

(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
14. Oktober 2010 (14.10.2010)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/115747 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 2/76 (2006.01) *C07C 15/04* (2006.01)

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/054092

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2010 (29.03.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09157396.4 6. April 2009 (06.04.2009) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COELHO TSOU, Joana [PT/DE]; Ladenburgerstrasse 61, 69120 Heidelberg (DE). PANCHENKO, Alexander [RU/DE]; Eschenbachstr. 45, 67063 Ludwigshafen (DE). WENTINK, Annebart, Engbert [NL/DE]; O 7,9, 68161 Mannheim (DE). AHRENS, Sebastian [DE/DE]; Frankenthaler Strasse 134, 67059 Ludwigshafen (DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Alte Stadtgärtnerei 21, 68519 Vierheim (DE).

(74) Anwalt: JACOBI, Markus; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR REACTING NATURAL GAS TO AROMATICS WHILE ELECTROCHEMICALLY REMOVING HYDROGEN AND ELECTROCHEMICALLY REACTING THE HYDROGEN TO WATER

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON ERDGAS ZU AROMATEN MIT ELEKTROCHEMISCHER ABTRENNUNG VON WASSERSTOFF UND ELEKTROCHEMISCHEM UMSETZUNG DES WASSERSTOFFS ZU WASSER

(57) Abstract: The invention relates to a method for reacting aliphatic hydrocarbons with 1 to 4 C atoms to aromatic hydrocarbons, said method comprising the followings steps: a) reacting a reactant flow E, which contains at least one aliphatic hydrocarbon with 1 to 4 C atoms, in the presence of a catalyst under non-oxidative conditions, to a product flow P which contains aromatic hydrocarbons and hydrogen, and b) electrochemically removing at least part of the hydrogen produced during the reaction from the product flow P by means of a gas-tight membrane electrode assembly which comprises at least one selectively proton-conducting membrane and at least one electrode catalyst on each side of the membrane, at least part of the hydrogen being oxidized on the anode catalyst to protons on the retentate side of the membrane and the protons, after passing the membrane, being reacted with oxygen to water on the permeate side on the cathode catalyst, the oxygen coming from an oxygen-containing flow O which is being contacted with the permeate side of the membrane.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Schritte: a) Umsetzung eines Eduktstroms E, der mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen enthält, in Gegenwart eines Katalysators unter nicht-oxidativen Bedingungen zu einem Produktstrom P enthaltend aromatische Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, und b) elektrochemische Abtrennung mindestens eines Teils des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs aus dem Produktstrom P mittels einer gasdichten Membran-Elektroden-Assembly, die mindestens eine selektiv protonenleitende Membran und auf jeder Seite der Membran mindestens einen Elektrodenkatalysator aufweist, wobei auf der Retentatseite der Membran mindestens ein Teil des Wasserstoffs an dem Anodenkatalysator zu Protonen oxidiert wird und die Protonen nach Durchqueren der Membran auf der Permeatseite an dem Kathodenkatalysator mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden, wobei der Sauerstoff aus einem Sauerstoff enthaltenden Strom O stammt, der mit der Permeatseite der Membran in Kontakt gebracht wird.

Verfahren zur Umsetzung von Erdgas zu Aromaten mit elektrochemischer Abtrennung von Wasserstoff und elektrochemischer Umsetzung des Wasserstoffs zu Wasser

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Katalysators unter nicht-oxidativen Bedingungen, wobei mindestens ein

10 Teil des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs mittels einer Membran-Elektroden-Assembly elektrochemisch abgetrennt und der Wasserstoff dabei unter Erzeugung von elektrischem Strom mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt wird.

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Xylol und

15 Naphthalin stellen bedeutende Zwischenprodukte in der chemischen Industrie dar, deren Bedarf nach wie vor steigt. In der Regel werden sie durch katalytische Reformierung aus Naphtha gewonnen, das seinerseits aus Erdöl erhalten wird. Neuere Untersuchungen zeigen, dass die weltweiten Erdölvorräte im Vergleich zu den Erdgasvorräten stärker begrenzt sind. Daher ist die Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Edukten, die aus Erdgas gewonnen werden können, eine inzwischen auch 20 wirtschaftlich interessante Alternative. Die Hauptkomponente von Erdgas stellt üblicherweise Methan dar.

Eine mögliche Reaktionsroute zur Gewinnung von Aromaten aus Aliphaten stellt die

25 nicht-oxidative Dehydroaromatisierung (DHAM) dar. Die Umsetzung erfolgt hierbei unter nicht-oxidativen Bedingungen, insbesondere unter Ausschluss von Sauerstoff. Bei der DHAM findet eine Dehydrierung und Cyclisierung der Aliphaten zu den entsprechenden Aromaten unter Freisetzung von Wasserstoff statt. Dabei entstehen aus 6 mol Methan 1 mol Benzol und 9 mol Wasserstoff.

30

Thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass die Umsetzung durch die Lage des Gleichgewichtes limitiert wird (D. Wang, J. H. Lunsford und M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997)). Rechnungen unter Berücksichtigung der Komponenten

35 Methan, Benzol, Naphthalin und Wasserstoff ergeben, dass die Gleichgewichtsumsätze für die isotherme Umsetzung von Methan zu Benzol (und Naphthalin) mit steigendem Druck und fallender Temperatur abnehmen, beispielsweise liegt der Gleichgewichtsumsatz bei 1 bar und 750 °C bei etwa 17 %.

Um das bei der Reaktion nicht umgesetzte Methan effizient zu nutzen, das heißt es erneut zur DHAM einzusetzen, sollte ein Großteil des in Reaktionsaustrag enthaltenen H₂ entfernt werden, da sonst durch den H₂ das Reaktionsgleichgewicht ungünstig in Richtung Methan verschoben wird und somit die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen niedriger ausfällt.

Ein Verfahren zur DHAM von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Erdgas, mit Abtrennung des H₂ sowie der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgas und Rückführung des restlichen Produktgases in die Reaktionszone bzw. die erneute Umsetzung des Produktgases nach Abtrennung des Wasserstoffs und ohne vorherige Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in einer weiteren Reaktionsstufe wird in der US 7,019,184 B2 beschrieben. Als Methoden zur Abtrennung des H₂ werden wasserstoffselektive Membranen und Druckwechseladsorption genannt. Der abgetrennte Wasserstoff kann zur Energieerzeugung eingesetzt werden, beispielsweise in einer Verbrennungskammer oder in einer Brennstoffzelle.

Bei der Wasserstoffabtrennung mittels einer selektiv wasserstoffdurchlässigen Membran wandert der Wasserstoff als H₂-Molekül durch die Membran. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei vom Partialdruckunterschied des Wasserstoffs zwischen Retentat- und Permeat-Seite der Membran ab. Dieser kann prinzipiell durch drei verschiedene Methoden beeinflusst werden: 1) Kompression des Feedgases, wodurch sich der Partialdruck erhöht, 2) Erzeugen eines Vakuums auf der Permeatseite oder 3) Verwenden eines Sweep-Gases auf der Permeatseite, das den Partialdruck des Wasserstoffs erniedrigt. Diese Methoden sind entweder mechanisch anspruchsvoll (Optionen 1) und 2)) oder erfordern die Trennung des Sweep-Gases vom Wasserstoff. Zudem müssen die entsprechenden Vorrichtungen zum Verdichten und Expandieren des Gasgemisches vorhanden sein. Aus kinetischen Gründen bleibt stets ein gewisser Anteil des Wasserstoffs im Retentat zurück. Beispielsweise enthält das Permeat einer H₂/CH₄-Mischung, das mittels einer wasserstoffdurchlässigen Polymermembran gewonnen wird, üblicherweise auf 10 Moleküle H₂ 1 Molekül CH₄. Bei einer Pd-Membran, die ab etwa 200°C selektiv wasserstoffdurchlässig wird und ihre optimale Trenneigenschaft bei 400°C bis 500°C erreicht, enthält das Permeat üblicherweise 1 Molekül CH₄ auf 200 Moleküle H₂.

