



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 058 528 A1** 2008.02.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 058 528.3**

(22) Anmeldetag: **12.12.2006**

(43) Offenlegungstag: **21.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C10G 11/00** (2006.01)

C10G 11/02 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

C07C 15/04 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2006 038 893.3 18.08.2006

(71) Anmelder:

Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:

**Fritz, Helmut, 81373 München, DE; Göke, Volker,
Dr., 82515 Wolfratshausen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Dampf-Dealkylierung von Kohlenwasserstoffen in einer Olefinanlage**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Behandlung einer Fraktion, überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C_{7+} -Fraktion), wie sie in einer Anlage zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus der Dampfspaltung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatz entsteht (Olefinanlage), sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Die C_{7+} -Fraktion wird nach einer Hydrierung einer Dampf-Dealkylierung zugeführt, wo die verwertbaren Produkte Benzol und Wasserstoff entstehen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung einer Fraktion überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C_{7+} -Fraktion), wie sie in einer Anlage zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus der Dampfspaltung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatz entsteht (Olefinanlage), sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] In einer Olefinanlage zur Dampfspaltung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatz wird der kohlenwasserstoffhaltige Einsatz mit Dampf vermischt und für kurze Zeit auf sehr hohe Temperaturen (ca. 850°C) erwärmt, wodurch die längerkettigen Kohlenwasserstoffe im Einsatzstoff in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Diese kürzerkettigen Kohlenwasserstoffe (überwiegend Ethen) sind das Hauptprodukt einer derartigen Anlage. Zusätzlich entsteht aber noch eine Reihe von Nebenprodukten, deren relativer Anteil und Zusammensetzung von der Zusammensetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzes abhängen.

[0003] Eines der Hauptnebenprodukte ist das so genannte Pyrolsebenzin. Es ist stark aromatisch (30 % Benzol, 15 % Toluol, 20 % C8-Aromaten), enthält viele Olefine und konjugierte Diolefine und wird in der Anlage aus dem restlichen Produktstrom als eine Fraktion abgetrennt, die überwiegend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen (C_{5+} -Fraktion) besteht. Als wirtschaftlich verwertbare Komponente enthält die C_{5+} -Fraktion Aromate, welche als Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher Kunststoffe und zur Erhöhung der Klopfestigkeit von Benzin Verwendung finden. Nach dem Stand der Technik wird die C_{5+} -Fraktion als erstes einer selektiven Hydrierung unterzogen, wobei die Diolefine und Styrole in ihre entsprechenden Olefine beziehungsweise Ethylbenzole umgewandelt werden. Anschließend erfolgt eine destillative Trennung der C_{5+} -Fraktion in eine Fraktion, die überwiegende Kohlenwasserstoffe mit fünf Kohlenstoffatomen enthält, und eine Fraktion, die überwiegend Kohlenwasserstoff mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen enthält (C_{6+} -Fraktion). Die entstandene C_{6+} -Fraktion wird einer Hydrierung zur Umwandlung und Entfernung von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthaltenden Komponenten unterzogen. Die nunmehr hydrierte C_{6+} -Fraktion wird nach dem Stand der Technik destillativ in eine Fraktion, die überwiegende Kohlenwasserstoffe mit sechs Kohlenstoffatomen enthält, und eine Fraktion, die überwiegend Kohlenwasserstoff mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen enthält (C_{7+} -Fraktion), getrennt. Aus der Fraktion, die überwiegend Kohlenwasserstoffe mit sechs Kohlenstoffatomen enthält, lässt sich mittels einer Extraktivrektifikation das wirtschaftlich verwertbare Benzol gewinnen. Zur Erhöhung der Benzolausbeute wird nach

dem Stand der Technik die C_{7+} -Fraktion noch einer Hydro-Dealkylierung unterzogen.

