeführt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der imprägnierte Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 400°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 1.200°C für 6 Stunden kalziniert.

#### Experiment B – 1 Gew.-% Rh (378B)

**[0074]** Ein Katalysator mit einer nominalen Beladung von 1 Gew.-% Rhodium wurde durch Imprägnieren eines Lithiumaluminiumsilicat-Trägers in einer Rhodiumlösung (24,3 mg/g Träger Rhodium(III)chlorid dihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) hergestellt. Drei separate Imprägnierungen wurden durchgeführt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert.

#### Beispiel 2

**[0075]** Die oxidative Dehydrierung von Ethan wurde unter Verwendung von jedem der Katalysatoren aus Beispiel 1, Experiment A und Experiment B durchgeführt. Die Reaktion wurde unter Verwendung der Vorrichtung von [Fig. 1](#) bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der Eintrag wurde auf 200°C vorerhitzt.

**[0076]** Die eingesetzten Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 1 zeigt auch die Aktivität und Selektivität für Ethylen, die die Katalysatoren besitzen.

Tabelle 1

	Beispiel I (Rhodium/Zinn)	Experiment A (nur Platin)	Experiment B (nur Rhodium)
GHSV /h (bei stp)	194384	199870	194611
Ethanfluß (g/min)	9,33	9,56	8,89
Wasserstofffluß (g/min)	0,51	0,53	0,53
Sauerstofffluß (g/min)	4,10	4,21	4,27
Stickstofffluß (g/min)	2,01	2,10	1,59
Ethanumwandlung (%)	73,68	74,91	72,75
Selektivität (g Ethylen pro 100 g umgewandel- tes Ethan)	71,22	69,61	65,28

**[0077]** Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der Katalysator von Beispiel 1 größere Aktivität und/oder Selektivität für Ethylen besitzt, als die Katalysatoren der Experimente A und B.

Beispiel 3 – Herstellung von Rhodium (0,2 Gew.-%)/Kupfer 1,5 Gew.-%) auf 99,5% Aluminiumoxid (396D)

**[0078]** 3 Zylindrische (99%ige) Aluminiumoxidschaumböcke (30 ppi, 28 mm Durchmesser, 30 mm tief) wurden mit (a) einer wässrigen Lösung aus Rhodium(III)chlorid (5,6 mg/g Träger Rhodium(III)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer wässrigen Lösung aus Kupfer(II)nitrat (5,8 mg/g Träger Kupfer(II)nitrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurden die imprägnierten Schaumböcke in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurden die Böcke in Luft bei 600°C für 1 Stunde kalziniert. Die imprägnierten Böcke hatten eine nominale Beladung von 0,2 Gew.-% Rhodium und 1,5 Gew.-% Kupfer.

Beispiel 4

**[0079]** Der Katalysator von Beispiel 3 wurde in den Reaktor von [Fig. 1](#) eingetragen und mit Wasserstoff bei 750°C für 1 Stunde wärmebehandelt. Der behandelte Katalysator wurde dann bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ((I) und (II)) verwendet, wie in Tabelle 2 angegeben. Der Reaktor wurde bei Atmosphärendruck betrieben und der Eintrag wurde auf 200°C vorerhitzt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2

	Reaktionsbedingungen (I)	Reaktionsbedingungen (II)
GHSV /h (bei stp)	119969	119946
Ethanfluß (g/min)	18,94	14,05
Wasserstofffluß (g/min)	1,14	0,91
Sauerstofffluß (g/min)	9,09	7,31
Stickstofffluß (g/min)	4,60	13,83

Tabelle 3

	Katalysator aus Beispiel 3 unter Reaktionsbe- dingungen (I)	Katalysator aus Beispiel 3 unter Reaktionsbe- dingungen (II)
Ethanumwandlung (%)	76,23	76,85
Selektivität (g Ethylen pro 100 g umgewandeltes Ethan)	72,91	72,17

## Beispiel 5 – Herstellung des Rh/Sn-Katalysators (377-A)

**[0080]** Der Katalysator wurde durch Mehrfachimprägnierung eines (99%igen) 30 ppi-Aluminiumoxidträgers hergestellt, der eine Aluminiumoxidzwischen-schicht hoher Reinheit (HPA-Zwischenschicht) aufweist. Der Träger, ein Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 30 mm, wurde durch Kalzinieren auf 1200°C in Luft für 6 Stunden vorbehandelt. Nach dem Abkühlen wurde der Träger mit (a) einer Rhodiumlösung (23,5 mg/g Träger Rhodium(III)chloriddihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer Zinnlösung (67,6 mg/g Träger Zinn(II)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der imprägnierte Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die (nominalen) Beladungen des Katalysators betragen 1 Gew.-% Rhodium und 4,0 Gew.-% Zinn.