Bei der Druckwechsel-Adsorption wird ein Adsorbens zyklisch in einer ersten Phase mit dem wasserstoffhaltigen Strom beaufschlagt, wobei alle Komponenten außer Wasserstoff durch Adsorption zurückgehalten werden. In einer zweiten Phase werden diese Komponenten durch erniedrigten Druck wieder desorbiert. Es handelt sich hierbei um ein technisch sehr aufwändiges Verfahren, bei dem Adsorbentien eingesetzt werden

müssen und ein Wasserstoff enthaltender Abfallstrom entsteht, dessen Wasserstoffanteil mehr als 40 % betragen kann, siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, „Membranes: Gas Separation-Applications“, D.B. Strooky, Elah Strategies, Seite 6, Chesterfield, Missouri, USA, 2005 Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

5

Neben der Druckwechsel-Adsorption und dem Einsatz von selektiv wasserstoffdurchlässigen Membranen ist die Verwendung einer so genannten „Cold Box“ ein übliches Verfahren zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasmischungen.

- 10 Bei der Wasserstoffabtrennung mittels einer Cold Box wird das Gasgemisch unter Drücken von 30 bis 50 bar auf etwa -150°C bis -190°C abgekühlt. Die Erzeugung dieser tiefen Temperaturen ist kostspielig. Soll das dabei von Wasserstoff befreite Gemisch erneut in einer Reaktion eingesetzt werden, muss es auch wieder auf die entsprechende Reaktionstemperatur erwärmt werden, beispielsweise auf 600 bis 1000°C für die
15 Dehydroaromatisierung.

Die Abtrennung von Wasserstoff aus einer Mischung aus Wasserstoff und Methan wird von B. Ibeh et al. (International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) Seiten 908 – 914) beschrieben. Ihr Ausgangspunkt war, die Eignung von Erdgas als Trägergas für
20 den Transport von Wasserstoff durch die bereits vorhandene Infrastruktur für den Erdgastransport zu untersuchen, wobei der Wasserstoff nach dem gemeinsamen Transport mit dem Erdgas von diesem wieder abgetrennt werden muss. B. Ibeh et al. verwendeten zur Abtrennung des Wasserstoffs aus Wasserstoff-Methan-Mischungen eine Brennstoffzelle mit einer einzelnen Protonen-Austausch-Membran und Pt oder Pt/Ru-
25 Anodenelektrokatalysatoren. Der Brennstoffzelle wurden Wasserstoff-Methan-Mischungen bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 20 bis 70°C zugeführt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bereitzustellen, das die von den Verfahren aus dem Stand der Technik
30 bekannten Nachteile nicht aufweist. Die eingesetzten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sollen ebenso wie die bei der Umsetzung anfallenden Nebenprodukte effizient genutzt werden. Das Verfahren soll eine möglichst günstige Energiebilanz und einen möglichst
35 geringen apparativen Aufwand aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren zur Umsetzung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Schritte:

a) Umsetzung eines Eduktstroms E, der mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen enthält, in Gegenwart eines Katalysators unter nicht-oxidativen Bedingungen zu einem Produktstrom P enthaltend aromatische Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, und

b) elektrochemische Abtrennung mindestens eines Teils des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs aus dem Produktstrom P mittels einer gasdichten Membran-Elektroden-Assembly, die mindestens eine selektiv protonenleitende Membran und auf jeder Seite der Membran mindestens einen Elektrodenkatalysator aufweist, wobei auf der Retentatseite der Membran mindestens ein Teil des Wasserstoffs an dem Anodenkatalysator zu Protonen oxidiert wird und die Protonen nach Durchqueren der Membran auf der Permeatseite an dem Kathodenkatalysator mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden, wobei der Sauerstoff aus einem Sauerstoff enthaltenden Strom O stammt, der mit der Permeatseite der Membran in Kontakt gebracht wird.

gelöst.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die elektrochemische Abtrennung des gebildeten Wasserstoffs aus dem Produktstrom P mit der gleichzeitigen Gewinnung von elektrischem Strom.

Der Wasserstoff wird dabei nicht, wie aus dem Stand der Technik bekannt, zunächst abgetrennt und anschließend als Wasserstoff einem Strom erzeugenden Verfahren wie einer externen Brennstoffzelle oder Gasturbine zugeführt, sondern die Stromerzeugung erfolgt schon bei der Abtrennung. Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wird, je nach Blickwinkel, eine Trennvorrichtung oder eine Einheit zur Energieerzeugung aus dem entstandenen Wasserstoff und die damit einhergehenden Energie- und Substanzverluste eingespart.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit eine wirtschaftliche Nutzung der eingesetzten Edukte unter gleichzeitiger Produktion von wertvollen aromatischen Kohlenwasserstoffen und elektrischer Energie bereit.

Die Triebkraft der elektrochemischen Wasserstoffabtrennung ist der Potentialunterschied zwischen den beiden Seiten der Membran. Da die Abtrennung nicht, wie bei den üblich verwendeten wasserstoffselektiven Membranen, vom Partialdruckunterschied zwischen den beiden Seiten der Membran abhängig ist, kann die Wasser-

stoffabtrennung bei sehr viel niedrigeren Drücken und Druckunterschieden durchgeführt werden, wobei vorzugsweise auf einen von außen aufgeprägten Druckunterschied völlig verzichtet wird und insbesondere auf Permeat- und Retentatseite der gleiche Druck herrscht. Damit verringert sich die mechanische Beanspruchung der Membran deutlich, was unter anderem ihre Langzeitstabilität erhöht sowie die Auswahl an für die Membran in Frage kommenden Materialien vergrößert. Dies bietet weiterhin die Möglichkeit, die Abtrennung des Wasserstoffs bei niedrigeren Drücken durchzuführen als bei herkömmlichen Membranen und besitzt den Vorteil, dass das gesamte Verfahren, das heißt die DHAM sowie die Aufarbeitung des Produktstroms P, bei ähnlichen Drücken durchgeführt werden können. Es kann also auf aufwändige Vorrichtungen zum Verdichten und Expandieren der Gasströme verzichtet werden.

Die elektrochemische Abtrennung kann im Vergleich zur Abtrennung des Wasserstoffs mittels Cold Box bei hohen Temperaturen ausgeführt werden. Die Temperaturen für

die elektrochemische Abtrennung des Wasserstoffs liegen üblicherweise bei Raumtemperatur oder höher. Die bei der Umsetzung entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden üblicherweise nach Abkühlen des Produktstroms auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Benzols ausgewaschen und mittels eines Gasflüssigkeitsabscheidens abgetrennt. Da die elektrochemische Wasserstoffabtrennung auch oberhalb der hierbei erforderlichen Temperaturen durchgeführt werden kann, muss der Produktstrom P nicht stärker abgekühlt werden, als es für die Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nötig ist. Im Vergleich zur Cold Box werden Abkühlsschritte und die dazu benötigten Vorrichtungen eingespart. Beim Rückführen des nicht umgesetzte C₁-C₄-Aliphaten enthaltenden Produktstroms P in die Umsetzungszone nach Entfernen des Wasserstoffs und der aromatischen Kohlenwasserstoffe, muss der rückgeführte Produktstrom P deutlich weniger stark aufgeheizt werden als bei Abtrennung des Wasserstoffs mittels Cold Box. Dies spart Energie ein.

