

(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
11. Dezember 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/148807 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 4/18 (2006.01) *C07C 15/04* (2006.01)
C07C 4/20 (2006.01) *B01J 23/40* (2006.01)

(74) Anwalt: **HUHN, Michael**; ISENBRUCK BÖSI
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056922

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, 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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juni 2008 (04.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07109902.2 8. Juni 2007 (08.06.2007) EP

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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*): **BOSCH, Marco** [NL/DE]; H 7, 3b, 68159 Mannheim (DE). **NEUMANN, Dirk** [DE/DE]; Wormser Str. 43, 68526 Ladenburg (DE). **BENFER, Regina** [DE/DE]; Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE). **WAGNER, Hans-Günter** [DE/DE]; An den Brunnengärten 5, 67271 Neuleiningen (DE). **BÄDER, Harald** [DE/DE]; Thomastr. 20, 69469 Weinheim-sulzbach (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR REACTING HYDROCARBONS ON A CATALYST IN THE PRESENCE OF STEAM

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN EINEM KATALYSATOR IN GEGENWART VON WASSERDAMPF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing benzene by dealkylating alkyl-mono- and polysubstituted benzenes having 7 to 12 carbon atoms in the presence of a heterogeneous catalyst and steam.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzol durch Dealkylierung von ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines heterogenen Katalysators und Wasserdampf.

WO 2008/148807 A1

Verbessertes Verfahren zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an einem Katalysator in Gegenwart von Wasserdampf

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzol durch Dealkylierung von ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines heterogenen Katalysators und Wasserdampf.

10 Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sowohl in der petrochemischen als auch in der chemischen Industrie eine breite Anwendung. Große Mengen an aromatischen Kohlenwasserstoffen werden beispielsweise als Zusatzstoffe für Benzin - zur Erhöhung der Octanzahl - benötigt. In der chemischen Industrie stellt Benzol ein zentrales Edukt für eine Vielzahl von organischen Verbindungen dar.

15

Die Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt vorwiegend durch Naphtha-Reforming sowie durch Steam-Cracking. Beim Steam-Cracking ist es das Ziel, kurzkettige Olefine zu erhalten, aromatische Kohlenwasserstoffe werden hierbei als Nebenprodukte erhalten, die durch aufwendige Trennoperationen abgetrennt und in
20 die einzelnen Komponenten wie Benzol, Toluol etc. aufgetrennt werden können. Die beiden genannten Verfahren haben den Nachteil, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe gekoppelt mit anderen Produkten anfallen.

25

Um den großen Bedarf an Benzol abzudecken, wurden Prozesse entwickelt, welche es erlauben, Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, zu dealkylieren. Somit kann beispielsweise Benzol aus Toluol produziert werden und zusätzliche Mengen an Benzol bereitgestellt bzw. an die Marktbedürfnisse angepasst produziert werden.

30

Technisch interessant ist zum einen die so genannte Hydrodealkylierung, bei der die Alkyl-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von molekularem Wasserstoff dealkyliert werden, und zum anderen die Dealkylierung unter Zugabe von Wasserdampf, die auch Dampfdealkylierung genannt wird.

35

Bei der Hydrodealkylierung werden Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserstoff über einen geeigneten Katalysator geleitet. Dabei entstehen jeweils die entsprechenden dealkylierten Aromaten und Alkane. Bei dieser Reaktion wird Wärme frei, d. h. sie ist exotherm. Die Reaktionsgleichung ist mit Toluol als Beispiel nachstehend unter (1) gezeigt.

40

Bei der Dampfdealkylierung von Alkyl-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, der anderen technisch interessanten Dealkylierungsreaktion, entstehen neben den entsprechenden Aromaten zusätzlich Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Reaktionsgleichung für die Dampfdealkylierung ist beispielhaft nachfolgend unter (2) dargestellt.

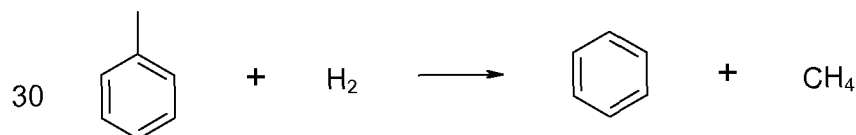
5 Das entstandene Kohlenmonoxid setzt sich je nach Reaktionsbedingungen mit dem vorhandenen Wasserdampf zu Kohlendioxid und einem weiteren Molekül H_2 um. Diese Umsetzung wird Wasser-Gas-Shift-Reaktion genannt und ist unter (3) gezeigt. Bei der Dampfdealkylierung handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Üblicherweise wird bei einer endothermen Reaktion die Wärme, die für die Aufrechterhaltung der Reakti-
10 onstemperatur benötigt wird, zugeführt, indem man zum Beispiel den oder die Eduktströme überhitzt oder indem von außen geheizt wird.

US 3,829,519 beschreibt die Herstellung von Benzol und Wasserstoff aus alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Toluol, in Gegenwart von Wasserdampf und gegebenenfalls Wasserstoff mit Hilfe eines geträgerten Katalysators, der Aluminiumoxid und mindestens ein Edelmetall der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente enthält.

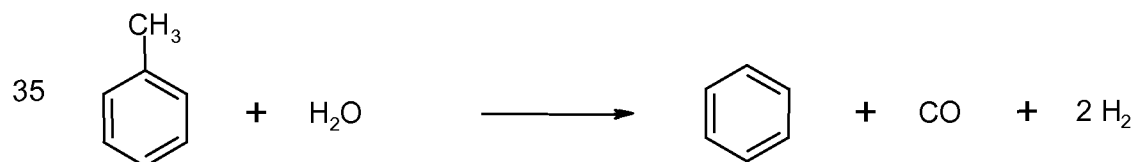
Je nach Reaktionsbedingungen können weitere Nebenreaktionen während der Dealkylierung von Alkyl-substituierten Aromaten ablaufen. Darunter fällt zum einen die Reformierung der Alkyl-substituierten Aromaten mit Wasserdampf zu Wasserstoff und CO, diese Reaktionsgleichung ist unter (4) dargestellt, sowie die Umsetzung von CO mit Wasserstoff zu Methan, die Methanisierung genannt wird, deren Reaktionsgleichung unter (5) zusehen ist.

25

(1) Hydrodealkylierung (exotherm, -50 kJ/mol):

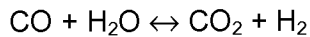


(2) Dampfdealkylierung (endotherm, 176 kJ/mol):

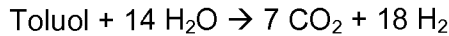


40

(3) Wasser-Gas-Shift Reaktion (Gleichgewichtsreaktion, -37 kJ/mol):

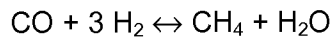


5 (4) Reformierung (endotherm, 923 kJ/mol):



(5) Methanisierung (exotherm, -222 kJ/mol):

10



Die Kopplung zweier Reaktionen mit entgegen gesetzter Wärmetönung ist im Stand der Technik bekannt, wobei der Wärmeaustausch dabei indirekt, d.h. durch ein Medium wie eine Wand erfolgen kann, oder direkt, d.h. durch die Reaktanten selbst.

15

So wird gemäß der EP 1 650 160 Synthesegas aus einem Kohlenwasserstoff-haltigen Strom hergestellt, indem der Eduktstrom geteilt wird und ein Teil mit Wasserdampf in einer endothermen Reaktion zu Wasserstoff und CO umgesetzt wird, während die im anderen Teil des Eduktstroms enthaltenen Kohlenwasserstoffe partiell mittels Sauerstoff oxidiert werden. Bei dieser exotherm verlaufenden Reaktion entsteht ebenfalls Wasserstoff und CO. Die bei der exothermen Reaktion frei werdende Wärme wird zum indirekten Heizen der endotherm verlaufenden Reaktion genutzt und die beiden Produktströme vor der Weiterverarbeitung vereinigt.

25

Die US 6,228,341 beschreibt spezielle Reaktoren für eine optimale Ausnutzung der bei exothermen Reaktionen entstehenden Wärme. Eine in der US 6,228,341 aufgezeigte Möglichkeit besteht in der nacheinander erfolgenden Durchführung einer exothermen Reaktion und einer endothermen Reaktion; wobei die beiden Umsetzungen räumlich getrennt in nebeneinander liegenden Kanälen oder Röhren stattfinden, so dass die endotherme Reaktionszone indirekt durch die bei der exothermen Reaktion entstehenden Wärme geheizt wird. Die beiden Reaktionen sind miteinander verbunden, da nach erfolgter Umsetzung in der exothermen Reaktion das Produktgemisch in die endotherme Reaktionszone überführt und dort der endothermen Reaktion unterzogen wird.

35

In der DE 1 933 897 wird die exotherm verlaufende Hydrodealkylierung von Alkylaromaten mit der endotherm verlaufenden Umsetzung von Alkanen mit Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Gemisch gekoppelt. Die beiden Reaktionen finden zwar räumlich getrennt statt, stehen jedoch im Wärmeaustausch miteinander. Die bei der Dehydrodealkylierung entstehenden Alkane werden in der endothermen Reaktion

40

eingesetzt, der dabei frei werdende Wasserstoff wiederum wird zumindest teilweise zur Hydrodealkylierung verwendet.

5 US 3,775,504 offenbart ein aus Dampfdealkylierung und Hydrodealkylierung kombiniertes Verfahren, bei dem der bei der Dampfdealkylierung entstehende Wasserstoff zumindest teilweise in der Hydrodealkylierung eingesetzt wird. Die bei der einen Reaktion freiwerdende Wärme wird zur Deckung des Wärmebedarfs der anderen Reaktion verwendet. Gemäß der US 3,775,504 wird schon dem Eduktstrom Wasserstoff zugesetzt, um die Hydrodealkylierung im gesamten Katalysatorbett zu ermöglichen und die
10 Deaktivierung des Katalysators hinaus zu zögern. Das molare Verhältnis von eingesetztem Wasserdampf und Wasserstoff zu im Aromaten enthaltenen Kohlenwasserstoff wird mit 5:1 bis 20:1 angegeben. Die Umsetzung findet in Gegenwart eines geträgerten Katalysators, der mindestens ein Edelmetall der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente enthält und dessen Träger im wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht, statt.
15

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Dealkylierung von Alkyl-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen sind jedoch kostenintensiv und apparativ aufwendig. Das Ziel der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein alternatives Verfahren zur Dealkylierung von Alkyl-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, das kostengünstiger und apparativ weniger aufwendig ist als vergleichbare, im Stand der Technik bekannte Verfahren. Das Verfahren soll sich zudem positiv auf die Katalysatorstandzeiten und damit auf die Betriebszeiten des Reaktors auswirken.
20

25 Dies wird gemäß der vorliegenden Erfindung erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von Benzol durch Dealkylierung von ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ohne Zugabe von externem Wasserstoff umfassend die Schritte:

30 a) Umsetzung des Gemischs A enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Gasphase in Gegenwart von Wasserdampf an einem heterogenen Katalysator in einer Reaktionszone I zu einem Gemisch B, enthaltend Benzol, Wasserstoff, Methan, Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, nicht umgesetzte und teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und
35

b) Umsetzung des Gemischs B in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator in einer auf Reaktionszone I folgenden Reaktionszone II zu einem Gemisch C, enthaltend Benzol, Wasserstoff, Methan, Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, nicht umgesetzte und teilweise dealkylierte Alkyl-substituierte Benzole
40

mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen unter Verbrauch mindestens eines Teils des in Schritt a) entstandenen Wasserstoffs,

5 wobei der heterogene Katalysator in Schritt a) und in Schritt b) mindestens ein Element ausgewählt aus den Nebengruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente enthält.