## Beispiel 6 – Herstellung des Rh/Sn-Katalysators (378-C)

**[0081]** Der Katalysator wurde durch Mehrfachimprägnierung eines 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicatschaumträgers hergestellt. Der Träger, ein Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 30 mm, wurde mit (a) einer Rhodiumlösung (4,73 mg/g Träger Rhodium(III)chloriddihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer Zinnlösung (3,84 mg/g Träger Zinn(II)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der imprägnierte Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die (nominalen) Beladungen des Katalysators betragen 0,2 Gew.-% Rhodium und 0,2 Gew.-% Zinn.

## Beispiel 7 – Herstellung des Rh/Sn-Katalysators (378-D)

**[0082]** Der Katalysator wurde durch Mehrfachimprägnierung eines 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicatschaumträgers hergestellt. Der Träger, ein Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 30 mm, wurde mit (a) einer Rhodiumlösung (23,6 mg/g Träger Rhodium(III)chloriddihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer Zinnlösung (17,5 mg/g Träger aus Zinn(II)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der imprägnierte Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Trägerkatalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die (nominalen) Beladungen des Katalysators betragen 1 Gew.-% Rhodium und 1,2 Gew.-% Zinn.

## Experiment C – Herstellung des Rh-Katalysators (378-A)

**[0083]** Der Katalysator wurde durch Mehrfachimprägnierung eines 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicatschaumträgers hergestellt. Der Träger, ein Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 30 mm, wurde mit (a) einer Rhodiumlösung (4,68 mg/g Träger Rhodium(III)chloriddihydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Drei separate Imprägnierungen wurden durchgeführt. Zwischen jeder Imprägnierung wurde der Träger in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurde der resultierende Katalysator in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die (nominale) Beladung des Katalysators betrug 0,2 Gew.-% Rhodium.

## Beispiel 8

**[0084]** Die Katalysatoren der Beispiele 5–7 und Experiment C wurden in den Reaktor von [Fig. 1](#) eingetragen und mit Wasserstoff bei 750°C für 1 Stunde wärmebehandelt. Der behandelte Katalysator wurde dann bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Katalysator aus Beispiel 5 Rh/Sn ATC-1 223	Katalysator aus Beispiel 6 Rh/Sn ATC-1 225	Katalysator aus Beispiel 7 Rh/Sn ATC-1 227	Katalysator aus Experiment C nur Rh ATC-1 226
GHSV /h (bei stp)	194170	194544	194279	194519
Ethanfluß (g/min)	9,33	9,33	9,33	9,33
Wasserstofffluß (g/min)	0,51	0,51	0,51	0,51
Sauerstofffluß (g/min)	4,10	4,10	4,10	4,10
Stickstofffluß (g/min)	1,98	2,02	1,99	2,02
Ethanumwandlung (%)	67,24	73,44	72,74	71,70
Selektivität (g Ethylen pro 100 g umgewandel- tes Ethan)	68,08	69,99	70,18	67,69

**[0085]** Wie Tabelle 4 deutlich zeigt, zeigen die Katalysatoren der Beispiele 5–7 größere Selektivität und/oder Aktivität als der Katalysator von Experiment C.

## Beispiel 9 – Herstellung des Rh/Cu-Katalysators – 390B

**[0086]** 3 zylindrische (99%ige) Aluminiumoxidschaumblöcke (30 ppi, 28 mm Durchmesser·30 mm tief) wurden mit (a) einer wässrigen Lösung aus Rhodium(III)chlorid (5,05 mg/g Träger Rhodium(III)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer wässrigen Lösung aus Kupfer(II)nitrat (2 mg/g Träger Kupfer(II)nitrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurden die Schaumblöcke in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurden die Blöcke in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die nominalen Endbeladungen des Katalysators betrugen 0,2 Gew.-% Rhodium und 0,5 Gew.-% Kupfer.