Pd-Membranen sind zur Abtrennung des Wasserstoffs im vorliegenden Verfahren weniger gut geeignet, da sie erst ab etwa 200°C beginnen, wasserstoffdurchlässig zu werden, so dass bei diesen Temperaturen nur sehr niedrige Flussraten durch die Membranen erreicht werden. Bei der optimalen Betriebstemperatur von etwa 400°C bis 500°C können an den Pd-Membranen jedoch unerwünschte Nebenreaktionen der im zu trennenden Produktstrom P enthaltenden Aliphaten stattfinden, die zu einer relativ schnellen Verkokung der Pd-Membranen führen und zu einem entsprechend hohen Regenerierungsbedarf.

Die elektrochemische Abtrennung des Wasserstoffs ist im Vergleich zur Abtrennung mittels herkömmlicher wasserstoffselektiver Membranen deutlich effektiver, bei gleicher

Trennleistung kann daher die erforderliche Membranfläche verkleinert werden oder bei gleich bleibender Membranfläche deutlich mehr Wasserstoff abgetrennt werden, so dass der im rückgeführten Produktstrom P verbleibende Wasserstoffgehalt deutlich geringer ist. Insgesamt ist das erfindungsgemäße Verfahren daher mit weniger apparativer Aufwand verbunden.

5 Im Folgenden wird die Erfindung ausführlich beschrieben.

Die Umsetzung des Eduktstroms E zu einem Produktstrom P findet in Gegenwart eines

10 Katalysators unter nicht-oxidativen Bedingungen statt.

Nicht-oxidativ gemäß der vorliegenden Erfindung bedeutet in Bezug auf die DHAM, dass die Konzentration von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder Stickoxiden im

15 Eduktstrom E unterhalb von 5 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 1 Gew.-%, besonders

bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt. Ganz besonders bevorzugt ist der Eduktstrom E frei von Sauerstoff. Ebenfall besonders bevorzugt ist eine Konzentration an Oxidationsmitteln im Eduktstrom E, die gleich groß oder geringer ist als die Konzentration an Oxidationsmitteln in der Quelle, aus der die C₁-C₄-Aliphaten stammen.

20 Erfindungsgemäß enthält der Eduktstrom E mindestens einen Aliphaten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Zu diesen Aliphaten gehören beispielsweise Methan, Ethan, Propan, n-Butan, i-Butan, Ethen, Propen, 1- und 2-Buten, Isobuten. In einer Ausführungsform der Erfindung enthält der Eduktstrom E mindestens 50 mol.-%, bevorzugt mindestens 60 mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 mol.-%, außerordentlich bevorzugt mindestens 80 mol.-%, insbesondere mindestens 90 mol.-% C₁-C₄-Aliphaten.

Unter den Aliphaten werden besonders bevorzugt die gesättigten Alkane verwendet, Eduktstrom E enthält dann bevorzugt mindestens 50 mol.-%, bevorzugt mindestens 60 mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 mol.-% außerordentlich bevorzugt mindestens 80 mol.-%, insbesondere mindestens 90 mol.-% Alkane mit 1 bis 4 C-Atomen.

Unter den Alkanen sind Methan und Ethan bevorzugt, insbesondere Methan. Gemäß dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Eduktstrom E bevorzugt mindestens 50 mol.-%, bevorzugt mindestens 60 mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 mol.-% außerordentlich bevorzugt mindestens 80 mol.-%, insbesondere mindestens 90 mol.-% Methan.

Bevorzugt wird als Quelle der C₁-C₄-Aliphaten Erdgas eingesetzt. Die typische Zusammensetzung von Erdgas sieht folgendermaßen aus: 75 bis 99 mol.-% Methan, 0,01

bis 15 mol-% Ethan, 0,01 bis 10 mol-% Propan, bis zu 6 mol-% Butan, bis zu 30 mol-% Kohlendioxid, bis zu 30 mol-% Schwefelwasserstoff, bis zu 15 mol-% Stickstoff und bis zu 5 mol-% Helium. Das Erdgas kann vor dem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren nach dem Fachmann bekannten Methoden gereinigt und angereichert werden. Zur Reinigung gehört beispielsweise die Entfernung von gegebenenfalls im Erdgas vorhandenen Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxid und weiterer, im anschließenden Verfahren unerwünschter Verbindungen.

Die in dem Eduktstrom E enthaltenen C₁-C₄-Aliphaten können auch aus anderen Quellen stammen, beispielsweise bei der Erdölraffination angefallen sein. Die C₁-C₄-Aliphaten können auch regenerativ (z.B. Biogas) oder synthetisch (z.B. Fischer-Tropsch-Synthese) hergestellt worden sein.

Falls als C₁-C₄-Aliphaten-Quelle Biogas verwendet wird, kann der Eduktstrom E zusätzlich noch Ammoniak, Spuren von niederen Alkoholen und weitere, für Biogas typische Beimischungen enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Eduktstrom E LPG (Liquid Petroleum Gas) eingesetzt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Eduktstrom E LNG (Liquified Natural Gas) eingesetzt werden.

Dem Eduktstrom E kann zusätzlich Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff sowie ein oder mehrere Edelgase beigemischt werden.

In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Umsetzung des Eduktstroms E unter nicht-oxidativen Bedingungen in Gegenwart eines Katalysators zu einem aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktstrom P statt. Bei dieser Umsetzung handelt es sich um eine Dehydroaromatisierung, d.h. die in dem Eduktstrom E enthaltenen C₁-C₄-Aliphaten reagieren unter Dehydrierung und Cyclisierung zu den entsprechenden Aromaten, wobei Wasserstoff freigesetzt wird. Erfindungsgemäß wird die DHAM in Gegenwart geeigneter Katalysatoren durchgeführt. Generell können alle Katalysatoren, die die DHAM katalysieren, in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Üblicherweise enthalten die DHAM-Katalysatoren einen porösen Träger und mindestens ein darauf aufgebrachtes Metall. Der Träger enthält üblicherweise eine kristalline oder amorphe anorganische Verbindung.

Erfindungsgemäß enthält der Katalysator bevorzugt mindestens ein Metallosilikat als Träger. Bevorzugt werden als Träger Aluminiumsilikate eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß als Träger Zeolithe verwendet. Bei Zeolithen handelt es sich um Aluminiumsilikate, die bei ihrer Herstellung üblicherweise in der Natriumform anfallen. In der Na-Form wird die wegen des Austausches von 4-wertigen Si-Atomen gegen 3-wertige Al-Atomen im Kristallgitter vorhandene überschüssige negative Ladung durch Na-Ionen ausgeglichen. Statt allein Natrium kann der Zeolith zum Ladungsausgleich auch weitere Alkali- und/oder Erdalkaliionen enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugt weist der in den Katalysatoren enthaltene mindestens eine Zeolith 5 eine Struktur auf, die aus den Strukturtypen Pentasil und MWW ausgewählt ist und besonders bevorzugt aus den Strukturtypen MFI, MEL, Mischstrukturen aus MFI und MEL und MWW ausgewählt ist. Ganz besonders bevorzugt wird ein Zeolith des Typs ZSM-5 oder MCM-22 eingesetzt. Die Bezeichnungen der Strukturtypen der Zeolithe entsprechen den Angaben in W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, „Atlas of 10 Zeolite Structure Types“, Elsevier, 3. Auflage, Amsterdam 2001. Die Synthese der Zeolithe ist dem Fachmann bekannt und kann beispielsweise ausgehend von Alkali-aluminat, Alkalosilikat und amorphem SiO_2 unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden. Hierbei kann über organische Templat-Moleküle, über die Temperatur 15 und weitere experimentelle Parameter die Art der gebildeten Kanalsysteme im Zeolithen gesteuert werden.