[0004] Ein derartiges Verfahren zur Hydro-Dealkylierung ist zum Beispiel in WO2005071045 beschrieben. Die C_{7+} -Fraktion wird in Anwesenheit eines Katalysators bei einer Temperatur von 400°C bis 650°C und einem Druck zwischen 20 bar und 40 bar mit Wasserstoff kontaktiert, wobei der Wasserstoff in einem molaren Überschuss von drei- bis sechsfachen der Kohlenwasserstoffe vorliegt. Unter diesen Bedingungen werden die Alkylgruppen von den jeweiligen alkylierten Aromaten (wie zum Beispiel Toluol und Xylol) abgespalten, so dass sich Benzol und die jeweiligen Alkane (zum Beispiel Methan und Ethan) bilden.

[0005] Der Verbrauch von Wasserstoff bei der Hydro-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion und die aufwendige Extraktivrektifikation der Fraktion, die überwiegend Kohlenwasserstoffe mit sechs Kohlenstoffatomen enthält, wirken sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens nach dem Stand der Technik zur Benzolgewinnung aus.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine wirtschaftliche Alternative zum Stand der Technik zu entwickeln.

[0007] Diese Aufgabe wird verfahrensseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die C_{7+} -Fraktion einer Dampf-Dealkylierung unterzogen wird, wobei hauptsächlich die beiden verwertbaren Produktstoffe Benzol und Wasserstoff neben Reaktionsprodukten wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen.

[0008] Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, die Dealkylierung der alkylierten Aromate unter Erzeugung von Benzol mit Hilfe einer Dampf-Dealkylierung durchzuführen. Die Dampf-Dealkylierung benötigt als Einsatzstoff lediglich kostengünstigen Wasserdampf und produziert neben dem gewünschten Wertprodukt Benzol auch das wertvolle Nebenprodukt Wasserstoff.

[0009] Die in die Dampf-Dealkylierung eingesetzte C_{7+} -Fraktion enthält hauptsächlich

- a) Aromatische Kohlenwasserstoffe mit sieben bis zehn Kohlenstoffatomen,
- b) zyklische Paraffine (Cycloalkane) mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen
- c) iso- und n-Paraffine mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen
- d) Alkene mit sieben bis zehn Kohlenstoffatomen oder eine beliebige Mischung aus den vorgenannten, wobei die genaue Zusammensetzung der Mischung vom jeweiligen kohlenwasserstoffhaltigen Einsatz der Olefinanlage abhängig ist. Ein aus eher kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen bestehender Einsatz in der Dampfspaltung der Olefin-

anlage hat einen deutlich geringeren Anteil an Aromaten im Spaltgas als ein eher längerkettige Kohlenwasserstoffe enthaltender Einsatz. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch für jede der beschriebenen Zusammensetzungen der C_{7+} -Fraktion geeignet.

[0010] Die Kohlenwasserstoffe aus der C_{7+} -Fraktion reagieren vorteilhafterweise mit Wasserdampf in der Gasphase unter Wärmezufuhr an einem festen Katalysator. Die gasförmige C_{7+} -Fraktion wird durch die Anwesenheit von gasförmigen Wasser (Dampf) an einem Katalysator unter beständiger Wärmezufuhr dealkyliert, wodurch die gewünschten Produkte Benzol und Wasserstoff neben Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und weiteren Nebenprodukten entstehen.

[0011] Bevorzugt wird die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme durch die Verbrennung eines Einsatzstoffes mit Luft erzeugt. Als besonders vorteilhaft erweist sich, auch gasförmige Reaktionsnebenprodukte aus der Dampf-Dealkylierung, insbesondere Kohlenmonoxid und Methan, als Einsatzstoff für die Verbrennung mit Luft zu verwenden. Ein Teil der gasförmigen Reaktionsnebenprodukte aus der Dampf-Dealkylierung, insbesondere Kohlenmonoxid und Methan, ist brennbar und kann somit als Einsatzstoff für die Verbrennung zur Erzeugung der notwendigen Reaktionswärme dienen. Damit wird Heizgas gespart und dieser sonst ungenutzte Teil der Reaktionsprodukte einer sinnvollen Verwendung zugeführt.