10 In der Reaktionszone I herrscht die Dampfdealkylierung vor, wobei Wasserstoff gebildet wird, der im weiteren Verlauf die Hydrodealkylierung ermöglicht und in der Reaktionszone II mindestens zu einem Teil bei der Hydrodealkylierung verbraucht wird. Erfindungsgemäß wird deshalb sowohl in Schritt a) als auch in Schritt b) im Wesentlichen kein Wasserstoff von außen zugeführt. Ein Prinzip der vorliegenden Erfindung liegt in der Generierung des für das Verfahren benötigten Wasserstoffs in den Reaktionszonen I und II im Verfahren selbst. Im Wesentlichen ohne Zugabe von Wasserstoff bedeutet 15 in der vorliegenden Erfindung eine Wasserstoffzugabe von außen unterhalb von 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 5 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 1 Gew.-% zu der jeweiligen Reaktionszone. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren vollständig ohne Zugabe von externem Wasserstoff durchgeführt.

20 Der erfindungsgemäß im Verfahren entstehende Wasserstoff wird in der Regel nicht vollständig verbraucht und kann im Anschluss an die Umsetzungen in Reaktionszone I und II aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch abgetrennt und in das Verfahren in Reaktionszonen I oder II oder in die Gemische A oder B, bevorzugt in Reaktionszone II und/oder Gemisch B, zurückgeführt werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung fällt 25 dieser rückgeführte Wasserstoff nicht unter die Definition „externer Wasserstoff“ oder „Zugabe von Wasserstoff von außen“, da es sich bei diesem Wasserstoff um im Verfahren hergestellten Wasserstoff handelt. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt also im Wesentlichen ohne die Zugabe von externem Wasserstoff in Schritt a) oder b) 30 aus, dies ist in Bezug auf die Kosten des Verfahrens vorteilhaft, da Wasserstoff heutzutage häufig aus Kohlenwasserstoffen gewonnen wird und deshalb ein entsprechend kostenträchtiger Rohstoff geworden ist.

35 Die Kombination der endothermen Dampfdealkylierung mit der exothermen Hydrodealkylierung führt zu einem geringeren Energiebedarf der Gesamtreaktion, da sich die Reaktionswärmen zumindest teilweise ausgleichen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Gemisch A vor Eintritt in die Reaktionszone I entschwefelt. Dies zögert die Deaktivierung des Katalysators deutlich hinaus und lässt dennoch den Einsatz von Edukten mit relativ hohen Schwefelgehalten zu. Dies zeigt sich positiv in verlängerten Katalysatorstandzeiten. Die Ent-

schwefelung wird in einigen Ausführungsformen unter Zugabe geringer Mengen Wasserstoff durchgeführt, wobei dessen Konzentration geringfügig über der stöchiometrisch notwendigen Konzentration zur vollständigen Umsetzung der Gemisch A enthaltenen Schwefelverbindungen liegt. Die leicht überstöchiometrische Menge Wasserstoff verhindert zudem die Überladung des Entschwefelungskatalystors. Der dabei in
5 das Gemisch A eingetragene Wasserstoff muss nicht aufwendig entfernt werden, da er nicht stört, sondern kann im Gegenteil sogar bei der Dealkylierung förderlich sein.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Umsetzungen in den Schritten a) und b) bei sehr niedrigen molaren Verhältnissen von Wasserdampf zu im Gemisch enthaltenen Kohlenstoffatomen (S:C-Verhältnis) durchgeführt, daraus ergeben sich apparative und energetische Vorteile. Da verhältnismäßig wenig Wasser zugegeben wird, muss entsprechend weniger Energie zum Verdampfen aufgewendet werden. Auch ist im Produktgasstrom deutlich weniger Wasserdampf enthalten, dessen Kondensationswärme bei der Aufarbeitung abgeführt werden muss. Insgesamt können die Wärmeaustauscherflächen deutlich kleiner dimensioniert werden, was zu erheblichen Kostenersparnissen führt.
10
15

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können ein- oder mehrfach Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe dealkyliert werden. Alkyl bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung verzweigte und lineare C₁-C₆-Alkylgruppen. Ein- oder mehrfach Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe heißt, dass ein, zwei oder mehr der an den aromatischen Kern gebundene H-Atome durch Alkyl ersetzt sein können bis hin zu dem Fall, in dem alle entsprechenden H-Atome durch Alkyl ersetzt sind. Insbesondere können gemäß der vorliegenden Erfindung ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, dealkyliert werden. Vorzugsweise eignen sich mono-Alkyl-substituierte Benzole wie Toluol, Ethylbenzol oder Propylbenzol, mehrfach Alkyl-substituierte Benzole wie o-, m- und p-Xylole oder Mesitylen und Gemische davon. Gemäß einer Ausführungsform wird Toluol eingesetzt.
20
25
30 In einer weiteren Ausführungsform werden Gemische, die im Wesentlichen ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole enthalten, verwendet; beispielsweise der beim Steam-Cracken anfallende so genannte TX-Schnitt.

Quellen für die gemäß der vorliegenden Erfindung einzusetzenden ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sind:
35

- Vollhydriertes Pyrolysebenzin, das als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ethylen und Propylen aus Naphtha in Gegenwart von Wasserdampf in einem Steamcracker anfällt, der so genannte TX-Schnitt wird hieraus gewonnen,

- Kokereigasextrakt, das durch eine Gaswäsche mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen und/oder durch Adsorption an Aktivkohle aus bei der Verkokung von Steinkohle entstehendem Rohgas erhalten wird,
- 5 • Reformatbenzin, das durch eine katalytische Reformierung von paraffinischen und naphthenischen Rohölen entsteht,
- Alkyl-substituierte Benzole mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, die als Nebenprodukte bei der Disproportionierung von Toluol zu Benzol entstehen,
- 10 • Kohleöl, das durch eine Hydrierung der Sumpffphase von Stein- und/oder Braunkohle-Suspensionen erhalten wird,
- Kohleextrakt, das durch Extraktion von Stein- und/oder Braunkohle mit Lösemittel wie z.B. Tetralin oder Toluol bei 350-400°C und 100-300 bar erhalten wird,
- 15 • Aromatenfraktion, die bei der Umsetzung von Synthesegas mit Methanol an Zeolithkatalysatoren oder direkt aus Synthesegas durch Umsetzung an einem bifunktionellen Katalysator wie ZSM-5/Zinkchromit gebildet wird,
- 20 • Aromatenfraktion, die durch eine Dehydrocyclisierung von Methan, Ethan, Propan und/oder Butan erhalten wird, dieses Verfahren wird auch Cyclar-Prozess genannt, sowie
- 25 • Aromatenfraktionen, die bei der Aufarbeitung von kanadischem „sand oil“ anfallen.

Das Gemisch A kann schwefelhaltige Verbindungen enthalten sowie in den ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen enthaltene Verunreinigungen und/oder bei Herstellung oder Aufarbeitung der Alkyl-substituierten Benzole anfallende beziehungsweise nicht vollständig abgetrennte Verbindungen aufweisen.

30

Das Gemisch A kann neben den ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen auch nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, die 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt handelt es sich bei den nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen um ein Gemisch aus verzweigten linearen und cyclischen Alkanen, die 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Die linearen und verzweigten Alkane werden Paraffine und die cyclischen Alkane Naphthene genannt.

35

Typische Beispiele für die oben genannten Paraffine sind n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan und n-Decan sowie Alkane mit 5 bis 9 Kohlenstoffatome, die eine oder meh-

40

rere Methyl-, Ethyl- und/oder Propyl-Gruppe(n) enthalten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von 6 nicht unterschritten und von 12 nicht überschritten wird.

5 Typische Beispiele für die oben genannten Naphthene sind Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan sowie Cyclopentane, Cyclohexane und Cycloheptane, die eine oder mehreren Methyl-, Ethyl- und/oder Propyl-Gruppe(n) enthalten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome 12 nicht übersteigt. Das Verhältnis von Paraffinen zu Naphthenen liegt üblicherweise zwischen 10 : 90 und 90 : 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 : 80 und 80 : 20 Gew.-%, besonderes bevorzugt zwischen 40 : 60 und 60 : 40 Gew.-%.

10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch A hergestellt, indem ein Gemisch, das ein- und mehrfach Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen sowie nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, in zwei Fraktionen aufgetrennt wird. Eine erste Fraktion enthält ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie bei den gleichen Temperaturen und Drücken siedende nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe und kann erfindungsgemäß als Gemisch A eingesetzt werden, wobei gegebenenfalls die nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe vorher abgetrennt werden können. In der zweiten Fraktion finden sich die ein- und mehrfach substituierten Benzole mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen sowie die bei höheren Temperaturen siedenden nicht aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Der Anteil der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Gemisch A liegt im Bereich zwischen 0 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 25 Gew.-% und besonderes bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.-%.

Das erfindungsgemäß als Feed eingesetzte Gemisch A enthält mindestens ein ein- oder mehrfach Alkyl-substituiertes Benzol mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen. Üblicherweise beträgt die Menge an ein- und/oder mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Gemisch A mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 65 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%.

Das Gemisch A kann als schwefelhaltige aromatische Verunreinigungen beispielsweise Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen oder entsprechende alkylierte Derivate, insbesondere Thiophene enthalten. Neben diesen schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen können auch weitere schwefelhaltige Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane wie Methylmercaptan und Tetrahydrothiophen, Disulfide wie Dimethyldisulfid sowie COS und CS₂ - nachfolgend nicht-aromatische Schwefelverbindungen genannt - in Gemisch A vorhanden sein. Der Schwefelgehalt kann je nach Herkunft der Alkyl-substituierten Benzole schwanken.

Gemäß einer bevorzugt Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch A vor seinem Einsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens entschwefelt. Der Gehalt an aromatischen schwefelhaltigen Verbindungen wird vor Schritt a) auf ≤ 100 ppb, und der Gesamtschwefelgehalt auf insgesamt ≤ 300 ppb erniedrigt.

5

Die Entschwefelung des Gemischs A vor seinem Einsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise an einem kupferhaltigen Entschwefelungsmittel durchgeführt, wobei ein Kupfer und Zink enthaltendes Entschwefelungsmittel (Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel) besonders bevorzugt ist. Die Entschwefelung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff vorgenommen werden, wobei die Gegenwart von Wasserstoff bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist die Ausführungsform in Gegenwart von Wasserstoff an einem kupferhaltigen Entschwefelungsmittel. Das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel enthält mindestens Kupfer und Zink, wobei das Kupfer : Zink-Atomverhältnis im Bereich von 1 : 0,3 bis 1 : 10, vorzugsweise bei 1 : 0,5 bis 1 : 3 und insbesondere bei 1 : 0,7 bis 1 : 1,5 liegt. Es wird durch ein Co-Präzipitationsverfahren erhalten und kann in oxidiert oder auch in reduzierter Form eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel mindestens Kupfer, Zink und Aluminium, wobei das Kupfer : Zink : Aluminium-Atomverhältnis im Bereich von 1 : 0,3 : 0,05 bis 1 : 10 : 2, vorzugsweise bei 1 : 0,6 : 0,3 bis 1 : 3 : 1 und insbesondere bei 1 : 0,7 : 0,5 bis 1 : 1,5 : 0,9 liegt.

Die Entschwefelungsmittel können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann eine wässrige Lösung, die eine Kupferverbindung, insbesondere eine wasserlösliche, wie z.B. Kupfernitrat oder Kupferacetat, und eine Zinkverbindung, insbesondere eine wasserlösliche, wie z.B. Zinknitrat oder Zinkacetat, enthält, mit einer wässrigen Lösung einer alkalischen Substanz (wie z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat) unter Bildung eines Niederschlages miteinander vermischt werden (Co-Präzipitationsverfahren). Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen oder erst gewaschen, dann filtriert und anschließend getrocknet. Dann calciniert man bei etwa 270 bis 400°C. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel ("oxidierte Form") kann in dieser Form in die Entschwefelung eingesetzt werden.