Die Zeolithe können neben Al weitere Elemente wie Ga, B, Fe oder In enthalten.

Vorzugsweise werden die bevorzugt als Träger verwendeten Zeolithe in der H-Form 25 oder der Ammoniumform, in denen die Zeolithe auch kommerziell erhältlich sind, eingesetzt.

Bei der Überführung von der Na-Form in die H-Form werden die im Zeolithen enthaltenden Alkali- und/oder Erdalkaliionen gegen Protonen ausgetauscht. Ein übliches und 30 gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Verfahren zum Überführen der Katalysatoren in die H-Form ist ein zweistufiger Prozess, bei dem die Alkali- und/oder Erdalkaliionen zunächst gegen Ammoniumionen ausgetauscht werden. Beim Erhitzen des Zeoliths auf etwa 400 bis 500°C zersetzt sich das Ammoniumion in flüchtigen Ammoniak und in das im Zeolithen verbleibende Proton.

Dazu wird der Zeolith mit einer NH_4 -haltigen Mischung behandelt. Als NH_4 -haltige 35 Komponente der NH_4 -haltigen Mischung wird ein Ammoniumsalz, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumacetat, Ammoniumhydrogenphosphat,

Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogensulfat eingesetzt. Bevorzugt wird als NH₄-haltige Komponente Ammoniumnitrat verwendet.

- Die Behandlung des Zeolithen mit der NH₄-haltigen Mischung erfolgt nach den bekannten, zum Ammoniumaustausch von Zeolithen geeigneten Methoden. Dazu zählt beispielsweise das Tränken, Tauchen oder Besprühen des Zeolithen mit einer Ammoniumsalzlösung, wobei die Lösung im Allgemeinen im Überschuss angewendet wird. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise Wasser und/oder Alkohole verwendet. Die Mischung enthält üblicherweise 1 bis 20 Gew.-% der eingesetzten NH₄-Komponente. Die Behandlung mit der NH₄-haltigen Mischung wird üblicherweise über einen Zeitraum von mehreren Stunden und bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Nach dem Einwirken der NH₄-haltigen Mischung auf den Zeolithen kann überschüssige Mischung entfernt und der Zeolith gewaschen werden. Anschließend wird der Zeolith bei 40 bis 150 °C für mehrere Stunden, üblicherweise 4 bis 20 Stunden getrocknet. Daran schließt sich die Kalzinierung des Zeolithen bei Temperaturen von 300 bis 700 °C, bevorzugt von 350 bis 650 °C und besonders bevorzugt von 500 bis 600 °C an. Die Dauer der Kalzinierung beträgt üblicherweise 2 bis 24 Stunden, bevorzugt 3 bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 4 bis 6 Stunden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Träger Zeolithe, die erneut mit einer NH₄-haltigen Mischung behandelt und anschließend getrocknet wurden, eingesetzt. Die erneute Behandlung der Zeolithe mit der NH₄-haltigen Mischung erfolgt gemäß der vorstehenden Beschreibung.
- Kommerziell erhältliche Zeolithe in der H-Form haben üblicherweise bereits einen ersten Ammoniumaustausch durch Behandeln mit einer NH₄-haltigen Mischung mit anschließendem Trocknen und Kalzinieren durchlaufen. Deshalb können erfindungsgemäß kommerziell erworbene, in der H-Form vorliegende Zeolithe als Träger a) eingesetzt werden, bevorzugt werden sie jedoch einer erneuten Behandlung mit einer NH₄-haltigen Mischungen unterzogen und gegebenenfalls kalziniert.

Üblicherweise enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein Metall. Üblicherweise wird das Metall ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems der Elemente (IUPAC). Erfindungsgemäß bevorzugt enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus den Übergangsmetallen der Nebengruppen 5 bis 11. Besonders bevorzugt enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cr, Nb, Ta, Ag und Au. Insbesondere enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu. Ganz besonders bevor-

10

zugt enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Mo, W und Re.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt enthält der DHAM-Katalysator mindestens ein

- 5 Metall als Aktivkomponente und mindestens ein weiteres Metall als Dotierung. Die Aktivkomponente wird erfindungsgemäß ausgewählt aus Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt. Die Dotierung wird erfindungsgemäß ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr und Ga, bevorzugt aus der Gruppe Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu und Cr. Erfindungsgemäß kann der DHAM-Katalysator mehr als ein Metall als Aktiv-
10 komponente und mehr als ein Metall als Dotierung enthalten. Diese werden jeweils aus den für die Aktivkomponente und die Dotierung angegebenen Metallen ausgewählt. Bevorzugt enthält der Katalysator ein Metall als Aktivkomponente und ein oder zwei Metalle als Dotierung.
- 15 Das mindestens eine Metall wird erfindungsgemäß nasschemisch oder trockenchemisch gemäß den dem Fachmann bekannten Methoden auf den Träger aufgebracht.

Nasschemisch werden die Metalle in Form wässriger, organischer oder organisch-wässriger Lösungen ihrer Salze oder Komplexe durch Imprägnieren des Trägers mit

- 20 der entsprechenden Lösung aufgebracht. Als Lösungsmittel kann auch überkritisches CO₂ dienen. Die Imprägnierung kann nach der incipient-wetness-Methode erfolgen, bei der das poröse Volumen des Trägers durch in etwa gleiches Volumen an Imprägnierlösung aufgefüllt wird und man - gegebenenfalls nach einer Reifung - den Träger trocknet. Man kann auch mit einem Überschuss an Lösung arbeiten, wobei das Volumen
25 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 der entsprechenden Metallverbindung zu besprühen. Es sind auch andere, dem Fachmann bekannte Herstellmethoden wie Aus-fällen der Metallverbindungen auf dem Träger, Aufsprühen einer Metallverbindung ent-haltenden Lösung, Soltränkung etc. möglich. Nach dem Aufbringen des mindestens
30 einen Metalls auf den Träger wird der Katalysator bei etwa 80 bis 130°C üblicherweise 4 bis 20 Stunden im Vakuum oder an Luft getrocknet.

Erfindungsgemäß kann das mindestens eine Metall auch auf trockenchemischem We-

- 35 ge aufgebracht werden, beispielsweise indem die bei höheren Temperaturen gasförmigen Metallcarbonyle wie Mo(CO)₆, W(CO)₆ und Re₂(CO)₁₀ aus der Gasphase auf dem Träger abgeschieden werden. Das Abscheiden der Metallcarbonylverbindung wird im Anschluss an das Kalzinieren des Trägers durchgeführt. Es kann auch in Form eines feinen Pulvers, beispielsweise als Carbid, mit dem Träger vermischt werden.

Erfnungsgemäß enthält der Katalysator 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators des mindestens einen Metalls. Der Katalysator kann nur ein

- 5 Metall enthalten, er kann auch ein Gemisch aus zwei, drei oder mehr Metallen enthalten. Die Metalle können nasschemisch gemeinsam in einer Lösung aufgebracht werden oder in verschiedenen Lösungen nacheinander mit Trocknungsschritten zwischen den einzelnen Auftragungen. Die Metalle können auch gemischt aufgebracht werden, d.h. ein Teil nasschemisch und ein anderer Teil trockenchemisch. Zwischen den Auftragungen der Metallverbindungen kann nach Bedarf entsprechend der vorstehenden 10 Beschreibung kalziniert werden.