[0012] Zweckmäßigerweise werden die gasförmigen Reaktionsprodukte nach einer Verdichtung über eine Druckwechseladsorption in gasförmigen Wasserstoff und gasförmige Reaktionsnebenprodukte, insbesondere Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan, getrennt. Das wertvolle Nebenprodukt Wasserstoff liegt ebenfalls gasförmig vor und kann weit sinnvoller als in einer Verbrennung verwendet werden. Durch eine Druckwechseladsorption mit vorheriger Verdichtung lässt sich der Wasserstoff leicht von den brennbaren gasförmigen Reaktionsnebenprodukten trennen, die als Einsatzstoff in der Verbrennung dienen können.

[0013] Vorteilhafterweise werden die bei der Verbrennung entstehenden Rauchgase über einen Wärmetauscher unter Erwärmung der Einsatzstoffe der Dampf-Dealkylierung abgekühlt. Durch die Nutzung der Wärme der Rauchgase zu einer Vorwärmung der Einsatzstoffe (C_{7+} -Fraktion und Dampf) der Dampf-Dealkylierung wird die noch zuzuführende Wärme reduziert, welche nötig ist, um die erforderlichen Temperaturen für die Dealkylierungsreaktion aufrecht zu erhalten. Damit wird eine wirtschaftliche Nutzung der energetischen Ressourcen erreicht.

[0014] Vorteilhafterweise werden die C_{7+} -Fraktion und der Wasserdampf in Rohren, bevorzugt von

oben nach unten, an dem festen Katalysator vorbeigeführt, wobei sich der Katalysator im Rohrinernen befindet. Den Rohren wird zweckmäßigerweise von außen Wärme zugeführt. Bevorzugt wird die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme durch elektromagnetische Strahlung, Wärmestrahlung und/oder Konvektion auf das Rohr übertragen. Die eigentliche Dealkylierungsreaktion findet im Inneren der Rohre statt, wo sich der Katalysator befindet. Die beiden Reaktionspartner (C_{7+} -Fraktion und Dampf) werden durch die mit Katalysator gefüllten Rohre von oben nach unten geführt. Die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme wird außerhalb der Rohre erzeugt und über die genannten Mechanismen auf das Rohr übertragen, von wo die Wärme mittels Wärmeleitung und Konvektion ins Innere der Rohre, an den Reaktionsort, übertragen wird.

[0015] Bevorzugt wird ein fester Katalysator aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl Spinell und/oder Cr_2O_3 , und einer an der Oberfläche des Trägermaterials befindlichen Aktivkomponente, insbesondere Rh mit 0.1-1.0 Gew% Beladung und/oder Pd mit 0.2-2.0 Gew% Beladung, verwendet.

[0016] Vorteilhafterweise wird die Dampf-Dealkylierung bei einer Temperatur von 400°C bis 600°C, bevorzugt 450°C bis 550°C, besonders bevorzugt 480°C bis 520°C, und bei einem Druck von 1 bis 15 bar, bevorzugt 1.2 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1.5 bis 8 bar, durchgeführt.

[0017] Zweckmäßig ist die Durchführung der Dampf-Dealkylierung bei einem molaren Quotienten von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffe, der bei Eintritt in den Reaktor im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 15, liegt. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird die Dampf-Dealkylierung bei einem molaren Quotienten von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen durchgeführt, der bei Eintritt in den Reaktor im Bereich von 3 bis 12, bevorzugt von 5 bis 10, liegt. Generell wird die Dampf-Dealkylierung mit einem molaren Überschuss von Wasser durchgeführt, wobei das genaue Verhältnis in den verschiedenen Ausgestaltungen der Erfindungen von der genauen Zusammensetzung der C_{7+} -Fraktion abhängt.