35

In einer weiteren Ausführungsform ist es möglich das so erhaltene Mischoxid einer Wasserstoffreduktion zu unterwerfen. Diese wird bei etwa 150 bis 350°C, vorzugsweise bei etwa 150 bis 250°C, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, wobei der Wasserstoff durch ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Argon, Methan, insbesondere Stickstoff, verdünnt wird, so dass der Wasserstoffgehalt 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 6 Vol.-% oder weniger, insbesondere 0,5 bis 4 Vol.-%, beträgt. Das so erhaltene

40

Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel ("reduzierte Form") kann in dieser Form in die Entschwefelung eingesetzt werden.

- Weiterhin kann das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel auch Metalle enthalten, die zur Gruppe VIII des Periodensystems (wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), zur Gruppe IB (wie Ag, Au) oder zur Gruppe VIB (wie Cr, Mo, W) gehören. Diese können hergestellt werden, indem die entsprechenden Metallsalze in die oben genannten Herstellverfahren zugegeben werden.
- 5
- 10 Weiterhin ist es möglich den nach der Calcinierung oder auch den nach der Wasserstoffbehandlung, erhaltenen Feststoff zu Tabletten oder in andere Formen zu formen oder zu extrudieren, wobei es hilfreich sein kann, Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel, beispielsweise Graphit, hinzufügen.
- 15 In einer weiteren Ausgestaltungsform kann eine Lösung, die eine Kupferverbindung, insbesondere eine wasserlösliche, wie z.B. Kupfernitrat oder Kupferacetat, eine Zinkverbindung, insbesondere eine wasserlösliche, wie z.B. Zinknitrat oder Zinkacetat, und eine Aluminiumverbindung, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrat, Natriumaluminat enthält, mit einer wässrigen Lösung einer alkalischen Substanz, wie z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, unter Bildung eines Niederschlages miteinander vermischt werden (Co-Präzipitationsverfahren). Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen oder erst gewaschen, dann filtriert und getrocknet. Dann calciniert man bei etwa 270 bis 400°C. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Kupfer-Zink-
- 20
- 25 Entschwefelungsmittel ("oxidierte Form") kann in dieser Form in die Entschwefelung eingesetzt werden.

- In einer weiteren Ausführungsform ist es möglich das so erhaltene Mischoxid einer Wasserstoffreduktion zu unterwerfen. Diese wird bei etwa 150 bis 350°C, vorzugsweise bei etwa 150 bis 250°C, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, wobei der Wasserstoff durch ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Argon, Methan, insbesondere Stickstoff, verdünnt wird, so dass der Wasserstoffgehalt 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 6 Vol.-% oder weniger, insbesondere 0,5 bis 4 Vol.-%, beträgt. Das so erhaltene Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel ("reduzierte Form") kann in dieser Form in die Ent-
- 30
- 35 schwefelung eingesetzt werden.

- Weiterhin kann das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel auch Metalle enthalten, die zur Gruppe VIII des Periodensystems (wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), zur Gruppe IB (wie Ag, Au) oder zur Gruppe VIB (wie Cr, Mo, W) gehören. Diese können hergestellt werden indem die entsprechenden Metallsalze in die oben genannten Herstellverfahren zugegeben werden.
- 40

Weiterhin ist es möglich den nach der Calcinierung oder auch den nach der Wasserstoffbehandlung, erhaltenen Feststoff zu Tabletten oder in andere Formen zu formen oder zu extrudieren, wobei es hilfreich sein kann, Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel, beispielsweise Graphit, hinzufügen.

In einer weiteren Ausgestaltungsform kann die Co-Präzipitation pH-kontrolliert durchgeführt werden, indem man beispielsweise die Zulaufgeschwindigkeit der Salzlösungen so einstellt, dass während der Fällung ein pH-Wert von etwa 7 bis 7,5 eingehalten wird. Es ist auch möglich den Niederschlag, der bei der Fällung entsteht, nach dem Waschen einer Sprühtrocknung zu unterwerfen.

Weiterhin ist es möglich kommerziell verfügbare Katalysatoren, wie z.B. den Katalysator R 3-12 von BASF oder G-132A von Süd-Chemie, einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in der reduzierten Form eingesetzt. Es kann von Vorteil sein, das Mischoxid, das nach den oben beschriebenen Verfahren erhalten wird einer Wasserstoffreduktion zu unterwerfen, die wie folgt ausgeführt werden kann (im nachfolgenden steht [Kat] für Katalysator):

1. Das Mischoxid wird auf 100 bis 140°C, insbesondere auf $120 \pm 5^\circ\text{C}$ bei einer Stickstoffstrom von 200 bis 400 $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, insbesondere von $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, erwärmt.
2. Zu Beginn der Reduktion werden zu dem oben genannten Stickstoffstrom $0,5 \pm 0,1 \text{ Vol.-%}$ Wasserstoff dosiert bis sich eine Temperaturerhöhung von 15 bis 20°C ergibt und diese konstant bleibt. Anschließend wird der Wasserstoffstrom auf $1,0 \pm 0,1 \text{ Vol.-%}$ Wasserstoff erhöht bis sich insgesamt eine Temperaturerhöhung von max. $30 \pm 5^\circ\text{C}$ ergibt und die Temperatur konstant bleibt.
3. Anschließend wird der Wasserstoffstrom auf $2,0 \pm 0,2 \text{ Vol.-%}$ erhöht, wobei die Temperatur des Katalysators nicht über 230°C, vorzugsweise 225°C steigen sollte.
4. Der Wasserstoffstrom wird nun auf $4,0 \pm 0,4 \text{ Vol.-%}$ erhöht und gleichzeitig die Temperatur des Stickstoffes auf $200 \pm 10^\circ$ erhöht, wobei auch hier die Temperatur des Katalysators nicht über 230°C, vorzugsweise 225°C steigen sollte.

5. Jetzt wird der Wasserstoffstrom auf $6,0 \pm 0,6$ Vol.-% erhöht und gleichzeitig die Temperatur des Katalysators bei $220 \pm 10^\circ\text{C}$ gehalten.
6. Anschließend wird bei einem Stickstoffstrom von 200 bis $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, insbesondere von $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, auf unter 50°C abgekühlt, wobei die Kühlrate $50 \pm 5 \text{ K/h}$ nicht überschreiten sollte.

Das so erhaltene Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel liegt nun in der "reduzierten Form" vor und kann so eingesetzt werden. Er kann aber auch unter Inertgas bis zu seinem Einsatz aufbewahrt werden. Weiterhin ist es auch möglich das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in einem inerten Lösungsmittel aufzubewahren. Von Fall zu Fall kann es von Vorteil sein, das Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in seiner oxidierten Form aufzubewahren und die Aktivierung "just-in-time" durchzuführen. In diesen Zusammenhang kann es auch von Vorteil sein, vor der Aktivierung einen Trocknungsschritt durchzuführen. Hierbei wird das calcinierte, in oxidischer Form vorliegende Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in einem Stickstoffstrom von 200 bis $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, insbesondere von $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, auf 180 bis 220°C , insbesondere auf $200 \pm 10^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei die Heizrate nicht 50 K/h überschreiten sollte. Sobald das Wasser entfernt ist kann auf 100 bis 140°C , insbesondere auf $120 \pm 5^\circ\text{C}$, abgekühlt werden, wobei die Kühlrate nicht 50 K/h überschreiten sollte und die Aktivierung, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel verwendet, welches 35 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 38 bis 41 Gew.-%, Kupferoxid, 35 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 38 bis 41 Gew.-%, Zinkoxid, und 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 24 Gew.-%, Aluminiumoxid sowie ggf. weitere Metalloxide enthält.

In einer außerordentlich bevorzugten Ausführungsform wird ein Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel verwendet, welches 38 bis 41 Gew.-%, Kupferoxid, 38 bis 41 Gew.-% Zinkoxid, und 18 bis 24 Gew.-%, Aluminiumoxid enthält.

Diese Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel sind aus entsprechenden calcinierten Mischoxiden nach den oben genannten Herstellverfahren erhältlich.

In einer Ausführungsform wird die Entschwefelung des Gemischs A an dem Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in oxidierte Form ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Entschwefelung des Gemischs A an dem Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in oxidiert Form in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform wird die Entschwefelung des Gemischs A an dem Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in reduzierter Form ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform wird die Entschwefelung des Gemischs A an dem Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel in reduzierter Form in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt.

Die Durchführung der Entschwefelung in Gegenwart von Wasserstoff ist gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

- 15 Üblicherweise wird die Entschwefelung in einem Temperaturbereich von 40 bis 200°C, besonders bei 50 bis 180 °C, insbesondere bei 60 bis 160 °C, vorzugsweise bei 70 bis 120 °C, bei einem Druck von 1 bis 40 bar, besonders bei 1 bis 32 bar, vorzugsweise bei 1,5 bis 5 bar, insbesondere bei 2 bis 4,5 bar durchgeführt. Vorzugsweise wird die Entschwefelung in flüssiger Phase durchgeführt. Die Entschwefelung kann in Gegenwart
20 von Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Argon oder Methan, durchgeführt werden. In der Regel wird jedoch die Entschwefelung ohne Zugabe von Inertgasen durchgeführt.

- Üblicherweise setzt man - soweit gewünscht - bei der Entschwefelung Wasserstoff mit einer Reinheit von $\geq 99,8$ Vol.-%, insbesondere von $\geq 99,9$ Vol.-%, vorzugsweise von $\geq$
25 99,95 Vol.-% ein. Diese Reinheitsgrade gelten analog für den Wasserstoff, der bei den ggf. durchgeführten Aktivierungen der Entschwefelungskatalysatoren verwendet wird.

- Um eine vollständige Umsetzung der schwefelhaltigen Verbindungen zu erreichen, wird der Wasserstoff in leicht überstöchiometrischen Mengen in Bezug auf die schwefelhaltigen Verbindungen zugegeben, dadurch wird auch eine Überladung des kupferhaltigen Entschwefelungskatalysators vermieden, der so eine längere Laufzeit erreicht
30

- Üblicherweise liegt bei der Entschwefelung das Gewichtsverhältnis der in Gemisch A enthaltenen ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole zu Wasserstoff im Bereich
35 von 40 000 : 1 bis 1 000 : 1, besonders im Bereich von 38 000 : 1 bis 5 000 : 1, insbesondere im Bereich von 37 000 : 1 bis 15 000 : 1, vorzugsweise im Bereich 36 000 : 1 bis 25 000 : 1, im speziellen im Bereich von 35 000 : 1 bis 30 000 : 1.

- In der Regel liegt die LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity") im Bereich von 0,5 bis 10
40 kg aromatischer Kohlenwasserstoff pro Volumenteil Entschwefelungskatalysator und

Stunde ($\text{kg}/(\text{m}^3[\text{Kat}](\text{h}))$), insbesondere im Bereich von 1 bis 8 $\text{kg}/(\text{m}^3[\text{Kat}](\text{h}))$ vorzugsweise im Bereich von 2 bis 6 $\text{kg}/(\text{m}^3[\text{Kat}](\text{h}))$.

Das so entschwefelte der Gemisch A hat nunmehr einen Gehalt von aromatischen Schwefelverbindungen von höchstens 100 ppb, vorzugsweise von höchstens 70 ppb, und der Gesamtschwefelgehalt liegt bei insgesamt ≤ 300 ppb, vorzugsweise ≤ 150 ppb, insbesondere ≤ 100 ppb.

Die vorstehend beschriebenen Entschwefelungsmittel ermöglichen es auch, den Anteil an Chlor, Arsen und/oder Phosphor bzw. entsprechender Chlor-, Arsen und/oder Phosphor-haltiger Verbindungen in dem Gemisch A zu reduzieren oder diese vollständig zu entfernen.

Die Entschwefelung des Gemischs A kann in einem oder in mehreren parallel oder in Reihe geschalteten Reaktoren erfolgen. Diese Reaktoren werden üblicherweise in Sumpffahrweise betrieben, wobei das Gas und die Flüssigkeit im Gleichstrom oder im Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom geführt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit die Reaktoren in Rieselfahrweise zu betreiben, wobei das Gas und die Flüssigkeit im Gleichstrom oder im Gegenstrom, vorzugsweise im Gegenstrom, geführt werden. Vorzugsweise wird das Gemisch A in der flüssige Phase entschwefelt.