Erfnungsgemäß kann der Katalysator mindestens ein Metall aus der Gruppe der Aktivkomponente in Verbindung mit mindestens einem Metall ausgewählt aus der Gruppe

- 15 der Dotierung enthalten. In diesem Fall liegt die Konzentration der Aktivkomponente bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Die Dotierung liegt in diesem Fall im Katalysator erfitungsgemäß in einer Konzentration von mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators vor.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator mit einem Bindemittel vermischt. Als Bindemittel eignen sich die üblichen, dem Fachmann bekannten Bindemittel wie Aluminiumoxid- und/oder Si-haltige

- 25 Bindemittel. Besonders bevorzugt sind dabei Si-haltige Bindemittel; insbesondere eignen sich Tetraalkoxysilane, Polysiloxane und kolloidale SiO_2 -Sole.

Erfnungsgemäß erfolgt nach Zugabe des Bindemittels ein Formgebungsschritt, in dem die Katalysatormasse gemäß den dem Fachmann bekannten Verfahren zu Form-

- 30 Körpern verarbeitet werden. Als formgebende Verfahren sind dabei beispielsweise Versprühen einer den Träger a) bzw. die Katalysatormasse enthaltenden Suspension, Sprühtrocknung, Tablettieren, Verpressen im feuchten oder trockenen Zustand und Extrudieren zu nennen. Zwei oder mehrere dieser Verfahren können auch kombiniert werden. Für das Verformen können Hilfsmittel wie Porenbildner und Anteigungsmittel 35 oder auch andere, dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe eingesetzt werden. Mögliche Anteigungsmittel sind solche Verbindungen, die zur Verbesserung der Misch-, Knet- und Fließeigenschaften führen. Vorzugsweise sind dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische, insbesondere hydrophile Polymere wie beispielsweise Cellulose, Cellulosederivate wie Methylcellulose, Stärke wie Kartoffelstärke, Tapetenkleister,

12

Acrylate, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobutylen, Polytetrahydrofuran, Polyglykolether, Fettsäureverbindungen, Wachsemulsionen, Wasser oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Verbindungen. Als Porenbildner sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise in Wasser oder

- 5 wässrigen Lösungsmittelgemischen dispergier-, suspendier- oder emulgierbare Verbindungen wie Polyalkylenoxide, Polystyrol, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polyamide, Polyester, Kohlenhydrate, Cellulose, Cellulosederivate wie beispielsweise Methylcellulose, Zuckernaturfasern, Pulp, Graphit oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Verbindungen zu nennen. Porenbildner und/oder Anteigmittel werden nach der Verformung bevorzugt durch mindestens einen geeigneten Trocknungs- und/oder Kalzinierungsschritt aus dem erhaltenen Formkörper entfernt. Die dazu erforderlichen Bedingungen können analog zu den vorstehend für Kalzinierung beschriebenen Parametern gewählt werden und sind dem Fachmann bekannt.

- 10 15 Insbesondere für den Einsatz als Wirbelschichtkatalysatoren werden die Katalysatorformkörper mittels Sprühtrocknung hergestellt.

Die Geometrie der erfindungsgemäß erhältlichen Katalysatoren kann beispielsweise kugelförmig (hohl oder voll), zylindrisch (hohl oder voll), ring-, sattel-, stern-, bienenwaben- oder tablettenförmig sein. Weiterhin kommen Extrudate beispielsweise in Strang-, Trilob-, Quatrolob, Stern- oder Hohlzylinderform in Frage. Weiterhin kann die zu formende Katalysatormasse extrudiert, kalziniert und die so erhaltenen Extrudate gebrochen und zu Split oder Pulver verarbeitet werden. Der Split kann in verschiedene Siebfaktionen getrennt werden.

- 20 25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator als Formkörper oder Split eingesetzt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator als Pulver eingesetzt. Das Katalysatorpulver kann dabei Bindemittel enthalten, aber auch frei von Bindemittel vorliegen.

- 30 35 Wenn der erfindungsgemäße Katalysator ein Bindemittel enthält, liegt dies in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators vor, bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%.

Es kann von Vorteil sein, den zur Dehydroaromatisierung von C₁-C₄-Aliphaten verwendeten Katalysator vor der eigentlichen Reaktion zu aktivieren.

Diese Aktivierung kann mit einem C₁-C₄-Alkan, wie z.B. Ethan, Propan, Butan oder einem Gemisch hiervon, vorzugsweise Butan, erfolgen. Die Aktivierung wird bei einer Temperatur von 250 bis 850°C, vorzugsweise bei 350 bis 650°C, und einem Druck von 0,5 bis 5 bar, vorzugsweise bei 0,5 bis 2 bar, durchgeführt. Üblicherweise liegt die
5 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) bei der Aktivierung bei 100 bis 4000 h⁻¹, vorzugsweise bei 500 bis 2000 h⁻¹.

Es ist aber auch möglich eine Aktivierung durchzuführen, indem der Eduktstrom E das C₁-C₄-Alkan, oder ein Gemisch hiervon, per se schon enthält oder das C₁-C₄-Alkan,
10 oder ein Gemisch hiervon, dem Eduktstrom E zugesetzt wird. Die Aktivierung wird bei einer Temperatur von 250 bis 650°C, vorzugsweise bei 350 bis 550°C, und einem Druck von 0,5 bis 5 bar, vorzugsweise bei 0,5 bis 2 bar, durchgeführt.

In einer weiteren Ausgestaltungsform ist es auch möglich zusätzlich zu dem C₁-C₄-
15 Alkan noch Wasserstoff beizufügen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator mit einem H₂ enthaltenden Gasstrom aktiviert, der zusätzlich Inertgase wie N₂, He, Ne und Ar enthalten kann.

Erfindungsgemäß wird die Dehydroaromatisierung von C₁-C₄-Aliphaten in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 400 bis 1000 °C, bevorzugt von 500 bis 900°C, besonders bevorzugt von 600 bis 800°C, insbesondere von 700 bis 800 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, bevorzugt bei 1 bis 30 bar, besonders bevorzugt bei
20 1 bis 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar, durchgeführt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Umsetzung bei einer GHSV (Gas Hourly Space Velocity) von 100 bis 10 000 h⁻¹, vorzugsweise von 200 bis 3000 h⁻¹ durchgeführt.

Die Dehydroaromatisierung von C₁-C₄-Aliphaten gemäß Schritt a) kann grundsätzlich in allen aus dem Stand der Technik bekannten Reaktortypen durchgeführt werden.
30 Eine geeignete Reaktorform ist der Festbett-, Radialstrom-, Rohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen befindet sich der Katalysator als Festbett in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Ebenso können die Katalysatoren als Wirbelschicht, Wanderbett oder Fließbett in den entsprechenden, dafür geeigneten Reaktortypen eingesetzt werden und das erfindungsgemäße Verfahren mit den derart vorliegenden Katalysatoren durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß kann der Katalysator unverdünnt oder mit Inertmaterial vermischt eingesetzt werden. Als Inertmaterial kann jedes Material dienen, das sich bei den in

14

den Reaktionszonen herrschenden Reaktionsbedingungen inert verhält, d.h. nicht reagiert. Als Inertmaterial eignet sich besonders der undotierte, für den Katalysator eingesetzte Träger, aber auch inerte Zeolithe, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid etc. Die Teilchengröße des Inertmaterials liegt im Bereich der Größe der Katalysatorteilchen.

5

Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung liegt der unverdünnte Katalysator oder mit Inertmaterial vermischt, als Fest-, Wander- oder Wirbelbett vor. Besonders bevorzugt liegt der Katalysator bzw. das Gemisch aus Katalysator und Inertmaterial als Wirbelschicht vor.

10

Der bei der DHAM eingesetzte Katalysator wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung regelmäßig regeneriert. Die Regenerierung kann gemäß den üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Regenerierung unter reduzierenden Bedingungen mittels eines Wasserstoff 15 enthaltenden Gasstroms durchgeführt.