[0018] Als vorteilhaft erweist es sich, die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung einem Verfahren zur Umwandlung von Dienen und Styrolen zu unterziehen, wobei hierfür insbesondere hydrierende Verfahren unter Verbrauch von Wasserstoff verwendet werden. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung aus einer Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen abgetrennt, wobei die Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen einem Verfahren zur Umwandlung von Dienen und Styrolen, insbesondere einem hydrierenden Verfahren unter Wasserstoff-

verbrauch, unterzogen wurde. Ebenso vorteilhaft ist es, die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung einem Verfahren zur Umwandlung und Entfernung von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthaltenden Komponenten zu unterziehen, wobei auch hierfür insbesondere hydrierende Verfahren unter Verbrauch von Wasserstoff verwendet werden. Durch den Einsatz der hydrierenden Verfahren können die in der C_{7+} -Fraktion vorhandenen Diolefine in ihre entsprechenden Olefine umgewandelt werden, ebenso wie schwefel-, stickstoff- oder sauerstoffhaltige Komponenten umgewandelt und entfernt werden können. Dadurch wird die Deaktivierung des Katalysators vermindert und die Laufzeit des Katalysators deutlich erhöht. Dabei kann je nach Ausgestaltung der Erfindung die C_{7+} -Fraktion selbst hydriert oder aus einer hydrierten C_{6+} -Fraktion abgetrennt werden.

[0019] Bevorzugt werden die Reaktionsprodukte der Dampf-Dealkylierung abgekühlt und in einer 3-Phasen Trennung in gasförmige Reaktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe und Wasser getrennt werden. Die aus der Dampf-Dealkylierung kommenden Reaktionsprodukte enthalten nicht nur die gewünschten Wertprodukte Benzol und Wasserstoff sondern auch Reaktionsprodukte wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und Reaktionsnebenprodukte. Um die gewünschten Wertprodukte zu erhalten, müssen die Reaktionsprodukte getrennt werden. Dies erfolgt über eine 3-Phasen Trennung der abgekühlten Reaktionsprodukte in die gasförmigen Reaktionsprodukte, insbesondere Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan, in die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, und in Wasser.

[0020] Zweckmäßigerweise wird der bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende Wasserstoff ganz oder teilweise in den Einsatzstoff für die Wasserstoff verbrauchenden Verfahren geführt. Für die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Wasserstoff verbrauchenden Verfahren kann der bei der Dampf-Dealkylierung erzeugte Wasserstoff ganz oder teilweise genutzt werden, so dass der Bedarf an extern zuzuführenden Wasserstoff minimiert wird.

[0021] In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird der, bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende, Wasserstoff als Einsatzstoff zu beliebigen anderen Wasserstoff verbrauchenden Hydrierungen von Produkten und Nebenprodukten der Olefinanlage geführt, insbesondere zur Sättigung von Fraktionen überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen. Die Hydrierung der C_{7+} -Fraktion ist nicht das einzige Wasserstoff verbrauchende Verfahren einer Olefinanlage. Es sind ebenso Hydrierungsverfahren der Hauptprodukte der Olefinanlage notwendig, wofür ebenfalls der bei der Dampf-Dealkylierung erzeugte Wasserstoff verwendet werden

kann.

[0022] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der, bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende, Wasserstoff als Einsatzstoff in eine Erdölraffinerie geführt.

[0023] Für eine gute Ausbeute des gewünschten Reaktionsproduktes Benzol aus der Dampf-Dealkylierung erweist sich die Reduktion des Schwefelgehalt in der C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung auf unter 10 ppm, bevorzugt unter 3 ppm, besonders bevorzugt unter 1 ppm, als vorteilhaft.

[0024] Bevorzugt wird das Benzol über eine Rektifikation aus den Kohlenwasserstoffen der Reaktionsprodukte abgetrennt. Nach der Rektifikation wird das Benzol vorteilhafterweise einer adsorptiven Feinreinigung zur Trocknung und zur Entfernung der Spurenkomponenten unterzogen, wobei das Benzol über ein Adsorbens geführt wird, an welchem die Spurenkomponenten im Gegensatz zu Benzol adsorbieren. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Benzol durch eine einfache Rektifikation aus den Reaktionsprodukten gewonnen und weiterverarbeitet bzw. vermarktet werden. Eine aufwendige Extraktion oder Extraktivrektifikation wie bei Anwendung eines Verfahrens nach dem Stand der Technik ist nicht nötig, wodurch Investitions- und Verfahrenskosten gesenkt werden.