Falls es notwendig ist, kann das Entschwefelungsmittel auch aus dem Entschwefelungsreaktor wieder entfernt werden. Liegt das Entschwefelungsmittel in reduzierter Form vor, so kann es von Vorteil sein, das Entschwefelungsmittel vor dem Ausbau einer Oxidation zu unterwerfen. Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff, oder Gemische von Sauerstoff mit einem oder mehreren inerten Gasen, wie z.B. Luft, verwendet. Die Oxidation erfolgt nach dem Fachmann bekannten üblichen Verfahren. Beispielsweise kann die Oxidation wie folgt durchgeführt werden:

1. Das Entschwefelungsmittel wird zuerst mit einem Stickstoffstrom von 200 bis 400 $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, insbesondere von $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$ gespült.
2. Zu Beginn der Oxidation werden zu dem oben genannten Stickstoffstrom 5 bis 10 $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, insbesondere $7 \pm 1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, Luft zudosiert, wobei sich die Temperatur um etwa 50 °C erhöht. Anschließend wird der Luftstrom innerhalb eines Zeitraums von 0,5 h bis 2,0 h, vorzugsweise $1 \pm 0,2 \text{ h}$, auf 10 bis 18 $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, insbesondere auf $14 \pm 1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, erhöht und für 6 bis 10 h, vorzugsweise $8 \pm 0,5 \text{ h}$, gehalten.
3. Anschließend wird der Luftstrom innerhalb eines Zeitraums von 0,5 h bis 2,0 h, vorzugsweise $1 \pm 0,2 \text{ h}$, auf 20 bis 35 $\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\bullet\text{h}$, insbesondere auf 28 ± 2

$\text{Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, erhöht, wobei die Temperatur des Entschwefelungsmittels nicht über 230°C , vorzugsweise 225°C steigen sollte und für 3 bis 5 h, vorzugsweise $4 \pm 0,5$ h, gehalten.

- 5 4. Dann wird der Luftstrom auf 120 bis $180 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, insbesondere auf $150 \pm 10 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, erhöht und zugleich der Stickstoffstrom auf ebenfalls 120 bis $180 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, insbesondere auf $150 \pm 10 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, erniedrigt, wobei die Temperatur des Entschwefelungsmittels nicht über 230°C , vorzugsweise 225°C steigen sollte. Diese Fahrweise wird solange beibehalten, bis die Temperatur
10 sinkt und der Gehalt an Sauerstoff im Abgas dem Eingangsgehalt entspricht.
- 15 5. Anschließend wird bei einem Stickstoffstrom auf Null zurückgefahren und der Luftstrom auf 200 bis $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$, insbesondere auf $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h}$ erhöht. Diese Fahrweise wird in der Regel etwa 1 Stunde beibehalten, bis die Oxidation vollständig ist.

Das so erhaltene Kupfer-Zink-Entschwefelungsmittel kann nun ausgebaut werden.

- 20 Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird in Schritt a) das Gemisch A in Gegenwart von Wasserdampf an einem heterogenen Katalysator zu einem Gemisch B umgesetzt, wobei der Katalysator als Feststoff vorliegt, während die Umsetzung in der Gasphase durchgeführt wird.

- 25 Das Wasser in Form von Dampf oder Flüssigkeit wird dem Gemisch A üblicherweise vor Einführen in die Reaktionszone I oder bei Eintritt in die Reaktionszone I zugesetzt. Gemisch A kann geringe Mengen an molekularem Wasserstoff enthalten, wenn es gemäß der vorstehend beschriebenen Ausführungsform mit Hilfe von molekularem Wasserstoff entschwefelt wurde. Weiterer, aus externen Quellen stammender, also nicht im erfindungsgemäßen Verfahren entstandener Wasserstoff, wird weder Gemisch
30 A oder Gemisch B noch den Reaktionszonen I oder II zugesetzt. Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff bei Eintritt in die Reaktionszone I liegt oberhalb von 10, bevorzugt oberhalb von 15.

- 35 Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoffatomen (S:C) in Gemisch A bei Eintritt in die Reaktionszone I beträgt 0,1 bis 2, bevorzugt 0,2 bis 1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5.

- 40 Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Methan in der Reaktionszone I liegt unterhalb von 25, und bevorzugt zwischen 0,1 und 20, und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5.

- Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Methan ist ein Maß für den Anteil der endothermen Dampfdealkylierungsreaktion (2) bzw. der exothermen Methanisierungsreaktion (5) an der Gesamtreaktion. Durch Einstellung bestimmter Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Verweilzeit und Wasseranteil und/oder durch Verwendung eines bestimmten Katalysators kann das molare H_2/CH_4 -Verhältnis beeinflusst werden. Für die Reaktionsführung ist es vorteilhaft, den Anteil der exothermen Methanisierungsreaktion - und damit verbunden des Methananteils - zu erhöhen, um somit dem Temperaturabfall, der durch die Dampfdealkylierung hervorgerufen wird, entgegenzuwirken. In einem adiabaten Reaktorsystem führt ein geringerer Temperaturabfall beispielsweise zu höheren Umsätzen im geraden Durchgang, während eine Erhöhung des Anteils der Methanisierung in einem isothermen Reaktorsystem eine Senkung des Energieeintrags bewirkt. Folglich ist es von Vorteil, wenn das molare Wasserstoff zu Methan Verhältnis klein ist.
- Da die Kombination der Dampfdealkylierungsreaktion (2) und Methanisierungsreaktion (5) einer Hydrodealkylierungsreaktion (1) entspricht, ist das molare Verhältnis von Wasserstoff und Methan ebenfalls ein Maß für die jeweiligen Anteile der Dampf- und Hydrodealkylierungsreaktion am Gesamtumsatz.
- Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Wasser in flüssigem Zustand dem Gemisch A vor Eintritt in die Reaktionszone I zugegeben und die im Gemisch A enthaltenen Alkyl-substituierten Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und das Wasser in einem Verdampfer bei 100 bis 400 °C verdampft, dieser Dampf wird in einem Vorheizer auf die Eingangstemperatur gebracht und dann in die Reaktionszone I eingeleitet. In einer weiteren Ausführungsform wird das Wasser dem Gemisch A in Form von Wasserdampf zugesetzt.
- Vorzugsweise liegt die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone I bei Temperaturen von 475 bis 600 °C, die Austrittstemperatur aus der Reaktionszone I liegt vorzugsweise bei Temperaturen von 400 bis 550 °C.
- Mit Eintrittstemperatur beziehungsweise Austrittstemperatur wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Temperatur unmittelbar vor beziehungsweise unmittelbar nach der Reaktionszone bezeichnet, eine Reaktionszone fängt am Beginn des ersten und gegebenenfalls einzigen Katalysatorbettes dieser Reaktionszone an und hört am Ende des letzten, gegebenenfalls einzigen Katalysatorbettes in dieser Reaktionszone auf.
- Erfindungsgemäß werden in der Reaktionszone I die ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen hauptsächlich gemäß der Dampfdealkylierungsreaktion umgesetzt, dabei wird mindestens ein Teil der ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole ganz und/oder teilweise dealkyliert, also zu Ben-

zol sowie ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit niedrigerer Anzahl an Kohlenstoffatomen umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan. Die Reaktion ist endotherm und entzieht der Reaktionszone I Wärme.

5

Ein kleiner Teil der ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen kann mit dem in Gemisch A aus der Entschwefelung in geringen Mengen enthaltenem Wasserstoff gemäß der Hydrodealkylierungsreaktion reagieren. Hierbei entstehen Benzol, ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole mit niedrigerer Anzahl an Kohlenstoffatomen und die entsprechenden Alkane. Die Reaktion ist exotherm und liefert der Reaktionszone I Wärme. Da hierdurch ein Teil der durch die Dampfdealkylierung verbrauchten Wärme direkt in der Reaktionszone I ausgeglichen werden kann, erweist sich die überstöchiometrische Dosierung des Wasserstoffs bei der Entschwefelung vor Schritt a) als vorteilhaft.

15

Bei der Umsetzung des Gemischs A in der Reaktionszone I in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Gemisch B erhalten. Dieses enthält Benzol, Wasserstoff, nicht umgesetzten Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan, sowie gegebenenfalls noch bei der Dealkylierung entstandene Alkane. Aufgrund der nur teilweisen Dealkylierung und Umsetzung sind in Gemisch B auch ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit niedrigerer Anzahl an Kohlenstoffatomen und nicht umgesetzte ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen vorhanden. Weiterhin enthält Gemisch B sonstige schon in Gemisch A enthaltenen Verbindungen und Verunreinigungen.

25

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch B in Schritt b) des Verfahrens in der Reaktionszone II an einem heterogenen Katalysator zu einem Gemisch C umgesetzt, wobei zumindest ein Teil des in Schritt a) entstandenen Wasserstoffs verbraucht wird. In Schritt b) werden erfindungsgemäß in Schritt a) nicht umgesetzte sowie nur teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sowohl durch Hydrodealkylierung unter Verbrauch des im Gemisch B vorhandenen Wasserstoffs als auch durch Reaktion mit dem anwesenden Wasserdampf gemäß der Dampfdealkylierungsreaktion dealkyliert.

35

Dem Gemisch B kann vor Einführen in die Reaktionszone II oder bei Eintritt in die Reaktionszone II weiteres Wasser in Form von Dampf oder Flüssigkeit zugesetzt werden. Das molekulare Verhältnis von Wasserdampf zu ein- oder mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen bei Eintritt in die Reaktionszone II beträgt 0,1 bis 2, bevorzugt 0,2 bis 1, bevorzugt 0,2 bis 0,5.

40

Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Methan liegt in der Reaktionszone II unterhalb von 20, bevorzugt bei 0,1 bis 15, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 3.

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Methan liegt in der Reaktionszone II unterhalb von
5 25, bevorzugt bei 0,1 bis 15.

Die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone II liegt vorzugsweise bei 450 bis 750 °C, die Austrittstemperatur vorzugsweise bei 400 bis 800 °C.

10 Erfindungsgemäß wird sowohl bei Schritt a) als auch in Schritt b) jeweils mindestens ein geträgerter Katalysator eingesetzt. Geträgert heißt, eine katalytisch wirkende Verbindung ist auf einem gegebenenfalls gleichfalls katalytisch wirkenden Träger aufgebracht.

15 Erfindungsgemäß enthält der Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus der 8., 9. und 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente (Nomenklatur nach IUPAC) oder ein Gemisch davon, bevorzugt enthält der Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gemische davon.

20 Der Katalysator enthält bezogen auf sein Gesamtgewicht gemäß der vorliegenden Erfindung 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente oder eines Gemischs davon, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%.

25 Je nach Auftragungstechnik, Wärmebehandlung, Aktivierung, Trägermaterial und weiteren Faktoren kann die Konzentration an aktiven, d.h. der Reaktion tatsächlich zur Verfügung stehenden Metallatomen in oder auf dem Katalysator variieren. Dieses Phänomen wird auch Dispersität genannt. Gemäß der vorliegenden Erfindungen werden Katalysatoren eingesetzt, bei denen die Dispersität des oder der im Katalysator
30 enthaltenen Metalle der Gruppe 8, 9 und 10 mindestens 20 % beträgt. Gemessen wird die Dispersität mittels volumetrischer Messung der CO-Aufnahme nach Reduktion der Metallatome in Gegenwart von Wasserstoff.

Nach Auftragung auf das Trägermaterial weisen das oder die Metalle der Gruppen 8, 9
35 und 10 des Periodensystems der Elemente auf dem Trägermaterial eine radiale Konzentrationsverteilung auf, wobei sich der Hauptteil, d.h. mindestens 55 % der Metalle an, beziehungsweise direkt unter der Oberfläche des Trägermaterials befinden. Solche Katalysatoren werden auch als Schalenkatalysatoren bezeichnet. Die Schicht, in der sich die Metalle auf dem Trägermaterial befinden, hat üblicherweise eine Dicke von 50
40 bis 350 Mikrometer.

Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das im Katalysator enthaltene Trägermaterial mindestens ein Oxid eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Ti, Zr, Ce, Y, Cr, Fe, Mg, Ni, Zn, Ga und La. Besonders bevorzugt enthält das Trägermaterial Oxide aus der Gruppe Zirkoniumoxid mit tetragonaler Kristallstruktur im XRD-Spektrum, stabilisiertes Zirkoniumoxid mit tetragonaler Kristallstruktur im XRD-Spektrum, Zirkoniumoxid mit monokliner Kristallstruktur im XRD-Spektrum und Al, X-Spinell, wobei X ein oder mehrere Element(e) aus der Gruppe Ca, Zn, Mg darstellen und der Anteil an X, gemessen als Gewichtsanteil des entsprechenden Oxids XO relativ zum Al_2O_3 , zwischen 10 und 60 Gew.-% liegt. Insbesondere bevorzugt ist Zirkoniumoxid mit tetragonaler Kristallstruktur im XRD-Spektrum, stabilisiertes Zirkonoxid mit tetragonaler Kristallstruktur im XRD-Spektrum sowie Al, Mg-Spinell mit einem Anteil an MgO von 10 bis 50 Gew.-%. Die Aufnahme eines XRD-Spektrums dient zur Bestimmung der Kristallstruktur des Zirkoniumoxids und ist eine bekannte Methode der Röntgenbeugung.

Bei stabilisiertem Zirkonoxid mit tetragonaler Kristallstruktur wird dem Zirkonoxid mindestens eine weitere Verbindung zugesetzt, die das Zirkonoxid in der tetragonalen Kristallstruktur stabilisiert. Vorzugsweise werden als Stabilisatoren Verbindungen des Lanthans, des Cers und/oder des Siliziums eingesetzt.

Bevorzugt enthält das Trägermaterial weniger als 50 Gew.-% α -Aluminiumoxid, besonders bevorzugt weniger als 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-% α -Aluminiumoxid.

Wenn das Trägermaterial mehr als ein Oxid enthält, kann es sich bei den Oxiden um gemischte Oxide, d. h. um Oxide, die auch auf mikroskopischer Ebene im Wesentlichen als unterschiedliche Oxide mit jeweils von einem Atom abgeleiteten Kationen vorliegen, sowie um Mischoxide, bei denen die Kationen in einem Oxid von verschiedenen Atomen abgeleitet sind, handeln. Während des Herstellungsprozesses oder der Aktivierung des Katalysators können gemischte Oxide ganz oder teilweise in die Mischoxidform übergehen.

Der Träger kann nach den dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

Beispielsweise ist es möglich, den Oxid enthaltenden Träger aus geeigneten Verbindungen herzustellen, die sich beim Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln. Hierfür sind insbesondere Hydroxide, Carbonate und Carboxylate geeignet. Die Oxide bzw. die entsprechenden Precursor, die beim Calcinieren in Oxide umgewandelt werden, können nach dem Fachmann an sich bekannten Verfahren, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, durch Fällung, Entwässern der entsprechenden Carboxylate,

Trockenmischen, Aufschlämmen oder Sprühtrocknen, hergestellt werden. Bei der Fällung werden üblicherweise die entsprechenden löslichen Salze eingesetzt, wie Halogenide, Chloride, Alkoxide, Nitrate etc., vorzugsweise Nitrate, Chloride und Alkoxide. Als Precursor für Siliciumdioxid eignen sich auch Tetraalkylorthosilikate und kolloidale Silica, als Aluminiumoxid-Precursor können beispielsweise Böhmiten eingesetzt werden.

Enthält der Träger Zirkoniumoxid, kann auch handelsübliches Zirkonoxid verwendet werden, das üblicherweise weniger als 1 % Verunreinigungen bezogen auf die Handelsware enthält.

Die vorstehend beschriebenen Oxide bzw. die entsprechenden Precursor können mit Hilfsmitteln versetzt werden, die geeignet sind, die Formgebung des Trägers zu erleichtern. Übliche Hilfsmittel sind beispielsweise Graphit, Wachs und Porenbildner.

Anschließend erfolgt die Formgebung des Trägers nach dem Fachmann bekannten Methoden, beispielsweise nachzulesen in „Preparation of Solid Catalysts“, eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; Wiley-VCH, Weinheim 1999, chapter. 4. Die Form des Trägers kann beliebig gewählt werden, in der Regel werden Stränge, Tabletten, Kugeln, Split, Monolithe usw. hergestellt.

Die vorstehend beschriebenen Formkörper, die gegebenenfalls mit Hilfsmitteln versetzt sind, werden calciniert. Dies erfolgt üblicherweise mit Luft oder einem Gemisch aus Luft und Stickstoff bei einer Temperatur von 300 bis 800 °C, bevorzugt bei 500 bis 600 °C. Es kann von Vorteil sein, der Luft bzw. dem Luft/Stickstoff-Gemisch Wasserdampf beizumengen.

Der Träger weist üblicherweise eine BET-Oberfläche (bestimmt nach DIN 66131) von mindestens 10 m²/g, vorzugsweise von 50 bis 300 m²/g, insbesondere von 50 bis 250 m²/g, auf.

In der Regel liegt das Porenvolumen des Trägers (bestimmt mittels Hg- porosimetrie nach DIN 66133) bei mindestens 0,1 ml/g, vorzugsweise bei 0,2 bis 0,8 ml/g.

Der Träger weist bevorzugt eine monomodale oder bimodale Porengrößenverteilung auf, wobei der Anteil von Poren mit einem Durchmesser größer als 10 nm mindestens 30 Vol.-% beträgt.

Die Schneidhärte des Trägers beträgt mindestens 5 N/mm. Die Schneidhärte kann beispielsweise an einem Apparat der Firma Zwick, Typ BZ2.5/TS1S gemessen werden. Dabei kann mit einer Vorkraft von 0,5 N, einer Vorkraftschubgeschwindigkeit von 10 mm/Min. und einer nachfolgenden Prüfgeschwindigkeit von 1,6 mm/Min. gearbeitet

- werden. Das Gerät besitzt einen festsitzenden Drehteller und einen frei beweglichen Stempel mit eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide ist mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegt sich während der Messung gegen den festsitzenden Drehteller hin, auf der der zu untersuchende Katalysatorformkörper liegt. Das Prüfgerät wird über einen Computer gesteuert, der die Messergebnisse registriert und auswertet. Die erzielten Werte können als Mittelwert aus den Messungen zu jeweils 10 Katalysatorformkörpern dargestellt werden. Die Katalysatorformkörper weisen für die Messung eine zylindrische Geometrie auf, wobei ihre mittlere Länge in etwa dem Zwei- bis Dreifachen des Durchmessers entspricht, und werden dabei mit der Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft so lange belastet, bis der Formkörper durchtrennt war. Die Schneide wird dabei senkrecht zur Längsachse des Formkörpers auf den Formkörper aufgebracht. Die dazu benötigte Kraft pro mm Durchmesser des Trägers ist die Schneidhärte (Einheit N/mm).
- 15 Auf die Oxid enthaltenden Träger kann nun mindestens ein Metall der Nebengruppen 8, 9 und 10 oder ein Gemisch davon aufgebracht werden. Dies wird nach dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt, beispielsweise nachzulesen in „Preparation of Solid Catalysts“; G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; Wiley-VCH, Weinheim 1989, chap. 5.2; „Industrial Catalysis, A Practical Approach“; J. Hagen, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2006, chap. 5.1). Üblicherweise wird der Träger mit einer Lösung eines entsprechenden Metall-Precursors imprägniert. Die Imprägnierung kann nach der Incipient-Wetness-Methode erfolgen, wobei das poröse Volumen des Trägers durch in etwa gleiches Volumen an Imprägnierlösung aufgefüllt wird und man – gegebenenfalls nach einer Reifung – den Träger trocknet; oder man arbeitet mit einem Überschuss an Lösung, wobei das Volumen dieser Lösung größer ist als das poröse Volumen des Trägers. Hierbei wird der Träger mit der Imprägnierlösung gemischt und ausreichend lange gerührt. Weiterhin ist es möglich, den Träger mit einer Lösung des Metall-Precursors zu besprühen. Aber auch andere dem Fachmann bekannte Herstellmethoden wie Fällung, Chemical Vapor Deposition, Soltränkung, etc. sind möglich.
- 30 Geeignete Metall-Precursor sind die Metallsalze, unter anderem Halogenide, insbesondere Chlorid, Nitrat, Acetat, alkalische Carbonate, Formiat, Oxalat, Citrat, Tartrat, metallorganische Verbindungen, aber auch Metall-Komplexe. Letztere können als Liganden Acetylacetonat, Aminoalkohole, Carboxylate wie Oxalate, Citrate, etc. oder Hydroxycarbonsäuresalze, etc. enthalten. Vorteilhaft wird bei der „Incipient-Wetness“-Methode mit den entsprechenden Nitratsalzen der Metalle der Gruppen 8, 9 und 10 bei einem pH-Wert zwischen 4 und 12 gearbeitet.
- 35 Enthält der Katalysator mehr als ein Metall der Gruppen 8, 9 und 10 beziehungsweise ein Gemisch davon, so können diese Metalle gemeinsam oder nacheinander aufgetra-
- 40

gen werden. Bei nacheinander erfolgender Auftragung kann es von Vorteil sein, die einzelnen Metalle in einer gewissen Reihenfolge aufzubringen.

Der Oxid enthaltende Träger, auf den mindestens ein Metall der Gruppen 8, 9 und 10
5 oder ein Gemisch davon aufgetragen wurde, wird calciniert. Die Calcinierung erfolgt
üblicherweise mit Luft oder einem Gemisch aus Luft und Stickstoff, bei einer Tempera-
tur von 300 bis 800 °C, bevorzugt bei 400 bis 600 °C. Es kann von Vorteil sein, der Luft
bzw. dem Luft/Stickstoff-Gemisch Wasserdampf beizumengen. Der so erhaltene Katalysator
10 wird üblicherweise vor seinem Einsatz in der Dealkylierung von Alkyl-
substituierten Benzolen aktiviert. Hierzu wird er mit Wasserstoff oder einem Gemisch
aus Wasserstoff und Stickstoff bei Temperaturen von 100 bis 800 °C, vorzugsweise bei
400 bis 600 °C, behandelt. Hierbei kann es von Vorteil sein, mit einem niedrigen Wasser-
stoffanteil in dem Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch zu beginnen und den Wasser-
stoffanteil kontinuierlich im Verlauf des Aktivierungsprozesses zu erhöhen. In einer
15 besonderen Ausführungsform wird der Aktivierungsprozess in Gegenwart von Wasser-
dampf durchgeführt.

Die Aktivierung des Katalysators wird in der Regel in dem Reaktor, in dem die Dealky-
lierung der Alkyl-substituierten Benzole erfolgen soll, durchgeführt. Es ist aber auch
20 möglich, die Aktivierung des Katalysators vor dem Einbau in den entsprechenden Re-
aktor vorzunehmen.

Es ist aber auch möglich, den Katalysator ohne vorangehende Aktivierung bei der
Dealkylierung der Alkyl-substituierten Benzole einzusetzen.

25

Im Verlauf der Umsetzungen können sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen
Koks und/oder Koks-Vorstufen an den Aktivzentren und in den Poren des Katalysators
bilden. Bei Koks handelt es sich üblicherweise um hoch siedende ungesättigte Koh-
lenwasserstoffe. Bei Koks-Vorstufen handelt es sich typischerweise um nieder sieden-
30 de Alkene, Alkyne und/oder gesättigte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe.

Die Ablagerung des Koks bzw. der Koks-Vorstufe bewirkt, dass die Aktivität und/oder
Selektivität des Katalysators negativ beeinträchtigt wird. Um eine optimale Fahrweise
zu garantieren, besteht daher die Notwendigkeit, den Katalysator in regelmäßigen Ab-
35 ständen zu regenerieren. Ziel der Regenerierung ist die Entfernung des Koks bzw. der
Koks-Vorstufe, ohne dass die physikalischen Eigenschaften des Katalysators negativ
beeinflusst werden.