## Beispiel 10

**[0087]** Der Katalysator aus Beispiel 9 wurde in den Reaktor von [Fig. 1](#) eingetragen und mit Wasserstoff bei 750°C für 1 h wärmebehandelt. Der behandelte Katalysator wurde dann bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Katalysator aus Beispiel 9 Rh/Cu ATC-2 472
GHSV /h (bei stp)	119697
Ethanfluß (g/min)	19,89
Wasserstofffluß (g/min)	1,09
Sauerstofffluß (g/min)	8,75
Stickstofffluß (g/min)	4,5
Ethanumwandlung (%)	62,68
Selektivität (g Ethylen pro 100 g umgewandeltes Ethan)	75,48

## Beispiel 11 – Herstellung des Co/Sn-Katalysators – (384A)

**[0088]** 3 zylindrische (99%ige) Aluminiumoxidschaumblöcke (30 ppi, 15 mm Durchmesser-30 mm tief) wurden mit (a) einer wässrigen Lösung aus Kobalt(II)nitrat hexahydrat (248 mg/g Träger Kobalt(II)nitrat hexahydrat in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert und dann mit (b) einer wässrigen Lösung aus Zinn(II)chlorid (75,8 mg/g Träger Zinn(II)chlorid in 1 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Die Imprägnierungen (a) und (b) wurden weitere zweimal wiederholt. Zwischen jeder Imprägnierung wurden die Schaumblöcke in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurden die Blöcke in Luft bei 600°C für 6 Stunden kalziniert. Die nominalen Endbeladungen des Katalysators betrugen 5 Gew.-% Kobalt und 5 Gew.-% Zinn.

## Experiment D – Herstellung des Co-Katalysators – (326)

**[0089]** 5 zylindrische 30 ppi-Lithiumaluminiumsilicatschaumblöcke mit einer HPA-Zwischenschicht (15 mm Durchmesser-30 mm tief) wurden mit einer wässrigen Lösung aus Kobalt(II)nitrat hexahydrat (259 mg/g Träger Kobalt(II)nitrat hexahydrat in 2 ml/g Träger Wasser) imprägniert. Sechs separate Imprägnierungen wurden durchgeführt. Zwischen jeder Imprägnierung wurden die Schaumblöcke in Luft bei 120°C getrocknet und dann in Luft bei 450°C für ungefähr 30 Minuten kalziniert. Nach der letzten Imprägnierung wurden die Blöcke in Luft bei 1.200°C für 6 Stunden kalziniert. Die nominale Endbeladung des Katalysators betrug 5 Gew.-% Kobalt.

## Beispiel 12

**[0090]** Die Katalysatoren von Beispiel 11 und Experiment D wurden in den Reaktor von [Fig. 1](#) eingetragen und mit Wasserstoff bei 750°C für 1 Stunde wärmebehandelt. Der behandelte Katalysator wurde dann bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Katalysator aus Experiment D Co ATC-1 234	Katalysator aus Beispiel 11 Co/Sn ATC-1 251
GHSV /h (bei stp)	194201	193363
Ethanfluß (g/min)	9,33	9,26
Wasserstofffluß (g/min)	0,51	0,51
Sauerstofffluß (g/min)	4,1	4,08
Stickstofffluß (g/min)	1,99	1,98
Ethanumwandlung (%)	72,23	70,02
Selektivität (g Ethylen pro 100 g umgewandeltes Ethan)	62,12	70,91

**[0091]** Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, weist der Katalysator von Beispiel 11 größere Selektivität für Ethylen als der Katalysator von Experiment D auf.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Olefins aus einem Kohlenwasserstoff, wobei das Verfahren: das Kontaktieren des Kohlenwasserstoffes und eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases mit einem Trägerkatalysator unter autothermen Bedingungen umfaßt, so daß der Kohlenwasserstoff teilweise verbrannt wird und die erzeugte Wärme verwendet wird, um die Dehydrierungsreaktion zur Herstellung des Olefins anzutreiben, wobei der Trägerkatalysator eine Komponente (a) und eine Komponente (b) umfaßt, wobei die Komponente (a) mindestens ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Bismut, Antimon, Kupfer, Silber und Gold, und die Komponente (b) mindestens ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Rhodium und Kobalt, und wobei, wenn Palladium und/oder Platin vorliegen, die Palladium- und/oder Platinkonzentration weniger als 1 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung eines Olefins aus einem Kohlenwasserstoff, wobei das Verfahren: das Kontaktieren des Kohlenwasserstoffes und eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases mit einem Trägerkatalysator unter autothermen Bedingungen umfaßt, so daß der Kohlenwasserstoff teilweise verbrannt wird und die erzeugte Wärme verwendet wird, um die Dehydrierungsreaktion zur Herstellung des Olefins anzutreiben, wobei der Trägerkatalysator eine Komponente (a) und eine Komponente (b) umfaßt, wobei die Komponente (a) mindestens ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Germanium, Zinn, Blei, Kupfer, Silber und Gold, und die Komponente (b) Rhodium ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Katalysator weder Palladium noch Platin umfaßt.

4. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Komponente (b) Rhodium ist.

5. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Komponente (a) Zinn ist.

6. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei der Katalysator eine nominale Beladung zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-% der Komponente (b), basierend auf dem Gesamtgewicht des trockenen Katalysators, aufweist.

7. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Atomverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) 1 : 0,1–50,0 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Katalysator als Komponente (a) mindestens ein

Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber und Gold, umfaßt und Komponente (b) Rhodium ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei Komponente (a) Kupfer ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei der Katalysator eine nominale Beladung zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-% der Komponente (b), basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators, aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei das Atomverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) 1 : 0,1–50,0 beträgt.

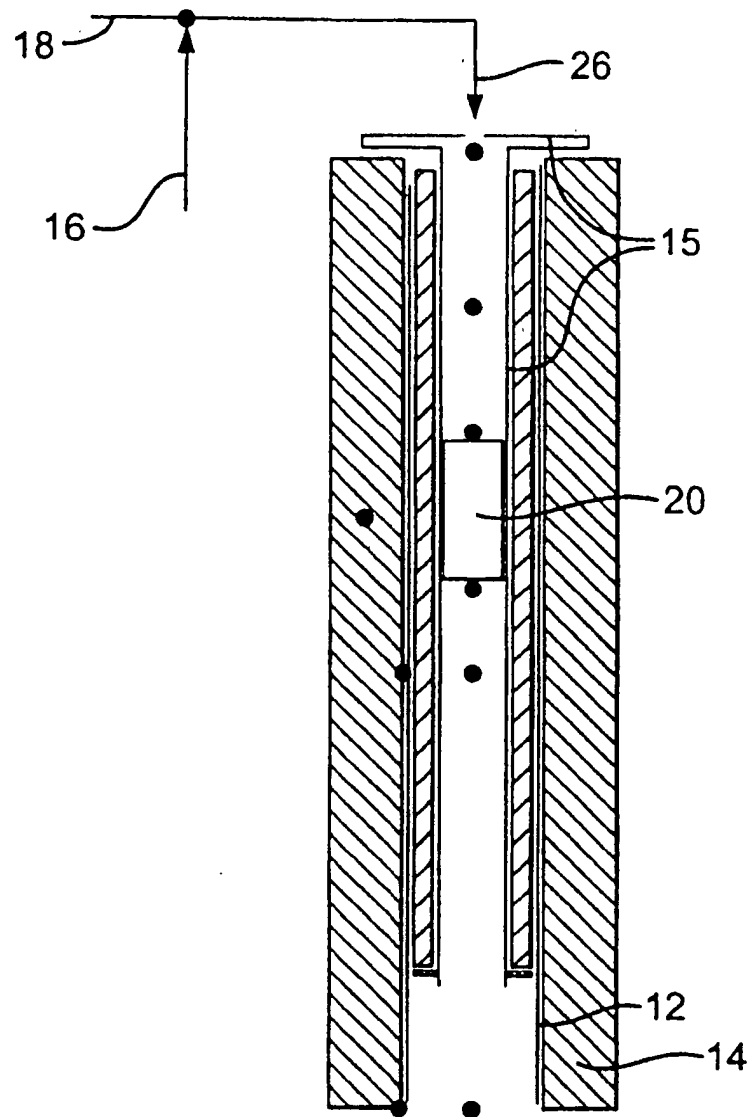
12. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das stöchiometrische Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff das 5- bis 16fache des stöchiometrischen Verhältnisses von Kohlenwasserstoff zu Sauerstoff, das für eine vollständige Verbrennung des Kohlenwasserstoffes zu Kohlendioxid und Wasser erforderlich ist, beträgt.

13. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Verfahren in Gegenwart eines Wasserstoffeintrags durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei der Kohlenwasserstoff bei einer stündlichen Gasraumgeschwindigkeit von mehr als  $100.000 \text{ h}^{-1}$  über den Katalysator geleitet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

*Fig. 1*



Erklärung: ● Thermoelemente