[0025] Vorteilhafterweise werden eng an Benzol siedende oder Azetropie bildende Komponenten in der C_{7+} -Fraktion durch die Dampf-Dealkylierung umgewandelt. Alle schwerer als Benzol siedenden Reaktionsprodukte aus der Rektifikation, überwiegend bestehend aus nicht umgewandelten Einsatzstoffen der Dampf-Dealkylierung, werden zweckmäßigerweise über eine optionale Hydrierung als Einsatzstoff in die Dampf-Dealkylierung zurückgeführt. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung werden alle schwerer als Benzol siedenden Reaktionsprodukte aus der Rektifikation, überwiegend bestehend aus nicht umgewandelten Einsatzstoffen der Dampf-Dealkylierung, zu einer Hydrierung der C_{7+} -Fraktion, der C_{6+} -Fraktion oder zu einer Hydrierung einer Fraktion überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen vor der Dampf-Dealkylierung zurückgeführt. Durch die Zurückführung der nicht umgewandelten Einsatzstoffe zur Hydrierung oder zur Dampf-Dealkylierung wird eine Kreislaufführung erreicht, ohne wertvolle Einsatzstoffe zu verlieren.

[0026] In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird vor der Dampf-Dealkylierung eine Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen von der C_{7+} -Fraktion destillativ abgetrennt, wobei die abgetrennte Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens acht Kohlenstoffato-

men einer separaten Dampf-Dealkylierung unterzogen wird. Bei dieser Ausgestaltung der Erfindung werden Xylol (überwiegend in der abgetrennt Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen enthalten) und Toluol (überwiegend in der übrig gebliebenen C₇₊-Fraktion enthalten) einer getrennten Dampf-Dealkylierung unterzogen.

[0027] Vorrichtungsseitig wird die gestellte Aufgabe dadurch gelöst, dass die Vorrichtung einen Ofen mit einem Feuerraum und im Feuerraum befindlichen Rohren umfasst. Die eigentliche Dampf-Dealkylierung findet in den Rohren statt, welche sich wiederum im Feuerraum des Ofens befinden, wo die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme erzeugt werden kann.

[0028] Vorteilhafterweise sind die Rohre senkrecht im Feuerraum angebracht und weisen Wärmedehnungsausgleichselemente am unteren und/oder oberen Ende auf. Die Wärmeausdehnungsausgleichselemente am unteren und/oder oberen Ende der senkrechten Rohre verhindern mechanische Spannungen durch Temperaturunterschiede, die zu einem erhöhten Verschleiß der Rohre führen können.

[0029] Zweckmäßigerweise weist jedes Rohr eine Zuführung für die C₇₊-Fraktion und den Wasserdampf und eine Abführung der Reaktionsprodukte auf.

[0030] Ebenso erweist es sich als vorteilhaft, dass jedes Rohr innen mit einem Katalysator befüllt ist, wobei der Katalysator aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere γ -Al₂O₃, MgAl Spinell und/oder Cr₂O₃, und einer an der Oberfläche des Trägermaterials befindlichen Aktivkomponente, insbesondere Rh mit 0.1-1.0 Gew% Beladung und/oder Pd mit 0.2-2.0 Gew% Beladung, besteht.

[0031] Bevorzugt weist der Ofen mindestens einen Brenner an der Wand, der Decke und/oder am Boden auf. Zweckmäßigerweise sind die Rohre für einen Innendruck von 1 bis 15 bar, bevorzugt 1.2 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1.5 bis 8 bar, und für einen Einsatz in einem Ofen mit Flammentemperaturen mit bis zu 1400°C geeignet.