Die Regenerierung wird bei Temperaturen von 600 °C bis 1000 °C und besonders bevorzugt von 700 °C bis 900 °C und Drücken von 1 bar bis 30 bar, bevorzugt von 1 bar bis 15 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 10 bar durchgeführt.

20

Die C₁-C₄-Aliphaten werden erfindungsgemäß unter Freisetzung von H₂ zu Aromaten umgesetzt. Der Produktstrom P enthält daher mindestens einen aromatischen Kohlenwasserstoff ausgewählt aus der Gruppe Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Xylol und Naphthalin. Besonders bevorzugt enthält er Benzol und Toluol. Weiterhin enthält der 25 Produktstrom nicht umgesetzte C₁-C₄-Aliphaten, entstandenen Wasserstoff und die im Eduktstrom E enthaltenen Inertgase wie N₂, He, Ne, Ar, dem Eduktstrom E zugesetzte Stoffe wie H₂ sowie bereits im Eduktstrom E vorhandene Verunreinigungen.

30

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens ein Teil des im Produktstrom P enthaltenen Wasserstoffs elektrochemisch mittels einer gasdichten Membran-Elektroden-Assembly (MEA) abgetrennt, wobei der abzutrennende Wasserstoff in Form von Protonen durch die Membran transportiert wird. Der Produktstrom P wird auf einer Seite der Membran entlanggeführt. Diese Seite wird im Folgenden Retentatseite genannt. Auf der anderen Seite der Membran, im Folgenden als Permeatseite bezeichnet, wird ein Sauerstoff enthaltender Strom O entlanggeführt. Erfindungsgemäß weist die MEA mindestens eine selektiv protonenleitende Membran auf. Die Membran weist auf jeder Seite mindestens einen Elektrodenkatalysator auf, wobei im Rahmen dieser Beschreibung der auf der Retentatseite befindliche Elektrodenkatalysator als Anodenkatalysator, der auf der Permeatseite befindliche Elektrodenkatalysator als Ka-

thodenkatalysator bezeichnet wird. Auf der Retentatseite wird der Wasserstoff am Anodenkatalysator zu Protonen oxidiert, diese durchqueren die Membran und reagieren auf der Permeatseite am Kathodenkatalysator mit dem Sauerstoff zu Wasser. Die treibende Kraft ist die Reduktion des Sauerstoffs. Bei der Gesamtreaktion wird Energie in

- 5 Form von Wärme und durch Zwischenschalten eines Verbrauchers in Form von elektrischem Strom frei.

Um einen guten Kontakt der Membran mit dem auf der Retentatseite befindlichen Wasserstoff und dem Sauerstoff auf der Permeatseite zu gewährleisten, sind die Elektrodenbeschichtungen üblicherweise mit Gasverteilerschichten kontaktiert. Diese sind zum Beispiel Platten mit einer gitterartigen Oberflächenstruktur aus einem System feiner Kanäle oder Schichten aus porösem Material wie Vlies, Gewebe oder Papier. Die Gesamtheit von Gasverteilerschicht und Elektrodenbeschichtung wird im Allgemeinen als Gasdiffusionselektrode (GDE) bezeichnet. Durch die Gasverteilerschicht wird der abzutrennende Wasserstoff auf der Retentatseite und der Sauerstoff auf der Permeatseite

- 15 nahe an die Membran und den jeweiligen Elektrodenkatalysator geführt und der Abtransport des gebildeten Wasserstoffs erleichtert.

Je nach Ausführungsform der Erfindung kann die Anode gleichzeitig auch als Anoden-
20 katalysator und die Kathode gleichzeitig auch als Kathodenkatalysator dienen. Es können jedoch auch jeweils unterschiedliche Materialien für die Anode und den Anoden-
katalysator bzw. die Kathode und den Kathodenkatalysator verwendet werden.

Zur Herstellung der Elektroden können die üblichen, dem Fachmann bekannten Materialien verwendet werden, beispielsweise Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Fe, Mn, V, W, Wolframcarbid, Mo, Molybdäncarbid, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, elektrisch leitende Formen von Kohlenstoff wie Ruß, Graphit und Nanoröhrchen sowie Legierungen und Mischungen der vorstehend genannten Elemente.

- 30 Die Anode und die Kathode können aus dem gleichen Material oder aus unterschiedlichen Materialien hergestellt sein. Der Anodenkatalysator und der Kathodenkatalysator können aus den gleichen oder aus unterschiedlichen Materialien ausgewählt sein. Besonders bevorzugt sind als Anoden/Kathoden-Kombination Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe und Ni/Pt.

- 35 Als Elektrodenkatalysatormaterial können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen und Elemente verwendet werden, die die Dissoziation von molekularem Wasserstoff in atomaren Wasserstoff und die Oxidation von Wasserstoff zu Protonen sowie die Reduktion von Sauerstoff katalysieren können. Geeignet sind beispielsweise

16

Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Mn, V, W, Wolframcarbid, Mo, Molybdäncarbid, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb sowie Legierungen und Mischungen davon, bevorzugt sind erfindungsgemäß Pd und Pt. Die vorstehend als Elektrodenkatalysatormaterial genannten Elemente und Verbindungen können auch geträgert vorliegen, bevorzugt wird dabei

5 Kohlenstoff als Träger eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Kohlenstoff als leitendes Material enthaltende Elektroden verwendet. Dabei wird der Kohlenstoff und ein Elektrodenkatalysator bevorzugt auf einem porösen Träger wie

10 Vlies, Gewebe oder Papier aufgebracht. Der Kohlenstoff kann dabei mit dem Katalysator vermischt oder zunächst der Kohlenstoff und anschließend der Katalysator aufgebracht werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das als Elektrode eingesetzte elektrisch leitende Material und der Elektrodenkatalysator direkt auf der Membran aufgebracht.

Die Membran ist vorzugsweise als Platte oder als Rohr ausgebildet, wobei die üblichen, aus dem Stand der Technik zur Auf trennung von Gasgemischen bekannten 20 Membrananordnungen verwendet werden können beispielsweise Rohrbündel- oder Steckplattenmembran.

Die erfindungsgemäß eingesetzte MEA ist gasdicht, das heißt sie weist praktisch keine Porosität auf, durch die Gase in atomarer oder molekularer Form von einer Seite auf 25 die andere Seite der MEA gelangen können, noch weist sie Mechanismen auf, durch die Gase unselektiv beispielsweise durch Adsorption, Lösung in der Membran, Diffusion und Desorption durch die MEA transportiert werden können.

Die Dichtigkeit der Membran-Elektroden-Assembly (MEA) kann durch eine gasdichte 30 Membran, durch eine gasdichte Elektrode und/oder einen gasdichten Elektrodenkatalysator gewährleistet werden. So kann als gasdichte Elektrode zum Beispiel eine dünne metallische Folie verwendet werden, beispielsweise eine Pd-, Pd-Ag- oder Pd-Cu-Folie.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzte Membran leitet selektiv Protonen, das heißt insbesondere, dass sie nicht elektronenleitend ist. Erfindungsgemäß können für die Membranen alle dem Fachmann bekannten Materialien eingesetzt werden, aus denen sich protonenleitende Membranen formen lassen. Hierzu gehören beispielsweise die von J. W. Phair und S. P. S. Badwal in Ionics (2006) 12, Seiten 103 – 115 aufgeführten Mate-

rialien. Auch selektiv protonenleitende Membranen, wie sie aus der Brennstoffzellen-technik bekannt sind, können erfindungsgemäß verwendet werden.

Beispielsweise können bestimmte Heteropolysäuren wie $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$, $H_2Ti_4O_9$

- 5 • $12H_2O$ und $HSbP_2O_8 \cdot 10 H_2O$; saure Zirkoniumsilikate, -phosphate und -phosphonate in Schichtstruktur wie $K_2ZrSi_3O_9$, $K_2ZrSi_3O_9$, alpha-Zr(HPO_4)₂ • n H_2O , gamma-Zr(PO_4)-(H₂ PO_4) • 2 H_2O , alpha- und gamma-Zr-Sulfophenylphosphonat oder Sulfoarylphosphonat; nicht geschichtete Oxidhydrate wie Antimonsäure ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$), $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$ und Ce(HPO_4)₂ • n H_2O eingesetzt werden.
- 10 Weiterhin können Oxoäuren und Salze, die zum Beispiel Sulfat-, Selenat-, Phosphat-, Arsenat-, Nitrat-Gruppen usw. enthalten, verwendet werden. Besonders geeignet sind Oxoanionensysteme auf Basis von Phosphaten oder komplexen Heteropolysäuren wie Polyphosphatgläser, Aluminiumpolyphosphat, Ammoniumpolyphosphat und Polyphosphatzusammensetzungen wie $NH_4PO_3/(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ und NH_4PO_3/TiP_2O_7 . Weiterhin
- 15 sind oxidische Materialien einsetzbar wie Brownmillerite, Fluorite und Phosphate mit Apatitstruktur, Pyrochlor-Mineralien und Perovskite.

Perovskite weisen die Grundformel AB_{1-x}M_xO_{3-y} auf, wobei M ein trivalentes Seltener-

- 20 denelement ist, das zur Dotierung dient, und y den Sauerstoffmangel im Perovskitoxid-Gitter bezeichnet. A kann beispielsweise ausgewählt werden aus Mg, Ca, Sr und Ba. B kann unter anderem ausgewählt werden aus Ce, Zr und Ti. Für A, B und M können auch unabhängig voneinander verschiedene Elemente aus den jeweiligen Gruppen gewählt werden.

- 25 Weiterhin können strukturell modifizierte Gläser eingesetzt werden wie Chalcogenid-Gläser, PbO-SiO₂, BaO-SiO₂ und CaO-SiO₂.

Eine weitere Klasse Materialien, die sich für die Herstellung von gasdichten und selektiv protonenleitenden Membranen eignen, sind Polymermembranen. Geeignete Poly-

- 30 mère sind sulfonierte Polyetheretherketone (S-PEEK), sulfonierte Polybenzimidazole (S-PBI) und sulfonierte Fluorkohlenwasserstoffpolymere (NAFION®). Weiterhin können perflurierte Polysulfonsäuren, Polymere auf Styrolbasis, Poly(arylenether), Polyimide und Polyphosphazene eingesetzt werden.

- 35 Erfindungsgemäß werden als Materialien für die selektiv protonenleitende Membran bevorzugt die vorstehend genannten Polymere und die auf Phosphaten basierenden Verbindungen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Membranen aus Polybenzimidazolen eingesetzt, insbesondere MEAs, die auf Polybenzimidazolen und

Phosphorsäure basieren, wie sie beispielsweise unter dem Namen Celtec-P® von der BASF SE vertrieben werden.

Bei Verwendung von Polymermembranen werden diese üblicherweise durch die Ge-

- 5 genwart von etwa 0,5 bis 50 Vol-% Wasser auf der Retentatseite befeuchtet. Die Konzentration kann durch Wasserzugabe zum Eduktstrom E, zum Produktstrom P, zur Reaktionszone oder bei Rückführung des von H₂ und Aromaten befreiten Produktstroms P, der bereits eine gewisse Menge Wasser aus seinem bereits erfolgten Durchlauf durch das Verfahren enthält, eingestellt. Auf der Permeatseite entsteht Wasser, daher wird üblicherweise auf dieser Seite kein Wasser zudosiert.

- 10 Ebenfalls bevorzugt werden keramische Membranen eingesetzt. Geeignete protonenleitende Keramiken sind beispielsweise in Solid State Ionics 125, (1999), 271-278; Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22; Ionics 12, (2006), 103-115; Journal of Power Sources 179 (2008) 92-95; Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127 und Electrochemistry Communications 10 (2008) 1005-1007 beschrieben.

Beispiele für protonenleitende Keramiken und Oxide sind SrCeO₃, BaCeO₃, Yb:SrCeO₃, Nd:BaCeO₃, Gd:BaCeO₃, Sm:BaCeO₃, BaCaNdO₉, Y:BaCeO₃,

- 20 Y:BaZrCeO₃, Pr-dotiertes Y:BaCeO₃, Gd:BaCeO₃, BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} (BYC), SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3- α} , BaCe_{0,9}Nd_{0,10}O_{3- α} , CaZr_{0,96}In_{0,04}O_{3- α} , (α bezeichnet die Anzahl der Sauerstofffehlstellen pro Formeleinheit des Oxides vom Perowskittyp); Sr-dotiertes La₃P₃O₉, Sr-dotiertes LaPO₄, BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3- α} (BCY), BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3- α} (BZY), Ba₃Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73} (BCN18), (La_{1,95}Ca_{0,05})Zr₂O_{7- α} , La₂Ce₂O₇, Eu₂Zr₂O₇, H₂S/(B₂S₃ oder 25 Ga₂S₃)/GeS₂, SiS₂, As₂S₃ oder CsI; BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3- α} (BCGO); Gd-dotierte BaCeO₃ wie BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3- α} (BCY15) und BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3- α} , xAl₂O₃ (1-x)SiO₂ ($x=0,0-1,0$), SnP₂O₇, Sn_{1-x}In_xP₂O₇ ($x = 0,0 - 0,2$).

- 30 Die Abtrennung des Wasserstoffs in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt von 20 bis 800°C, besonders bevorzugt von 20 bis 500°C und ganz besonders bevorzugt bei 70 bis 250°C durchgeführt werden. Bei Verwendung von MEAs basierend auf Polybenzimidazol und Phosphorsäure wird die Abtrennung bevorzugt bei 130 bis 200°C vorgenommen.

- 35 Die Abtrennung des Wasserstoffs in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei Drücken von 0,5 bis 10 bar, bevorzugt von 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 4 bar vorgenommen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Druckunterschied zwischen der Retentat- und der Permeatseite

der Membran unter 1 bar, bevorzugt unter 0,5 bar, besonders bevorzugt besteht kein Druckunterschied.

Der Sauerstoff enthaltende Strom, der in Schritt b) eingesetzt wird, enthält erfindungs-

5 gemäß mindestens 15 mol-%, bevorzugt mindestens 20 mol-% Sauerstoff. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Luft als Sauerstoff enthaltender Strom O eingesetzt oder mit Sauerstoff angereicherte Luft. Die Luft wird üblicherweise ungereinigt verwendet.

10 Die elektrochemische Abtrennung des Wasserstoffs gemäß Schritt b) findet erfindungsgemäß außerhalb der Reaktionszone, in der Schritt a) durchgeführt wird, statt.

Erfindungsgemäß wird in Schritt b) mindestens ein Teil des bei der DHAM entstandenen Wasserstoffs abgetrennt. Bevorzugt werden mindestens 30 %, besonders bevor-

15 zugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 70 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 %, insbesondere mindestens 98 % abgetrennt.

Die Abtrennung der im Produktstrom P enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren.