Die Koks-Vorstufen können durch Verdampfung in Gegenwart eines Intergases bei
40 erhöhter Temperatur ($T > 250$ °C) und/oder Hydrierung in Gegenwart eines wasser-

stoffhaltigen Gasgemisches und/oder Verbrennung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches entfernt werden.

5 Die Entfernung der Koksbeläge erfolgt üblicherweise durch Verbrennung des Koks in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches (= oxidative Regenerierung).

10 Die Regenerierung des Katalysators kann in-situ oder ex-situ erfolgen, bevorzugt wird eine in-situ Regenerierung. Die Eintrittstemperatur für die oxidative Regenerierung liegt üblicherweise zwischen 350 und 550 °C. Die Sauerstoffkonzentration des sauerstoffhaltigen Gasgemisches liegt üblicherweise zwischen 0,1 und 10 Vol.-%. Der Druck liegt typischerweise zwischen 0,1 und 10 bar.

15 In einer besonderen Ausführungsform wird die oxidative Regenerierung des Katalysators in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt.

Nach der oxidativen Regenerierung des Katalysators erfolgt üblicherweise eine Aktivierung in Gegenwart von Wasserstoff.

20 Erfindungsgemäß können die vorstehend beschriebenen Katalysatoren sowohl in der Reaktionszone I und II eingesetzt werden. Dabei können jeweils gleiche aber auch unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt werden. Ebenso können sich in einer Reaktionszone jeweils ein oder mehrere unterschiedliche Katalysatoren befinden, diese Katalysatoren können räumlich getrennt, aufeinander folgend, in Schichten oder als gemeinsame Schüttung in der Reaktionszone vorliegen.

25 Gemäß der vorliegenden Erfindung folgen die Reaktionszone I und II räumlich aufeinander, dabei können die Reaktionszonen I und II jeweils unabhängig voneinander ein oder mehrere seriell und/oder parallel angeordnete Reaktoren enthalten, die ihrerseits jeweils unabhängig voneinander ein oder mehrere seriell und/oder parallel angeordnete Katalysatorbetten aufweisen können. Die Katalysatorbetten können auch geteilt vorliegen.

30 Wenn eine Reaktionszone mehr als ein Katalysatorbett enthält, sind die Katalysatorbetten bevorzugt seriell angeordnet. Enthält eine Reaktionszone mehr als einen Reaktor, sind die Reaktoren bevorzugt seriell angeordnet.

Die Umsetzungen in den Reaktionszonen I (Schritt a)) und II (Schritt b)) erfolgen erfindungsgemäß bei Drücken von 1 bis 100 bar, bevorzugt von 5 bis 50 bar.

40 Erfindungsgemäß erfolgen die Umsetzung in den Reaktionszonen I (Schritt b)) und II (Schritt c)) bei Katalysatorbelastungen, angegeben als LHSV (Liquid Hourly Space

Velocity), von 1 bis 10 (l/l • h). Dies bezieht sich jeweils auf das gesamte Katalysatorbett, da bei zwei- oder mehrfach geteilten Katalysatorbetten nicht notwendigerweise die Katalysatorbelastung der einzelnen Teile des Katalysatorbetts gleich sein muss

- 5 Die Umsetzung in der Reaktionszone I (Schritt a)) kann isotherm oder adiabatisch durchgeführt werden, die Umsetzung in der Reaktionszone II (Schritt b)) erfolgt adiabatisch. Im Allgemeinen besitzt ein adiabatischer Reaktor aufgrund seiner üblicherweise einfacheren Bauart deutliche Kostenvorteile gegenüber einem isothermen Reaktor, auch ist die Regelung eines adiabatischen Reaktors üblicherweise einfacher.

10

- In der Reaktionszone I wird das Gemisch A zumindest zu Beginn im Wesentlichen gemäß der Dampfdealkylierungsreaktion umgesetzt, da bei Eintritt in die Reaktionszone I erfindungsgemäß das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff mindestens 10 beträgt. Wird die Dampfdealkylierung unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt, sinkt die Reaktionstemperatur ab und die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert sich, wenn dem Temperaturabfall nicht entgegengewirkt wird. Im geraden Durchsatz unter adiabatischen Bedingungen ist der Umsatz endothermer Reaktionen im Allgemeinen geringer als unter isothermen Bedingungen. Je nach Ausführungsform kann deshalb gemäß der vorliegenden Erfindung durch den Fachmann abgewogen werden, ob in der Reaktionszone I eine Umsetzung unter adiabatischen oder isothermen Bedingungen für das Gesamtverfahren vorteilhafter ist.
- 15
- 20

- In dem in Reaktionszone II eingesetzten Gemisch B ist aus der Umsetzung in Reaktionszone A Wasserstoff vorhanden, so dass in der Reaktionszone II sowohl Dampf- als auch Hydrodealkylierung stattfinden können. Dabei können sich die Reaktionswärmen zumindest teilweise ausgleichen, wie weiter unten ausgeführt. Deshalb wird die Umsetzung in der Reaktionszone II gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt. Bevorzugt wird die Umsetzung in Schritt b) in der Reaktionszone II thermisch neutral, d.h. unter vollständigem Ausgleich der Reaktionswärmen durchgeführt.
- 25
- 30

- Unter einer isothermen Umsetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Umsetzung gemeint, bei der im Falle einer exothermen Reaktion die dabei entstandene Wärme zum größten Teil durch eine aktive Kühlung kompensiert wird. Im Falle einer endothermen Umsetzung wird die durch die Reaktion verbrauchte Wärme zum größten Teil durch eine aktive Beheizung ausgeglichen.
- 35

- Wird die Umsetzung in Reaktionszone I gemäß der vorliegenden Erfindung isotherm durchgeführt, so beträgt die absolute Temperaturdifferenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur der Reaktionszone I vorzugsweise weniger als 50 °C, bevorzugt weniger als 25 °C und besonders bevorzugt weniger als 10 °C.
- 40

- Als adiabatische Umsetzung wird gemäß der vorliegenden Erfindung eine Umsetzung bezeichnet, bei der die bei einer exothermen Reaktion entstehende Wärme zum größten Teil im System erhalten bleibt. Dies hat zur Folge, dass die Austrittstemperatur bei einer exothermen Reaktion bei adiabatischer Durchführung höher liegt als die Eintrittstemperatur. Bei Durchführung einer endothermen Reaktion in adiabatischer Fahrweise wird die dem System durch die Reaktion entnommene Wärme zum größten Teil nicht von außen ausgeglichen. Die Austrittstemperatur liegt in diesem Fall unterhalb der Eintrittstemperatur.
- Erfindungsgemäß liegt die Eintrittstemperatur bei Umsetzung unter adiabatischen Bedingungen bei einer endothermen Reaktion vorzugsweise um maximal 150 °C, bevorzugt um maximal 100 °C und besonders bevorzugt um maximal 50 °C oberhalb der Austrittstemperatur. Bei einer exothermen Reaktion unter adiabatischen Bedingungen liegt die Eintrittstemperatur erfindungsgemäß vorzugsweise um maximal 150 °C, bevorzugt um maximal 100 °C und besonders bevorzugt um maximal 50 °C unterhalb der Austrittstemperatur. Die absolute Temperaturdifferenz bei Umsetzung unter adiabatischen Bedingungen liegt somit bei maximal 150 °C.
- Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren ganz oder teilweise autotherm zu betreiben. Bei einer autothermen Fahrweise wird der Endothermie der Dealkylierungsreaktion und dem hiermit verbundenen Temperaturabfall in der Reaktionszone durch eine zweite, Wärme liefernde Reaktion entgegengewirkt.
- Gemäß der vorliegenden Erfindung kann diese zweite Reaktion in der Oxidation des bei der Dealkylierung gebildeten Wasserstoffs und/oder der noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe und/oder des bei der Dealkylierung gebildeten Kohlenmonoxids und/oder des bei der Dealkylierung gebildeten Koks mit Sauerstoff bestehen. Die Wärme liefernde Oxidation findet üblicherweise in der gleichen Reaktionszone statt, in der die Wärme verbrauchende Reaktion durchgeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Wärme direkt übertragen wird und nur geringe Wärmeverluste auftreten. Zur Durchführung wird der Reaktionszone entsprechend Luft, Sauerstoff und/oder ein sauerstoffhaltiges Gas zugeführt.
- Eine andere Möglichkeit bietet die exotherme Hydrodealkylierung als zweite, Wärme liefernde Reaktion. Dabei wird die Umsetzung so gesteuert, dass die bei der exothermen Reaktion entstehende Reaktionswärme (Hydrodealkylierung) gerade den Wärmebedarf der endothermen Reaktion (Dampfdealkylierung) deckt. Die Steuerung kann darauf ausgerichtet werden, dass der Wärmeausgleich innerhalb der Reaktionszone II zwischen den beiden dort ablaufenden Dealkylierungsreaktionen stattfindet, das Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, dass sich die autotherme Fahrweise

auf die Reaktionszonen I und II erstreckt, also der Wärmegewinn durch die Hydrodealkylierung in Reaktionszone II sowohl den Wärmebedarf der Dampfdealkylierung in Reaktionszone I als auch II deckt.

- 5 Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der das Verfahren mit Gemischen A durchgeführt wird, die neben mindestens einem ein- oder mehrfach Alkyl-substituierten Benzol mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen 1 und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.-% nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei zumindest ein Teil der nicht-
10 aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Reaktionszone I und/oder II zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff reagiert.

- Als Reaktoren werden in den Reaktionszonen I (Schritt a)) und II (Schritt b)) in der Regel Festbettreaktoren, Rohrbündelreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Schachtreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Fließbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündel und
15 Festbettreaktoren eingesetzt. Bei adiabater Fahrweise wird bevorzugt ein Festbettreaktor, bei isothermer Fahrweise bevorzugt ein Rohrbündelreaktor verwendet.

- Zwischen einzelnen Reaktoren sowie zwischen den einzelnen Reaktionszonen können die Gemische A und B von außen erwärmt werden. Dies kann durch eine Zwischenheizung geschehen.
20

- An die Reaktionszone II können sich weitere Reaktionszonen anschließen, in denen die Dealkylierung der noch in Gemisch C vorhandenen Alkyl-substituierten Aromaten in
25 adiabatischer Fahrweise mit den gleichen Katalysatoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Reaktionszone II fortgeführt wird. Zwischen den Reaktionszonen können Zwischenheizungen oder auch Zwischenkühlungen eingebaut sein, die gegebenenfalls einen Wärmeaustausch mit anderen Reaktionszonen oder anderen, in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Einheiten wie Verdampfer und Destillationsseinheiten erlauben.
30

- Im Verlauf der Umsetzungen können sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Koks und/oder Koks-Vorstufen an den Aktivzentren und in den Poren des Katalysators bilden. Bei Koks handelt es sich üblicherweise um hoch siedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei Koks-Vorstufen handelt es sich typischerweise um nieder siedende Alkene, Alkyne und/oder gesättigte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe.
35

- Die Ablagerung des Koks bzw. der Koks-Vorstufe bewirkt, dass die Aktivität und/oder Selektivität des/der Katalysatoren negativ beeinträchtigt wird. Um eine optimale Fahrweise zu garantieren, besteht daher die Notwendigkeit, den/die Katalysatoren in
40 regelmäßigen Abständen zu regenerieren. Ziel der Regenerierung ist die Entfernung des

Koks bzw. der Koks-Vorstufe, ohne dass die physikalischen Eigenschaften des/der Katalysatoren negativ beeinflusst werden.

5 Die Koks-Vorstufen können durch Verdampfung in Gegenwart eines Intergases bei erhöhter Temperatur ($T > 250\text{ °C}$) und/oder Hydrierung in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches und/oder Verbrennung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches entfernt werden.

10 Die Entfernung der Koksbeläge erfolgt üblicherweise durch Verbrennung des Koks in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches (= oxidative Regenerierung).

15 Die Regenerierung des/der Katalysatoren kann in-situ oder ex-situ erfolgen, bevorzugt wird eine in-situ Regenerierung. Die Eintrittstemperatur für die oxidative Regenerierung liegt üblicherweise zwischen 350 und 550 °C. Die Sauerstoffkonzentration des sauerstoffhaltigen Gasgemisches liegt üblicherweise zwischen 0,1 und 10 Vol.-%. Der Druck liegt typischerweise zwischen 0,1 und 10 bar.

20 In einer besonderen Ausführungsform wird die oxidative Regenerierung des/der Katalysatoren in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt.

Nach der oxidativen Regenerierung des/der Katalysatoren erfolgt üblicherweise eine Aktivierung in Gegenwart von Wasserstoff.

25 Das Gemisch C enthält nach der Umsetzung des Gemischs B in der Reaktionszone II gemäß Schritt b) Benzol, nicht umgesetzten Wasserdampf und nicht umgesetzte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, nur teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit niedrigerer Anzahl an Kohlenstoffatomen, Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, sowie sonstige schon in Gemisch B enthaltene Verbindungen und Verunreinigungen. Darüber
30 hinaus können in Gemisch C gegebenenfalls die bei autothermer Fahrweise durch die Zugabe von Luft, Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases eingetragenen oder entstandenen Verbindungen vorhanden sein, beispielsweise Stickstoff.

35 Das Gemisch C wird nach den üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet.

40 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch C in einen Wärmetauscher geleitet und dort abgekühlt, vorzugsweise auf 10 bis 100 °C. Es ist zweckmäßig, die jeweils freiwerdende Wärme in den Prozess zu integrieren (Wärmeverbund), um beispielsweise das Gemisch A, B oder sonstige aufzuheizende Ströme (zum Beispiel Verdampfer einer Kolonne) zu heizen. Im Wärmetauscher

bilden sich eine flüssige und eine gasförmige Phase aus, die durch Gas-Flüssig-Trennung in Gasstrom D und flüssiges Gemisch E getrennt werden. Der Gasstrom D enthält Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Alkane, im Gemisch E befinden sich Benzol, ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und Wasser.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch E einem Phasenscheider zugeführt, die im Wesentlichen Wasser enthaltende wässrige Phase abgetrennt und Gemisch F erhalten, das die organischen Verbindungen Benzol und nicht umgesetzte sowie nur teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält.

Das Gemisch F kann weiter aufgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Benzol aus dem Gemisch F abgetrennt. Insbesondere bevorzugt werden dabei in einer Destillationskolonne das Benzol sowie gegebenenfalls Verunreinigungen über Kopf und aromatische und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6 C-Atomen über Sumpf abgetrennt. Um das in der organischen Phase (in geringen Mengen) gelöste Wasser sowie Leichtsieder von der Kopffraktion der vorstehend beschriebenen Destillation abzutrennen, kann die Benzolfraktion in eine weitere Destillationskolonne geleitet werden, in der über eine azeotrope Destillation das gelöste Wasser sowie die Leichtsieder über Kopf und Reinsbenzol über Sumpf abgetrennt werden.

Bei den Destillationen kann jeweils nur eine Kolonne verwendet werden, aber auch der Einsatz von mehreren Kolonnen ist möglich. Als Kolonnen können hierbei neben den klassischen Kolonnen auch beispielsweise Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die bei der Aufreinigung des Gemischs F neben Benzol anfallenden nicht umgesetzten sowie nur teilweise dealkylierten ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen wieder in das Verfahren zurückgeführt. Vorzugsweise werden diese ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole dem Gemisch A oder dem Gemisch B zugegeben. Gegebenenfalls kann auch das Gemisch F ganz oder teilweise zurückgeführt werden und dem Gemisch A oder B zugegeben werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die bei Auftrennung des Gemischs E erhaltene, hauptsächlich Wasser enthaltende wässrige Phase ebenfalls ganz oder teilweise wieder in dem Prozess eingesetzt. Sie wird vorzugsweise Gemisch A oder B vor oder bei Eintritt in die Reaktionszonen I beziehungsweise II zugeführt.

- Der bei der Phasentrennung (im Wärmetauscher oder im Phasenscheider) abgetrennte Gasstrom D enthält Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Alkane, gegebenenfalls bei autothermer Fahrweise eingetragene Komponenten wie Stickstoff und Sauerstoff. Gasstrom D kann gewünschtenfalls rückgeführt werden. Hierzu kann zum Beispiel entweder ein Verdichter oder eine Düse zwischengeschaltet werden. Der rückgeführte Gasstrom D kann (zum Beispiel durch Wärmeverbund) vorgeheizt werden. Gasstrom D kann auch verwertet werden, indem er beispielsweise zur Wärmegewinnung genutzt wird.
- 10 Im Folgenden werden zwei bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung schematisch erläutert.

Ausführungsform 1:

- 15 Eine schematische Zeichnung der Ausführungsform 1 ist in Fig. 1 gezeigt.

- Ein Gemisch (1) enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen wird mittels der Destillation D1 in ein Gemisch (2) enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und ein Gemisch (3) enthaltend höher siedende Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe getrennt. Gemisch (2) wird mittels Extraktivdestillation ED1 in Gemisch (4) enthaltend nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und Gemisch (5) enthaltend aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen getrennt. Reste an schwefelhaltigen Komponenten in Gemisch (5) können in der Entschwefelungsstufe DS entfernt werden. Man erhält ein nahezu schwefelfreies Gemisch (6), das, gegebenenfalls nach Zugabe von zurückgeführten Alkyl-substituierten Benzolen aus der Destillationskolonne D2 (13), das Gemisch A bildet. Frisches Wasser (7) wird, gegebenenfalls vermischt mit rückgeführtem Wasser (11) aus dem Phasenscheider WHS (= Water-Hydrocarbon-Separation) (10), zusammen mit A in die Reaktionszone I geleitet. In Reaktionszone I wird zu mindest ein Teil der ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole zu Gemisch B umgesetzt, unter Bildung von Benzol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff. Gegebenenfalls kann Gemisch B rückgeführtes Wasser (12) aus der Phasenscheider WHS (10) zugesetzt werden, bevor es in die auf die Reaktionszone I folgende Reaktionszone II geführt wird. In Reaktionszone II wird, neben der für Reaktionszone I beschriebenen Reaktion, mindestens ein Teil des in Reaktionszone I gebildeten Wasserstoffs für die Umsetzung der Alkyl-substituierten Benzole zu Benzol verbraucht. Man erhält nach Reaktionszone II ein Gemisch C enthaltend Wasserdampf, nicht umgesetzte sowie teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole, Benzol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Alkane und Wasserstoff. In einer

nachfolgenden Gas-Flüssig-Trennung GLS (= Gas-Liquid-Separation) wird Gemisch C in ein gasförmiges Gemisch D, das Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Alkane und Wasserstoff umfasst, und ein flüssiges Gemisch E, das Wasser, Alkyl-substituierte Benzole und Benzol enthält, getrennt. Ein Teil des Gemischs D wird dem System entnommen
5 (8), um ein Aufkonzentrieren der Gase im Kreislauf zu verhindern, das Gemisch (9) wird gegebenenfalls in die Reaktionszone II zurückgeführt. Es ist ebenfalls möglich, bestimmte Gaskomponenten aus (9) zu isolieren und gezielt in die Reaktionszone II zurückzuführen. Besonders bevorzugt werden die Alkane, insbesondere Methan wieder in die Reaktionszone II zurückgeführt. Die in dem flüssigen Gemisch E enthaltenen
10 Bestandteile werden im Phasenscheider WHS in ein Alkyl-substituierte Benzole und Benzol enthaltendes Gemisch F und Wasser (10) aufgetrennt. In der Destillationskolonne D2 wird anschließend das Gemisch F in Benzol (14) und ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole (13) aufgetrennt. Die ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole (13) können gegebenenfalls erneut in Gemisch A eingesetzt werden.

15

Ausführungsform 2:

Eine schematische Zeichnung der Ausführungsform 2 ist in Fig. 2 gezeigt.

20 Ein Gemisch enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe (1) mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen wird mittels der Destillation D1 in ein Gemisch (2), enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, und ein Gemisch (3), enthaltend höher siedende Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe, getrennt. Anschließend
25 können Reste an schwefelhaltigen Komponenten in (2) in der Entschwefelungsstufe DS entfernt werden. Man erhält ein nahezu schwefelfreies Gemisch (4), enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, das, gegebenenfalls nach Zugabe von zurückgeführten Alkyl-substituierten Benzolen aus der Destillationskolonne D2 (11), das Gemisch A bildet. Frisches Wasser (5) wird gegebenenfalls mit rückgeführtem Wasser (9) aus dem Phasenscheider WHS (= Water-Hydrocarbon-Separation) (8) vermischt und zusammen mit Gemisch A in die Reaktionszone I geleitet. In der Reaktionszone I wird zumindest ein Teil der ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole unter Bildung von Benzol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff und zumindest ein Teil der nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff umgesetzt und das Gemisch B erhalten. Das Gemisch B wird, gegebenenfalls unter Zugabe von aus dem Phasenscheider WHS zurückgeführtem Wasser (10), in die auf die Reaktionszone I folgende Reaktionszone II geführt. In der Reaktionszone
30 35 40 II wird, neben den für die Reaktionszone I beschriebenen Reaktionen, mindestens ein Teil des in der Reaktionszone I gebildeten Wasserstoffs für die Umsetzung der ein-

und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole zu Benzol unter Abspaltung des entsprechenden Alkans verbraucht. Man erhält nach der Reaktionszone II ein Gemisch C, das Wasserdampf, nicht umgesetzte sowie teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole, Benzol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Alkane, insbesondere Methan und Wasserstoff enthält. In einer nachfolgenden Gas-Flüssig-Trennung GLS (= Gas-Liquid-Separation) wird eine gasförmige Phase D, die Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, die Alkane und den Wasserstoff umfasst, von der flüssigen Phase E, die Wasser, ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und Benzol enthält, getrennt. Ein Teil des Gemischs D wird dem System entnommen (6), um ein Aufkonzentrieren der Gase im Kreislauf zu verhindern, der Rest (7) wird gegebenenfalls in die Reaktionszone II zurückgeführt. Es ist ebenfalls möglich, bestimmte Gaskomponenten aus Gemisch D oder (7) zu isolieren und in die Reaktionszone II zurückzuführen. Besonders bevorzugt werden Alkane und insbesondere Methan sowie Wasserstoff zurückgeführt. Die als Gemisch E abgetrennten flüssigen Bestandteile aus der GLS werden in dem Phasenscheider WHS in ein Gemisch F, enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole und Benzol sowie in Wasser (8) aufgetrennt. In der Destillationskolonne D2 wird anschließend das Gemisch F in Benzol (12) und ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole (11) aufgetrennt.