[0032] Mit der vorliegende Erfindung gelingt es insbesondere eine wirtschaftliche Alternative zum Stand der Technik zur Behandlung einer C₇₊-Fraktion zu schaffen. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird neben dem verwertbaren Produkt Benzol das wertvolle Nebenprodukt Wasserstoff erzeugt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer Fraktion überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C₇₊-Frakti-

on), wie sie in einer Anlage zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus der Dampfspaltung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatz entsteht (Olefinanlage), **dadurch gekennzeichnet**, dass die C₇₊-Fraktion einer Dampf-Dealkylierung unterzogen wird, wobei hauptsächlich die beiden verwertbaren Produktstoffe Benzol und Wasserstoff neben Reaktionsprodukten wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die C₇₊-Fraktion hauptsächlich

- a) Aromatische Kohlenwasserstoffe mit sieben bis zehn Kohlenstoffatomen,
- b) zyklische Paraffine (Cycloalkane) mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen
- c) iso- und n-Paraffine mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen
- d) Alkene mit sieben bis zehn Kohlenstoffatomen oder eine beliebige Mischung aus den vorgenannten enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe aus der C₇₊-Fraktion mit Wasserdampf in der Gasphase unter Wärmezufuhr an einem festen Katalysator reagieren.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme durch die Verbrennung eines Einsatzstoffes mit Luft erzeugt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige Reaktionsprodukte der Dampf-Dealkylierung nach einer Verdichtung über eine Druckwechseladsorption in gasförmigen Wasserstoff und gasförmige Reaktionsnebenprodukte, insbesondere Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan, getrennt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass auch die gasförmigen Reaktionsnebenprodukte aus der Dampf-Dealkylierung, insbesondere Kohlenmonoxid und Methan, als Einsatzstoff für die Verbrennung mit Luft verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Verbrennung entstehenden Rauchgase über einen Wärmetauscher unter Erwärmung der Einsatzstoffe der Dampf-Dealkylierung abgekühlt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die C₇₊-Fraktion und der Wasserdampf in Rohren, bevorzugt von oben nach unten, an einem festen Katalysator vorbeigeführt werden, wobei sich der Katalysator im Rohrinernen befindet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass den Rohren von außen Wärme zugeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Dealkylierungsreaktion nötige Wärme durch elektromagnetische Strahlung, Wärmestrahlung und/oder Konvektion auf die Rohre übertragen wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein fester Katalysator aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl Spinell und/oder Cr_2O_3 , und einer an der Oberfläche des Trägermaterials befindlichen Aktivkomponente, insbesondere Rh mit 0.1-1.0 Gew% Beladung und/oder Pd mit 0.2-2.0 Gew% Beladung, verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dampf-Dealkylierung bei einer Temperatur von 400°C bis 600°C, bevorzugt 450°C bis 550°C, besonders bevorzugt 480°C bis 520°C, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Dampf-Dealkylierung bei einem Druck von 1 bis 15 bar, bevorzugt 1.2 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1.5 bis 8 bar, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Dampf-Dealkylierung bei einem molaren Quotienten von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird, der bei Eintritt in den Reaktor im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 15, liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Dampf-Dealkylierung bei einem molaren Quotienten von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird, der bei Eintritt in den Reaktor im Bereich von 3 bis 12, bevorzugt von 5 bis 10, liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung einem Verfahren zur Umwandlung von Dienen und Styrolen unterzogen wird, wobei hierfür insbesondere hydrierende Verfahren unter Verbrauch von Wasserstoff verwendet werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung aus einer Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen (C_{6+} -Fraktion) abgetrennt wird, wobei die C_{6+} -Fraktion einem Verfahren zur Umwandlung von Dienen und Styrolen, insbesondere einem hydrierenden Verfahren unter Wasserstoffverbrauch, unterzo-