20 Gemäß einer Ausführungsform werden die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen Schritt a) und b) aus dem Produktstrom P abgetrennt. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Schritt b) aus dem Produktstrom P abgetrennt.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Produktstrom P nach Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und mindestens eines Teils des Wasserstoffs in das Verfahren zurückgeführt, der Produktstrom P wird entweder dem Eduktstrom E oder direkt in die Reaktionszone für die DHAM zurückgeführt. Dabei ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass möglichst viel Wasserstoff vor der Rückführung abgetrennt wird, da Wasserstoff das Reaktionsgleichgewicht bei der DHAM auf die Seite der Edukte verschiebt. Vorzugsweise enthält der rückgeführte Produktstrom P 0 bis 2 mol%, bevorzugt 0 bis 1 mol-% Wasserstoff. Die vorstehend beschriebenen Katalysatoren auf Basis von zweimal mit NH₄-Lösung behandelten Zeolithen haben auch ohne den im Stand der Technik üblichen Zusatz von Wasserstoff zum Eduktstrom eine lange Lebensdauer und sind daher besonders gut geeignet, um bei der Rückführung des Produktstroms P nach Abtrennung eines möglichst großen Teils des entstandenen Wasserstoffs als DHAM-Katalysatoren eingesetzt zu werden.

Beispiel 1:

Es wurde eine Membran-Elektroden-Assembly mit einer aktiven Fläche von 5 cm² eingesetzt, die eine auf mit Phosphorsäure gefülltem Polybenzimidazol basierende Membran aufwies. Diese Membran ist unter der Bezeichnung Celtec P® von der BASF Fuel Cell GmbH erhältlich. Für die Anode sowie die Kathode wurden jeweils Gasdiffusions-elektroden verwendet, die unter der Bezeichnung ELAT® ebenfalls bei der BASF Fuel Cell GmbH erhältlich sind. Sowohl die Anode als auch die Kathode enthielten jeweils 1 mg/cm² Platin. Die Experimente wurden bei 160°C Betriebstemperatur und bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das Gasgemisch wurde für die Trennversuche vorgemischt und enthielt 11,40 mol-% Wasserstoff, 88,10 mol-% Methan, 5000 mol ppm Ethen, 100 mol ppm Benzol und 50 mol ppm Ethan. Auf der Kathodenseite wurde Luft und auf der Anodenseite das Gasgemisch mit jeweils gleichen Flussraten entlang geführt. Bei unterschiedlichen, jeweils konstant gehaltenen Gasflüssen wurde das auf der Permeatseite erhaltene Gasgemisch gaschromatographisch analysiert und die Stromdichten gemessen. In Tabelle 1 sind die erreichten Wasserstoffumsätze und Stromdichten gezeigt, wobei der Umsatz H₂ die abgetrennte Menge H₂ in % bezogen auf den im Anodengasstrom enthaltenen Wasserstoff bezeichnet.

20 Tabelle 1

Anodenfluss [ml/min]	Stromdichte [A/cm ²]	Umsatz H ₂ [%]
100	0,24	33
200	0,26	20
300	0,27	14
500	0,28	6
1000	0,29	0,2

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Umsetzung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Schritte:
- 10 a) Umsetzung eines Eduktstroms E, der mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen enthält, in Gegenwart eines Katalysators unter nicht-oxidativen Bedingungen zu einem Produktstrom P enthaltend aromatische Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, und
- 15 b) elektrochemische Abtrennung mindestens eines Teils des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs aus dem Produktstrom P mittels einer gasdichten Membran-Elektroden-Assembly, die mindestens eine selektiv protonenleitende Membran und auf jeder Seite der Membran mindestens einen Elektrodenkatalysator aufweist, wobei auf der Retentatseite der Membran mindestens ein Teil des Wasserstoffs an dem Anodenkatalysator zu Protonen oxidiert wird und die Protonen nach Durchqueren der Membran auf der Permeatseite an dem Kathodenkatalysator mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden, wobei der Sauerstoff aus einem Sauerstoff enthaltenden Strom O stammt, der mit der Permeatseite der Membran in Kontakt gebracht wird.
- 20
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen Schritt a) und b) aus dem Produktstrom P abgetrennt werden.
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Schritt b) aus dem Produktstrom P abgetrennt werden.
- 35 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktstrom P nach Abtrennung mindestens eines Teils des entstandenen Wasserstoffs und der aromatischen Kohlenwasserstoffe in das Verfahren zurückgeführt wird.
- 40 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei Temperaturen von 20 bis 1200°C durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff enthaltende Strom O mindestens 15 mol-% Sauerstoff enthält.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Sauerstoff enthaltender Strom O Luft eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei Drücken von 0,5 bis 10 bar durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) auf der Retentatseite und der Permeatseite der gleiche Druck herrscht.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als selektiv protonenleitende Membran Membranen ausgewählt aus der Gruppe Polymermembranen und keramische Membranen eingesetzt werden.
- 20 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektroden Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Eduktstrom E mindestens 50 mol-% Methan enthält.
- 25 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Eduktstrom E aus Erdgas stammt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C2/76 C07C15/04 ADD.		
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) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/084905 A1 (CONOCOPHILLIPS CO [US]) 16 October 2003 (2003-10-16) page 2, line 20 – page 3, line 31; page 11, lines 8-17; claims 1-39; figures 1-4 -----	1-13
A	SOLYMOSI F ET AL: "Conversion of ethane into benzene on Mo2C/ZSM-5 catalyst" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL LNDK- DOI:10.1016/S0926-860X(97)00260-3, vol. 166, no. 1, 2 January 1998 (1998-01-02), pages 225-235, XP023613553 ISSN: 0926-860X [retrieved on 1998-01-02] the whole document ----- -/-	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
24 August 2010	03/09/2010	
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 Kleidernigg, Oliver	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/054092

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 899 006 A (DAVE DILIP [GB] ET AL) 6 February 1990 (1990-02-06) claims 1-11 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 03084905	A1	16-10-2003	AU US	2003205330 A1 2003144565 A1	20-10-2003 31-07-2003
US 4899006	A	06-02-1990	AU AU CA DE DK DZ EP JP JP JP MX NO NZ	542145 B2 7626481 A 1181437 A1 3162046 D1 443681 A 330 A1 0050021 A1 1582328 C 2006338 B 57093918 A 158458 A 813408 A 198555 A	07-02-1985 22-04-1982 22-01-1985 01-03-1984 12-04-1982 13-09-2004 21-04-1982 11-10-1990 08-02-1990 11-06-1982 02-02-1989 13-04-1982 30-11-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054092

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C2/76 C07C15/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/084905 A1 (CONOCOPHILLIPS CO [US]) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) page 2, line 20 – page 3, line 31; page 11, lines 8-17; Ansprüche 1-39; Abbildungen 1-4 ----- A SOLYMO SI F ET AL: "Conversion of ethane into benzene on Mo2C/ZSM-5 catalyst" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/S0926-860X(97)00260-3, Bd. 166, Nr. 1, 2. Januar 1998 (1998-01-02), Seiten 225-235, XP023613553 ISSN: 0926-860X [gefunden am 1998-01-02] das ganze Dokument ----- -/-	1-13
		1-13



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
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2010	03/09/2010
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 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/054092**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 899 006 A (DAVE DILIP [GB] ET AL) 6. Februar 1990 (1990-02-06) Ansprüche 1-11 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/054092

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03084905	A1	16-10-2003	AU US	2003205330 A1 2003144565 A1		20-10-2003 31-07-2003
US 4899006	A	06-02-1990	AU AU CA DE DK DZ EP JP JP JP MX NO NZ	542145 B2 7626481 A 1181437 A1 3162046 D1 443681 A 330 A1 0050021 A1 1582328 C 2006338 B 57093918 A 158458 A 813408 A 198555 A		07-02-1985 22-04-1982 22-01-1985 01-03-1984 12-04-1982 13-09-2004 21-04-1982 11-10-1990 08-02-1990 11-06-1982 02-02-1989 13-04-1982 30-11-1983