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzol durch Dealkylierung von ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzolen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Wesentlichen ohne Zugabe von externem Wasserstoff, umfassend die Schritte:
- a) Umsetzung des Gemischs A enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Gasphase in Gegenwart von Wasserdampf an einem heterogenen Katalysator in einer Reaktionszone I zu einem Gemisch B, enthaltend Benzol, Wasserstoff, Methan, Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, nicht umgesetzte und teilweise dealkylierte ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und
- b) Umsetzung des Gemischs B in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator in einer auf Reaktionszone I folgenden Reaktionszone II zu einem Gemisch C enthaltend Benzol, Wasserstoff, Methan, Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, nicht umgesetzte und teilweise dealkylierte Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen unter Verbrauch mindestens eines Teils des in Schritt a) entstandenen Wasserstoffs,
- wobei der heterogene Katalysator in Schritt a) und in Schritt b) mindestens ein Element ausgewählt aus den Nebengruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren vollständig ohne Zugabe von externem Wasserstoff durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Methan in der Reaktionszone I unterhalb von 25 und in der Reaktionszone II unterhalb von 20 liegt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass beim Eintritt des Gemischs A in die Reaktionszone I das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff oberhalb von 10 liegt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass beim Eintritt des Gemischs A in die Reaktionszone I und des Gemischs B in die Reaktionszone II das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoffatomen, die jeweils in Gemisch A beziehungsweise in Gemisch B enthalten sind, bei 0,1 bis 2 liegt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch A vor Eintritt in die Reaktionszone I entschwefelt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator in Schritt a) und b) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, mindestens eines Metalls ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente oder eines Gemisches davon enthält.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator in Schritt a) und b) mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gemische davon enthält.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator in Schritt a) und b) auf einem Träger aufgebracht ist, wobei der Träger mindestens ein Oxid eines oder mehrerer Elemente ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Zr, Ni, Cr, Ti, Y, Fe, Zn, Ga, La, Ce, Cr, Mg und Gemische davon enthält.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator in Schritt a) und b) auf einem Träger aufgebracht ist, enthaltend Zirkoniumoxid mit tetragonaler Phase im XRD-Spektrum, stabilisiertes Zirkonoxid mit tetragonaler Phase im XRD-Spektrum, Zirkoniumoxid mit monokliner Phase im XRD-Spektrum, oder Al, X-Spinell mit einem Anteil an XO zwischen 10 und 50 Gew.-% und X mindestens ein Element aus der Gruppe Ca, Zn und Mg.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in der Reaktionszone I isotherm oder adiabatisch und die Umsetzung in der Reaktionszone II adiabatisch erfolgt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone I bei 475 bis 600°C liegt.
- 5 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Austrittstemperatur aus der Reaktionszone I bei 400 bis 550 °C liegt.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone II bei 450 bis 750°C liegt.
- 10 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Austrittstemperatur aus der Reaktionszone II bei 400 bis 800 °C liegt.
- 15 16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone I bei Umsetzung unter isothermen Bedingungen die absolute Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur der Reaktionszone I maximal 50 °C beträgt.
- 20 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass bei Umsetzung unter adiabatischen Bedingungen die absolute Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur der Reaktionszone maximal 150 °C beträgt.
- 25 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen in den Schritten a) und b) bei Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt werden.
- 30 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen in den Schritten a) und b) bei Katalysatorbelastungen von 1 bis 10 (l/l·h) durchgeführt werden.
- 35 20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszonen I und II jeweils unabhängig voneinander ein oder mehrere seriell und/oder parallel angeordnete Reaktoren enthalten, die ihrerseits jeweils unabhängig voneinander ein oder mehrere Katalysatorbetten, die seriell und/oder parallel angeordnet sein können, enthalten.
- 40 21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen in den Schritten a) und b) in Rohrbündel- und/oder Festbettreaktoren durchgeführt werden.

22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ganz oder teilweise autotherm durchgeführt wird.
- 5 23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch A zwischen 1 und 25 Gew.-% nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält, wobei mindestens ein Teil der nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatome in der Reaktionszone I und/oder II zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff reagiert.
- 10 24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch A durch Trennung eines Gemischs, das ein- und mehrfach Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen enthält, in eine erste Fraktion (Gemisch A), die ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie die bei gleichen Temperaturen siedenden nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, und in eine zweite Fraktion, die ein- und mehrfach Alkyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen sowie bei gleichen Temperaturen siedende nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, hergestellt wird.
- 15 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch C abgekühlt wird und einer Gas-Flüssig-Trennung in das Gasgemisch D, enthaltend Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Alkane und Wasserstoff, und in Gemisch E, enthaltend Benzol, ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und Wasser, unterzogen wird.
- 20 26. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch E in eine wässrige Phase und in ein Gemisch F, enthaltend ein- und mehrfach Alkyl-substituierte Benzole mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und Benzol, aufgetrennt wird.
- 30 27. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Gemisch F Benzol abgetrennt wird.
- 35 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Gemisch E abgetrennte Wasser in das Gemisch A oder B zurückgeführt wird.

29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Abtrennung des Benzols aus Gemisch F anfallenden ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Benzole in Gemisch A oder B zurückgeführt werden.

1/2

FIG.1

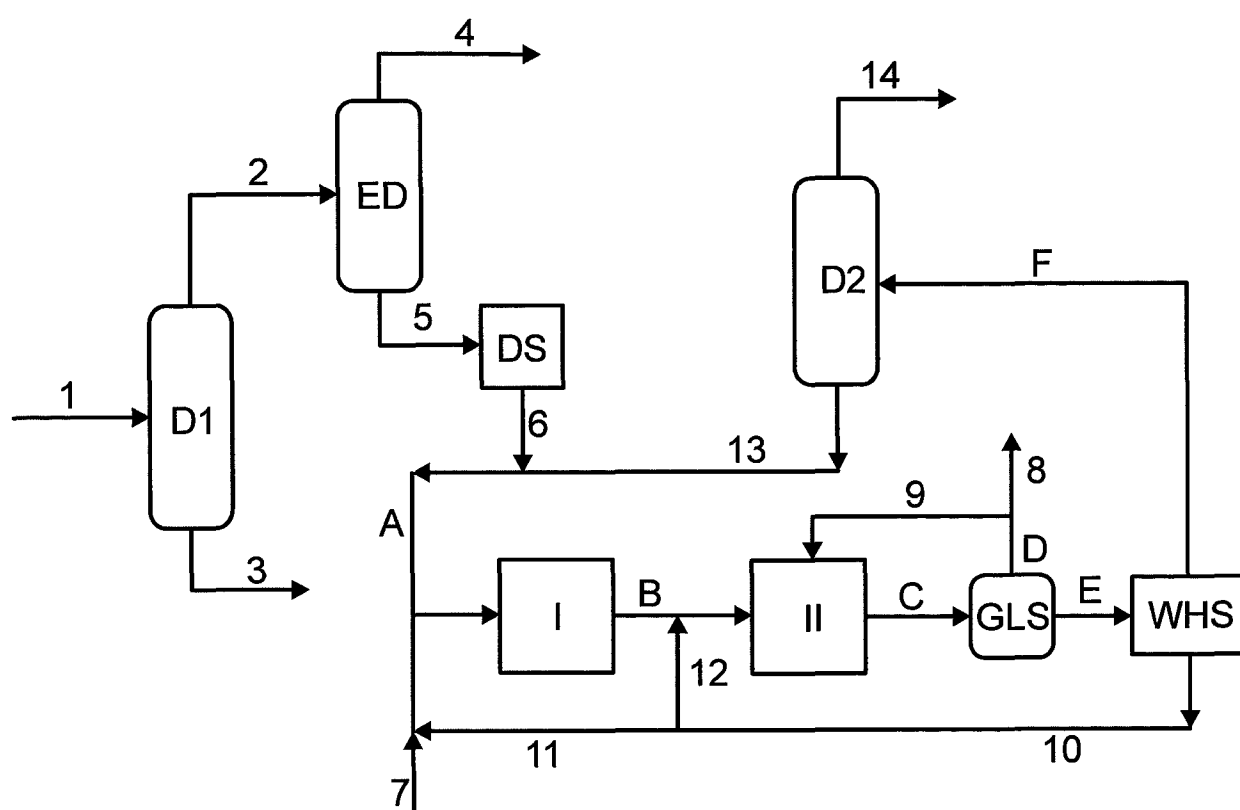
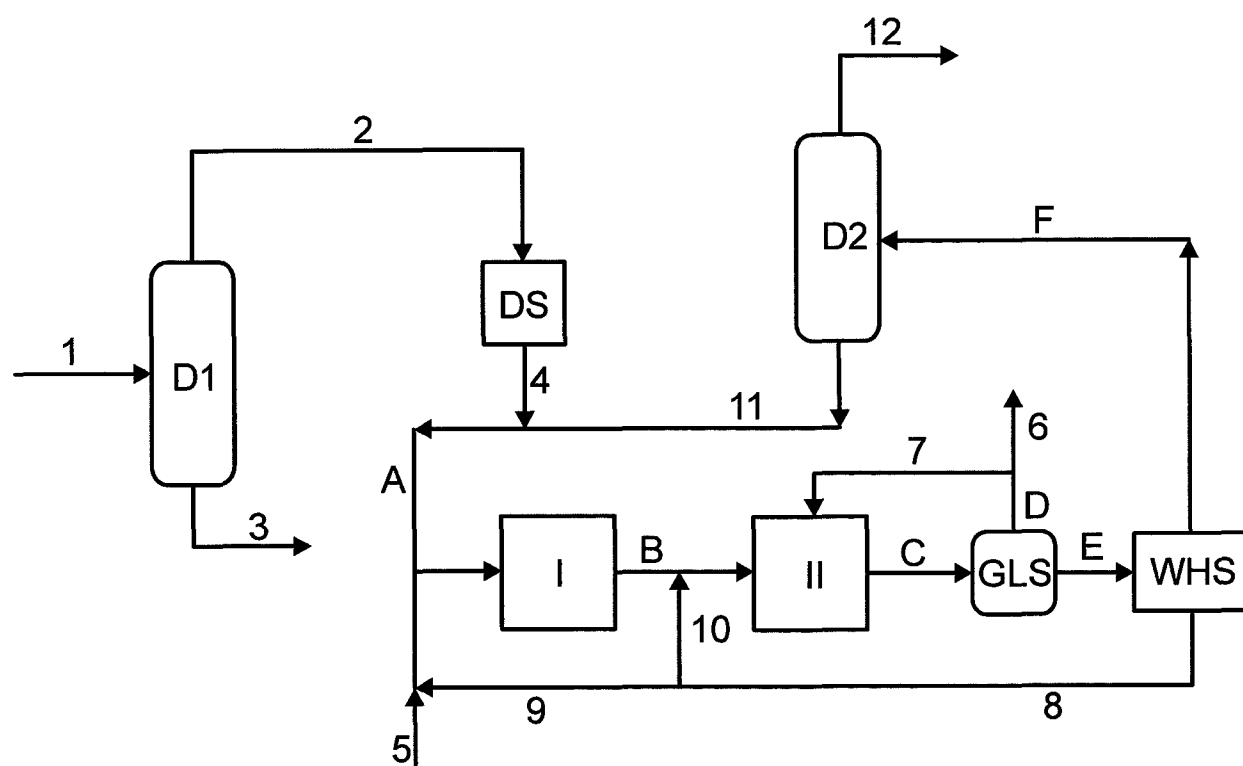


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C4/18 C07C4/20 C07C15/04 B01J23/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 775 504 A (SAMPSON R ET AL) 27 November 1973 (1973-11-27) cited in the application column 2, lines 15-17 column 2, lines 21-32 column 2, lines 55-61	1-29
A	DE 19 33 897 A1 (SHELL INT RESEARCH) 8 January 1970 (1970-01-08) cited in the application claims 1-3 figures 1-3	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

23/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/056922

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3775504	A	27-11-1973	GB	1390911 A	16-04-1975
DE 1933897	A1	08-01-1970	BE	735573 A	05-01-1970
			FR	2012373 A5	20-03-1970
			GB	1168052 A	22-10-1969
			NL	6910207 A	07-01-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056922

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C4/18 C07C4/20 C07C15/04 B01J23/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 775 504 A (SAMPSON R ET AL) 27. November 1973 (1973-11-27) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeilen 15-17 Spalte 2, Zeilen 21-32 Spalte 2, Zeilen 55-61	1-29
A	DE 19 33 897 A1 (SHELL INT RESEARCH) 8. Januar 1970 (1970-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3 Abbildungen 1-3	1-29



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, Gerhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056922

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3775504	A	27-11-1973	GB	1390911 A	16-04-1975
DE 1933897	A1	08-01-1970	BE	735573 A	05-01-1970
			FR	2012373 A5	20-03-1970
			GB	1168052 A	22-10-1969
			NL	6910207 A	07-01-1970