gen wurde.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung einem Verfahren zur Umwandlung und Entfernung von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthaltenden Komponenten unterzogen wird, wobei hierfür insbesondere hydrierende Verfahren unter Verbrauch von Wasserstoff verwendet werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsprodukte der Dampf-Dealkylierung abgekühlt und in einer 3-Phasen Trennung in gasförmige Reaktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe und Wasser getrennt werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende Wasserstoff ganz oder teilweise in den Einsatzstoff für die Wasserstoff verbrauchenden Verfahren nach Anspruch 16 oder 17 geführt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende Wasserstoff als Einsatzstoff zu beliebigen anderen Wasserstoff verbrauchenden Hydrierungen von Produkten und Nebenprodukten der Olefinanlage geführt wird, insbesondere zur Sättigung von Fraktionen überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Dampf-Dealkylierung der C_{7+} -Fraktion entstehende Wasserstoff als Einsatzstoff in eine Erdölraffinerie geführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelgehalt in der C_{7+} -Fraktion vor der Dampf-Dealkylierung auf unter 10 ppm, bevorzugt unter 3 ppm, besonders bevorzugt unter 1 ppm, reduziert wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzol über eine Rektifikation aus den Kohlenwasserstoffen der Reaktionsprodukte abgetrennt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzol nach der Rektifikation einer absorptiven Feinreinigung zur Trocknung und zur Entfernung der Spurenkomponenten unterzogen wird, wobei Benzol über ein Adsorbenz geführt wird, an welchem die Spurenkomponenten adsorbieren.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass eng an Benzol siedenden oder Azetropen bildenden Komponenten in der C_{7+} -Fraktion durch die Dampf-Dealkylierung umgewandelt werden.

27. Verfahren einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass alle schwerer als Benzol siedenden Reaktionsprodukte aus der Rektifikation, überwiegend bestehend aus nicht umgewandelten Einsatzstoffen der Dampf-Dealkylierung, über eine optionale Hydrierung als Einsatzstoff in die Dampf-Dealkylierung zurückgeführt werden.

28. Verfahren einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass alle schwerer als Benzol siedenden Reaktionsprodukte aus der Rektifikation, überwiegend bestehend aus nicht umgewandelten Einsatzstoffen der Dampf-Dealkylierung, zu einer Hydrierung einer C_{7+} -Fraktion, C_{6+} -Fraktion oder zu einer Hydrierung einer Fraktion überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen vor der Dampf-Dealkylierung zurückgeführt werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Dampf-Dealkylierung eine Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen von der C_{7+} -Fraktion destillativ abgetrennt wird, wobei die abgetrennte Fraktion von Kohlenwasserstoffen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen einer separaten Dampf-Dealkylierung unterzogen wird.

30. Vorrichtung zur Behandlung einer Fraktion überwiegend bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C_{7+} -Fraktion), wie sie in einer Anlage zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus der Dampfspaltung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatz entsteht (Olefinanlage), dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Ofen mit einem Feuerraum und im Feuerraum befindlichen Rohren umfasst.

31. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre senkrecht im Feuerraum angebracht sind und Wärmedehnungsausgleichselemente am unteren und/oder oberen Ende aufweisen.

32. Vorrichtung nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Rohr eine Zuführung für die C_{7+} -Fraktion und den Wasserdampf und eine Abführung der Reaktionsprodukte aufweist.

33. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Rohr innen mit einem Katalysator befüllt ist, wobei der Katalysator aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl Spinell und/oder Cr_2O_3 , und einer an

der Oberfläche des Trägermaterials befindlichen Aktivkomponente, insbesondere Rh mit 0.1-1.0 Gew% Beladung und/oder Pd mit 0.2-2.0 Gew% Beladung, besteht.

34. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass der Ofen mindestens einen Brenner an der Wand, der Decke und/oder am Boden aufweist.

35. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre für einen Innendruck von 1 bis 15 bar, bevorzugt 1.2 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1.5 bis 8 bar, und für einen Einsatz in einem Ofen mit Flammtemperaturen mit bis zu 1400°C geeignet sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen