



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 23 259 T2 2008.07.31

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 412 456 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 23 259.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/17064

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 731 986.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/012010

(86) PCT-Anmeldetag: 31.05.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.02.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.04.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 31.10.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31.07.2008

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C10G 29/00 (2006.01)

C10G 69/12 (2006.01)

C10G 29/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

918984 31.07.2001 US

(73) Patentinhaber:

BP Corporation North America Inc., Warrenville,  
III., US

(74) Vertreter:

WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,  
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

PRADHAN, Vivek R., Houston, TX 77059, US;  
BURNETT, Ptoshia A., Aurora, IL 60504, US;  
MCDANIEL, Stacey, London SW13 8DS, GB;  
HODGES, Michael, Wonersh, Surrey GU5 05A, GB

(54) Bezeichnung: MEHRSTUFENVERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON SCHWEFEL AUS BRENNSTOFFKOMPONENTEN FÜR EINSATZ IN FAHRZEUGEN

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

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

**Beschreibung****TECHNISCHES GEBIET**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Kraftstoffe für Beförderungsmittel, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind und typischerweise aus natürlichem Erdöl gewonnen werden. Im breitesten Sinne betrifft sie integrierte mehrstufige Verfahren zur Herstellung von Produkten mit verringertem Schwefelgehalt aus einem Ausgangsmaterial, wobei das Ausgangsmaterial limitierte Mengen an schwefelhaltigen organischen Verbindungen als unerwünschte Verunreinigungen umfasst. Insbesondere betrifft die Erfindung integrierte mehrstufige Verfahren, die eine Behandlung eines Raffinationsstroms mit einem festen Adsorptionsmittel zur Entfernung basischer stickstoffhaltiger Verbindungen, eine chemische Umwandlung von einer oder mehreren der schwefelhaltigen Verunreinigungen zu höher siedenden Produkten durch Alkylierung unter Verwendung einer ersten Katalysatorkontaktstufe bei erhöhten Temperaturen und einer nachfolgenden Katalysatorkontaktstufe bei weniger erhöhten Temperaturen und Entfernen der höher siedenden Produkte durch fraktionierte Destillation einschließen. Integrierte Verfahren dieser Erfindung umfassen vorteilhafterweise eine selektive Hydrierung der hoch siedenden Fraktion, wobei das Einbringen von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffverbindungen, schwefelhaltige organische Verbindungen und/oder stickstoffhaltige organische Verbindungen durch Hydrierung die Entfernung von Schwefel und/oder Stickstoff unterstützt. Produkte können direkt als Beförderungskraftstoffe und/oder Mischungskomponenten zur Bereitstellung von Kraftstoffen verwendet werden, die umweltfreundlicher sind.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Es ist gut bekannt, dass Brennkraftmaschinen infolge ihrer Erfindung die Beförderung während der letzten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts revolutionierten. Während andere, einschließlich Benz und Gottlieb Wilhelm Daimler, Motoren erfanden und entwickelten, die eine elektrische Zündung eines Kraftstoffs wie Benzin verwenden, erfand und baute Rudolf C. K. Diesel den nach ihm benannten Motor, der die Kompression für eine Selbstzündung des Kraftstoffs verwendet, um kostengünstige organische Kraftstoffe zu verwenden. In gleichem Maße, wenn nicht sogar in bedeutenderem Maße, schritt die Entwicklung von verbesserten, mittels Zündkerzen gezündeten Motoren für eine Verwendung bei Beförderungen Hand in Hand mit Verbesserungen bei Benzinkraftstoffzusammensetzungen fort. Moderne Hochleistungsbenzinmotoren verlangen immer weiter entwickeltere Spezifikationen im Hinblick auf die Kraftstoffzusammensetzungen, wobei jedoch die Kosten ein bedeutender Faktor bleiben.

**[0003]** Derzeit wird der Großteil der Kraftstoffe für die Beförderung aus natürlichem Erdöl gewonnen. Tatsächlich ist Erdöl derzeit weltweit die Hauptquelle für Kohlenwasserstoffe, die als Kraftstoffe und petrochemische Ausgangsmaterialien verwendet werden. Während die Zusammensetzungen von natürlichem Erdöl oder Rohölen signifikant variieren, enthalten alle Rohstoffe Schwefelverbindungen, und die meisten enthalten Stickstoffverbindungen, die auch Sauerstoff enthalten können, jedoch ist der Sauerstoffgehalt in den meisten Rohstoffen gering. Im Allgemeinen beträgt die Schwefelkonzentration im Rohstoff weniger als 8%, wobei die meisten Rohstoffe Schwefelkonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 1,5% aufweisen. Die Stickstoffkonzentration beträgt üblicherweise weniger als 0,2%, kann jedoch bis zu 1,6% betragen.

**[0004]** Rohöl wird selten in der aus dem Bohrloch gewonnenen Form verwendet, sondern wird in Ölraffinerien in ein breites Spektrum an Kraftstoffen und petrochemischen Ausgangsmaterialien umgewandelt. Typischerweise werden Kraftstoffe für die Beförderung durch Verarbeiten und Mischen von destillierten Fraktionen aus dem Rohstoff hergestellt, um den speziellen Endanwendungsspezifikationen zu genügen. Da die meisten der derzeit in großen Mengen verfügbaren Rohstoffe einen hohen Schwefelanteil aufweisen, müssen die destillierten Fraktionen entschwefelt werden, um Produkte zu ergeben, die die Leistungsspezifikationen und/oder Umweltstandards erfüllen. Schwefelhaltige organische Verbindungen in Kraftstoffen stellen fortlaufend eine Hauptquelle der Umweltverschmutzung dar. Während der Verbrennung werden sie zu Schwefeloxiden umgewandelt, welche wiederum Schwefelsauerstoffsäuren ergeben und auch zu den Teilchenemissionen beitragen.

**[0005]** Angesichts der immer strengerer Schwefelspezifikationen bei Beförderungskraftstoffen wird die Entfernung von Schwefel aus Erdölausgangsmaterialien und -produkten in den folgenden Jahren zunehmend bedeutender werden. Während die Gesetzgebung für Schwefel im Dieselkraftstoff in Europa, Japan und den Vereinigten Staaten kürzlich die Spezifikation auf 0,05 Gew.-% (maximal) verringert hat, gibt es Anzeichen, dass zukünftige Spezifikationen weit unterhalb des derzeitigen Niveaus von 0,05 Gew.-% liegen werden. Die Gesetzgebung in den Vereinigten Staaten beschränkt derzeit Schwefel im Benzin bei jeder Raffination auf ein Mittel von 30 ppm. In und nach 2006 wird die mittlere Spezifikation ersetzt werden durch einen abschließenden

Wert von 80 ppm maximal.

**[0006]** Das katalytische Fließbettkrackverfahren ist eines der Hauptaaffinierungsverfahren, das derzeit bei der Umwandlung von Erdöl zu wünschenswerten Kraftstoffen wie Benzin und Dieselkraftstoff verwendet wird. In diesem Verfahren wird ein Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial mit hohem Molekulargewicht zu Produkten mit niedrigerem Molekulargewicht umgewandelt durch Kontakt mit heißen fein verteilten Feststoffkatalysator-Teilchen in einem fluidisierten oder dispergierten Zustand. Geeignete Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterialien sieden typischerweise innerhalb des Bereichs von 205°C bis 650°C, und diese werden üblicherweise mit dem Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 450°C bis 650°C in Kontakt gebracht. Geeignete Ausgangsmaterialien umfassen verschiedene Mineralölfraktionen wie Leichtgasöle, Schwergasöle, breit verschnittene Gasöle, Vakuumgasöle, Kerosine, dekantierte Öle, Rückstandsfraktionen, reduzierte Rohöle und Rückführöle, die gewonnen werden aus irgendeiner dieser Fraktionen ebenso wie aus Fraktionen, die gewonnen werden aus Schieferölen, der Teersandverarbeitung und Kohleverflüssigung. Produkte aus einem katalytischen Fließbettkrackverfahren basieren typischerweise auf dem Siedepunkt und umfassen leichtes Naphtha (siedet zwischen 10°C und 221°C), schweres Naphtha (siedet zwischen 10°C und 249°C), Kerosin (siedet zwischen 180°C und 300°C), leichtes Rückführöl (siedet zwischen 221°C und 345°C) und schweres Rückführöl (siedet bei Temperaturen von mehr als 345°C).

**[0007]** Nicht nur dass das katalytische Fließbettkrackverfahren einen signifikanten Anteil des Benzinpools in den Vereinigten Staaten bereitstellt, es stellt darüber hinaus auch einen großen Anteil des Schwefels bereit, der in diesem Pool auftaucht. Der Schwefel in den flüssigen Produkten aus diesem Verfahren liegt in der Form von organischen Schwefelverbindungen vor und ist eine unerwünschte Verunreinigung, die zu Schwefeloxiden umgewandelt wird, wenn diese Produkte als Kraftstoff verwendet werden. Diese Schwefeloxide sind als Luftverunreinigungen zu beanstanden. Darüber hinaus können sie viele der Katalysatoren deaktivieren, die entwickelt wurden für die katalytischen Umwandler, die in Kraftfahrzeugen verwendet werden, um die Umwandlung von schädlichen Motorabgasemissionen zu Gasen, die weniger beanstandbar sind, zu katalysieren. Folglich ist es wünschenswert, den Schwefelgehalt von katalytischen Krackprodukten auf die niedrigstmöglichen Ni-veaus zu verringern.

**[0008]** Die schwefelhaltigen Verunreinigungen von Destillationsbenzinen, die durch einfache Destillation von Rohöl hergestellt werden, sind üblicherweise sehr verschieden von denen in gekrackten Benzinen. Die Ersten enthalten hauptsächlich Mercaptane und Sulfide, wohingegen Letztere reich an Thiophen, Benzothiophen und Derivaten von Thiophen und Benzothiophen sind.

**[0009]** Produkte mit niedrigem Schwefelgehalt werden üblicherweise aus dem katalytischen Krackverfahren durch Hydrotreating von entweder dem Ausgangsmaterial für das Verfahren oder den Produkten aus dem Verfahren erhalten. Hydrotreating beinhaltet eine Behandlung von Produkten des Krackverfahrens mit Wasserstoff in der Gegenwart eines Katalysators und führt zur Umwandlung des Schwefels in den schwefelhaltigen Verunreinigungen zu Schwefelwasserstoff, der abgetrennt und zu elementarem Schwefel umgewandelt werden kann. Unglücklicherweise ist diese Verarbeitungsart typischerweise sehr teuer, da sie eine Wasserstoffquelle, eine Hochdruckverarbeitungsausrüstung, teure Hydrotreatingkatalysatoren und eine Schwefelrückgewinnungsanlage zur Umwandlung des resultierenden Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel erfordert. Darüber hinaus kann das Hydrotreatingverfahren zur unerwünschten Zerstörung von Olefinen im Ausgangsmaterial führen, indem diese durch Hydrierung zu gesättigten Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden. Diese Zerstörung von Olefinen durch Hydrierung ist üblicherweise unerwünscht, da sie zum Verbrauch von teurem Wasserstoff führt und da darüber hinaus die Olefine wertvolle Hochoktankomponenten im Benzin sind. Beispielsweise besitzt Naphtha des Benzinsiedebereichs aus einem katalytischen Krackverfahren eine relativ hohe Oktanzahl als ein Ergebnis eines hohen Olefingehalts. Ein Hydrotreating eines derartigen Materials bewirkt eine Verringerung des Olefingehalts zusätzlich zu der gewünschten Entschwefelung, und die Oktanzahl des Hydrotreatingprodukts verringert sich in dem Maße, wie die Entschwefelung zunimmt.

**[0010]** Herkömmliche Hydroentschwefelungskatalysatoren können zur Entfernung eines Hauptteils des Schwefels aus Erdöldestillaten zum Mischen von raffinierten Beförderungskraftstoffen verwendet werden, jedoch sind sie nicht effizient für eine Entfernung von Schwefel aus Verbindungen, bei denen das Schwefelatom sterisch gehindert ist, wie in aromatischen Schwefelverbindungen mit Mehrfachringen. Dies trifft insbesondere dort zu, wo das Schwefelheteroatom doppelt gehindert ist (z. B. 4,6-Dimethylbibenzothiophen). Die Verwendung von herkömmlichen Hydroentschwefelungskatalysatoren bei hohen Temperaturen würde einen Ausbeuteverlust, ein schnelleres Katalysatorverkoken und eine Verschlechterung der Produktqualität (z. B. Farbe) bewirken. Die Verwendung von hohem Druck erfordert ein hohes Kapitalinvestment. Demgemäß besteht eine Notwendigkeit für ein kostengünstiges Verfahren zur wirksamen Entfernung von schwefelhaltigen Verunreini-

gungen aus flüssigen Kohlenwasserstoffdestillaten. Es besteht darüber hinaus eine Notwendigkeit für ein derartiges Verfahren, das verwendet werden kann zur Entfernung von schwefelhaltigen Verunreinigungen aus flüssigen Kohlenwasserstoffdestillaten wie Produkten aus einem katalytischen Fließbettkrackverfahren, die in hohem Maße olefinisch sind und sowohl Thiophenverbindungen als auch Benzothiophenverbindungen als unerwünschte Verunreinigungen enthalten.

**[0011]** Um die strengeren Spezifikationen in der Zukunft zu erreichen, müssen auch derartige gehinderte Schwefelverbindungen aus Destillations-Ausgangsmaterialien und -produkten entfernt werden. Es besteht eine dringende Notwendigkeit zur wirtschaftlichen Entfernung von Schwefel aus Raffinationskraftstoffen für die Beförderung, insbesondere aus Komponenten für Benzin.

**[0012]** Das Fachgebiet ist reich an Verfahren, die Schwefel aus Destillations-Ausgangsmaterialien und -produkten entfernen. Beispielsweise betrifft das US-Patent Nr. 6,087,544 im Namen von Robert J. Wittenbrink, Darryl P. Klein, Michele S. Touvelle, Michel Daage und Paul J. Berlowitz eine Verarbeitung eines Destillatzuführstroms zur Herstellung von Destillatkraftstoffen mit einem Schwefelniveau unterhalb des Destillatzuführstroms. Solche Kraftstoffe werden hergestellt durch Fraktionieren eines Destillatzuführstroms in eine leichte Fraktion, die lediglich von 50 bis 100 ppm an Schwefel enthält, und eine schwere Fraktion. Die leichte Fraktion wird zur Entfernung von im Wesentlichen dem gesamten darin enthaltenen Schwefel einem Hydrotreating unterzogen. Die entschwefelte leichte Fraktion wird dann mit einer Hälfte der schweren Fraktion gemischt, um einen Destillatkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt herzustellen, wobei beispielsweise 85 Gew.-% der entschwefelten leichten Fraktion und 15 Gew.-% der unbehandelten schweren Fraktion das Niveau an Schwefel von 663 ppm auf 310 ppm verringern. Um dieses niedrige Schwefelniveau zu erhalten, werden lediglich 85% des Destillatzuführstroms als ein Destillatkraftstoffprodukt mit niedrigem Schwefelgehalt rückgewonnen.

**[0013]** Das US-Patent Nr. 2,448,211 im Namen von Philip D. Caesar et al. führt an, dass Thiophen und dessen Derivate alkyliert werden können durch Umsetzen mit olefinischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur zwischen 140°C und 400°C in der Gegenwart eines Katalysators wie eines aktivierten natürlichen Tons oder eines synthetischen Adsorptionsverbundstoffs aus Siliciumdioxid und mindestens einem amphoteren Metalloxid. Geeignete aktivierte natürliche Tonkatalysatoren umfassen Tonkatalysatoren, auf denen Zinkchlorid oder Phosphorsäure abgeschieden wurde. Geeignete Katalysatoren aus Siliciumdioxid und amphoterem Metalloxid umfassen Kombinationen aus Siliciumdioxid mit Materialien wie Aluminiumoxid, Zirconiumdioxid, Ceroxid und Thoriumdioxid. Das US-Patent Nr. 2,469,823 im Namen von Rowland C. Hansford und Philip D. Caesar lehrt, dass Bortrifluorid verwendet werden kann zur Katalyse der Alkylierung von Thiophen und Alkylthiophenen mit Alkylierungsmitteln wie olefinischen Kohlenwasserstoffen, Alkylhalogeniden, Alkoholen und Mercaptanen. Darüber hinaus offenbart das US-Patent Nr. 2,921,081 im Namen von Zimmerschied et al., dass saure Feststoffkatalysatoren hergestellt werden können durch Kombinieren einer Zirconiumverbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Zirconiumdioxid und den Halogeniden von Zirconium, mit einer Säure, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Triphosphorsäure. Die Referenz von Zimmerschied et al. lehrt, dass Thiophen mit Propylen bei einer Temperatur von 227°C in der Gegenwart eines derartigen Katalysators alkyliert werden kann.

**[0014]** Das US-Patent Nr. 2,563,087 im Namen von Jerome A. Vesely gibt an, dass Thiophen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen entfernt werden kann durch selektive Alkylierung des Thiophens und Abtrennung des resultierenden Thiophenalkylats durch Destillation. Die selektive Alkylierung wird durchgeführt durch Vermischen des durch Thiophen verunreinigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Alkylierungsmittel und Inkontaktbringen der Mischung mit einem Alkylierungskatalysator bei einer sorgfältig gesteuerten Temperatur im Bereich von -20°C bis 85°C. Es wird offenbart, dass geeignete Alkylierungsmittel Olefine, Mercaptane, Mineralsäureester und Alkoxyverbindungen wie aliphatische Alkohole, Ether und Ester von Carbonsäuren umfassen. Es wird darüber hinaus offenbart, dass geeignete Alkylierungskatalysatoren die Folgenden einschließen: (1) die Friedel-Crafts-Metallhalogenide, die vorzugsweise in wasserfreier Form verwendet werden; (2) eine Phosphorsäure, vorzugsweise Pyrophosphorsäure, oder eine Mischung eines derartigen Materials mit Schwefelsäure, wobei das Volumenverhältnis von Schwefelsäure zu Phosphorsäure geringer als ungefähr 4:1 ist; und (3) eine Mischung aus einer Phosphorsäure wie Orthophosphorsäure oder Pyrophosphorsäure mit einem siliciumhaltigen Adsorptionsmittel wie Kieselgur oder siliciumhaltigen Ton, welcher bei einer Temperatur von 400°C bis 500°C kalziniert wurde, um eine Silico-Phosphorsäure-Kombination zu bilden, die üblicherweise als ein fester Phosphorsäurekatalysator bezeichnet wird.

**[0015]** Das US-Patent Nr. 3,894,941 in Namen von Paul G. Bercik und Kirk J. Metzger beschreibt ein Verfahren zur Umwandlung von Mercaptanen zu Alkylsulfiden, süßen organischen Sulfiden durch Inkontaktbringen der mercaptanhaltigen Kohlenwasserstoffzufuhr, die von 3 bis 12 Kohlenstoffatome pro Molekül aufweist und

frei an Schwefelwasserstoff ist, mit einem tertiären Olefin einer ausgewählten Gruppe in der Gegenwart eines Katalysators, der Metalle der Gruppe VI-B oder der Gruppe VIII und einen Träger, der aus semikristallinen Aluminosilicaten und amorphen Silicaaluminaten besteht, umfasst. Das Patent gibt an, dass Konzentrationen an tertiärem Olefin in der Umwandlungszone im Bereich von 0,1 bis 20 Flüssigkeitsvolumenprozent liegen. Während angegeben wird, dass das Produkt im Wesentlichen frei von Mercaptanen ist, wird das Niveau an elementarem Schwefel durch dieses Verfahren nicht verringert.

**[0016]** Das US-Patent Nr. 4,775,462 im Namen von Tamotsu Imai und Jeffery C. Bricker beschreibt ein Verfahren eines nicht oxidativen Verfahrens der Süßung einer sauren Kohlenwasserstofffraktion, wobei Mercaptane zu Thioethern umgewandelt werden, welche als für Kraftstoffe akzeptabel angegeben werden. Das Verfahren beinhaltet ein Inkontaktbringen einer mercaptanhaltigen Kohlenwasserstofffraktion mit einem Katalysator, bestehend aus einem sauren anorganischen Oxid, einem polymeren Sulfonsäureharz, einer Interkalationsverbindung, einem festen Säurekatalysator, einem auf Aluminiumoxid dispergierten Borhalogenid oder einem auf Aluminiumoxid dispergierten Aluminiumhalogenid in der Gegenwart eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs gleich der Molmenge an Mercaptanen, typischerweise von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%. Während angegeben wird, dass das Produkt im Wesentlichen frei von Mercaptanen ist, wird das Niveau an elementarem Schwefel durch dieses Verfahren nicht verringert.

**[0017]** Das US-Patent Nr. 5,171,916 im Namen von Quant N. Le und Michael S. Sarli beschreibt ein Verfahren zum Upgraden eines leichten Rückführöls durch: (A) Alkylieren der heteroatomhaltigen Aromaten des Rückführöls mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 14 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Doppelbindung durch die Verwendung eines kristallinen Metallosilicatkatalysators; und (B) Abtrennen des hoch siedenden Alkylierungsprodukts im Schmiermittelsiedebereich von dem nicht umgewandelten leichten Rückführöl durch fraktionierte Destillation. Es wird darüber hinaus angegeben, dass das nicht umgewandelte leichte Rückführöl einen verringerten Schwefel- und Stickstoffgehalt aufweist und dass das hoch siedende Alkylierungsprodukt brauchbar ist als ein Grundmaterial für ein synthetisches alkyliertes aromatisches Schmiermittel.

**[0018]** Das US-Patent Nr. 5,599,441 im Namen von Nick A. Collins und Jeffrey C. Trewella beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von thiophenischen Schwefelverbindungen aus einem gekrackten Naphtha durch: (A) Inkontaktbringen des Naphtha mit einem Säurekatalysator zur Alkylierung der Thiophenverbindungen unter Verwendung der im Naphtha vorhandenen Olefine als ein Alkylierungsmittel; (B) Entfernen eines Ausflussstroms aus der Alkylierungszone; und (C) Abtrennen der alkylierten Thiophenverbindungen aus dem aus der Alkylierungszone ausfließenden Strom durch fraktionierte Destillation. Es wird darüber hinaus angegeben, dass zusätzliche Olefine zu dem gekrackten Naphtha gegeben werden können, um zusätzliche Alkylierungsmittel für das Verfahren bereitzustellen.

**[0019]** Vor Kurzem offenbarte das US-Patent Nr. 6,024,865 im Namen von Bruce D. Alexander, George A. Huff, Vivek R. Pradhan, William J. Reagan und Roger H. Clayton ein Produkt mit verringertem Schwefelgehalt, welches aus einem Ausgangsmaterial hergestellt wird, das eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen umfasst und schwefelhaltige aromatische Verbindungen als unerwünschte Verunreinigungen enthält. Das Verfahren beinhaltet ein Trennen des Ausgangsmaterials durch fraktionierte Destillation in eine niedriger siedende Fraktion, die die meisten flüchtigen schwefelhaltigen aromatischen Verunreinigungen enthält, und zumindest eine höher siedende Fraktion, die die weniger flüchtigen schwefelhaltigen aromatischen Verunreinigungen enthält. Jede Fraktion wird dann getrennt Reaktionsbedingungen unterzogen, die wirksam sind, um zumindest einen Teil deren Gehalts an schwefelhaltigen aromatischen Verunreinigungen zu höher siedenden schwefelhaltigen Produkten umzuwandeln durch Alkylieren mit einem Alkylierungsmittel in der Gegenwart eines sauren Katalysators. Die höher siedenden schwefelhaltigen Produkte werden durch fraktionierte Destillation entfernt. Es wird darüber hinaus angegeben, dass eine Alkylierung in Stufen erreicht werden kann unter der Maßgabe, dass die Bedingungen der Alkylierung weniger stark sind in der anfänglichen Alkylierungsstufe als in einer zweiten Stufe, beispielsweise durch die Verwendung einer geringeren Temperatur in der ersten Stufe im Gegensatz zu einer höheren Temperatur in einer zweiten Stufe.

**[0020]** Das US-Patent Nr. 6,059, 962 im Namen von Bruce D. Alexander, George A. Huff, Vivek R. Pradhan, William J. Reagan und Roger H. Clayton offenbart ein Produkt mit reduziertem Schwefelgehalt, das hergestellt wird in einem mehrstufigen Verfahren aus einem Ausgangsmaterial, das eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen umfasst und schwefelhaltige aromatische Verbindungen als unerwünschte Verunreinigungen enthält. Die erste Stufe umfasst: (1) Unterziehen des Ausgangsmaterials Alkylierungsbedingungen, die wirksam sind zur Umwandlung eines Anteils der Verunreinigungen zu höher siedenden schwefelhaltigen Produkten, und (2) Trennen der resultierenden Produkte durch fraktionierte Destillation in eine niedriger siedende Fraktion und

eine höher siedende Fraktion. Die niedriger siedende Fraktion umfasst Kohlenwasserstoffe und weist einen verringerten Schwefelgehalt relativ zu dem Ausgangsmaterial auf. Die höher siedende Fraktion umfasst Kohlenwasserstoffe und enthält nicht umgewandelte schwefelhaltige aromatische Verunreinigungen und darüber hinaus die höher siedenden schwefelhaltigen Produkte. Jede nachfolgende Stufe umfasst: (1) Unterziehen der höher siedenden Fraktion aus der vorherigen Stufe Alkylierungsbedingungen, die wirksam sind zur Umwandlung von zumindest einem Anteil deren Gehalts an schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen zu höher siedenden schwefelhaltigen Produkten, und (2) Trennen der resultierenden Produkte durch fraktionierte Destillation in eine niedriger siedende Kohlenwasserstofffraktion und eine höher siedende Fraktion, die höher siedende schwefelhaltige Alkylierungsprodukte enthält. Das Gesamtkohlenwasserstoffprodukt mit verringertem Schwefelgehalt aus dem Verfahren umfasst die niedriger siedenden Fraktionen verschiedener Stufen. Es wird wiederum angegeben, dass eine Alkylierung in Stufen erreicht werden kann unter der Maßgabe, dass die Bedingungen der Alkylierung weniger stark sind in der anfänglichen Alkylierungsstufe als in einer zweiten Stufe, beispielsweise durch die Verwendung einer geringeren Temperatur in der ersten Stufe im Gegensatz zu einer höheren Temperatur in einer zweiten Stufe.

**[0021]** Es besteht daher derzeit eine Notwendigkeit für katalytische Verfahren zur Herstellung von Produkten mit verringertem Schwefelgehalt aus einem Ausgangsmaterial, wobei das Ausgangsmaterial eingeschränkte Mengen an schwefelhaltigen und/oder stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als unerwünschte Verunreinigungen umfasst, insbesondere Verfahren, welche nicht die obigen Nachteile aufweisen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, kostengünstige Verfahren zur wirksamen Entfernung von Verunreinigungen aus einem Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial bereitzustellen.

**[0022]** Ein verbessertes Verfahren sollte eine integrierte Aufeinanderfolge darstellen, die durchgeführt wird in der flüssigen Phase unter Verwendung eines geeigneten Katalysatorsystems zur Unterstützung einer Alkylierung, vorzugsweise eines Alkylierungskatalysators, der zur Verbesserung des Einbringens von Olefinen in schwefelhaltige organische Verbindungen in der Lage ist, wodurch die Entfernung von Schwefel oder Stickstoff aus einer Mischung aus organischen Verbindungen unterstützt wird, die als Mischungskomponenten zur Raffination von Beförderungskraftstoffflüssigkeiten bei Umgebungsbedingungen geeignet sind.

**[0023]** Es ist darüber hinaus bevorzugt, dass ein verbessertes Entschwefelungsverfahren die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten minimiert, wie eine Bildung von unerwünschten Oligomeren und Polymeren aus der Polymerisation von olefinischen Alkylierungsmitteln. Günstigerweise sollte ein verbessertes Entschwefelungsverfahren wirksam schwefelhaltige Verunreinigungen aus einem olefinischen gekrackten Naphtha entfernen, ohne jedoch die Oktanzahl des Naphthas signifikant zu verringern.

**[0024]** Diese Erfindung richtet sich auf die Überwindung der oben dargelegten Probleme, um Komponenten zum Raffinationsmischen von Beförderungskraftstoffen bereitzustellen, die umweltfreundlich sind.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0025]** Es werden wirtschaftliche Verfahren offenbart zur Herstellung von Komponenten für ein Raffinationsmischen von Beförderungskraftstoffen durch integrierte Mehrstufenverfahren, welche eine Behandlung eines leichten Raffinationsstroms mit einem festen Adsorptionsmittel zur Entfernung von basischen stickstoffhaltigen Verbindungen, eine chemische Umwandlung von einer oder mehreren der schwefelhaltigen Verunreinigungen zu höher siedenden Produkten durch Alkylierung mittels Olefinen und ein günstiges Entfernen der höher siedenden Produkte durch fraktionierte Destillation einschließen. Diese Erfindung betrifft die Behandlung verschiedener Arten an Kohlenwasserstoffmaterialien, insbesondere Kohlenwasserstofföle, die von Erdöl stammen, welche Schwefel enthalten. Im Allgemeinen beträgt der Schwefelgehalt der Öle über 1% und reicht bis zu 2 oder 3%. Die Verfahren der Erfindung sind insbesondere geeignet für eine Behandlung eines Raffinationszuführstroms, der Benzin, Kerosin, leichtes Naphtha, schweres Naphtha und leichtes Rückführöl und insbesondere ein Naphtha aus katalytischen und/oder thermischen Krackprozessen umfasst.

**[0026]** Die Verfahren der Erfindung zur mehrstufigen Entfernung von Schwefel beinhalten die vorteilhafte Verwendung eines Alkylierungskatalysators in einer Anfangsalkylierungszone, in zumindest einer nachfolgenden Alkylierungszone, die bei weniger strengen Bedingungen betrieben wird als die Anfangsalkylierungszone, und danach als das feste Adsorptionsmittel zur Entfernung basischer stickstoffhaltiger Verbindungen aus der Zufuhr zu der Anfangsalkylierungszone. Günstigerweise enthalten die erzeugten Produkte organische Schwefelverbindungen von höherem Molekulargewicht als die entsprechenden Mercaptane, Sulfide und schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen wie Thiophenverbindungen und Benzothiophenverbindungen im Ausgangsmaterial.

**[0027]** In einem Aspekt dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, welche bei Umgebungsbedingungen flüssig sind und organische Schwefelverbindungen von höherem Molekulargewicht als entsprechende schwefelhaltige Verbindungen im Ausgangsmaterial enthalten, zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren die technischen Merkmale, wie sie in Anspruch 1 offenbart sind, umfasst.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt das Verfahren die Herstellung von Produkten, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind und einen verringerten Schwefelgehalt relativ zu dem Ausgangsmaterial umfassen, zur Verfügung, welches Verfahren die technischen Merkmale, wie sie in Anspruch 11 offenbart sind, umfasst. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung stellt das mehrstufige Verfahren eine niedrig siedende Fraktion zur Verfügung, welche einen Schwefelgehalt von weniger als 30 ppm aufweist. Weiter bevorzugt sind Ausführungsformen, welche Produkte zur Verfügung stellen, die einen Schwefelgehalt von weniger als 15 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 10 ppm aufweisen.

**[0029]** Andere Aspekte der Erfindung umfassen Zusammensetzungen, die durch ein beliebiges hierin offenbartes Verfahren gebildet werden. Solche Zusammensetzungen besitzen einen Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm, weiter bevorzugt einen Schwefelgehalt von weniger als 15 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 10 ppm.

**[0030]** Geeignete Ausgangsmaterialien umfassen Produkte von Raffinationskrackverfahren, die im Wesentlichen aus Materialien bestehen, die zwischen 200°C und 425°C sieden. Vorzugsweise besteht ein derartiger Raffinationsstrom im Wesentlichen aus Material, das zwischen 220°C und 400°C und weiter bevorzugt zwischen 275°C und 375°C siedet. Wo das ausgewählte Ausgangsmaterial ein Naphtha aus einem Raffinationskrackverfahren ist, besteht das Ausgangsmaterial im Wesentlichen aus Material, das zwischen 20°C und 250°C siedet. Vorzugsweise ist das Ausgangsmaterial ein Naphthastrom, der im Wesentlichen aus Material besteht, das zwischen 40°C und 225°C und weiter bevorzugt zwischen 60°C und 200°C siedet.

**[0031]** Für das Verfahren der Erfindung umfasst das Ausgangsmaterial vorzugsweise ein behandeltes Naphtha, das hergestellt wird durch Entfernen von basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus einem Naphtha, das durch ein katalytisches Krackverfahren hergestellt wurde. Der Olefinegehalt des Ausgangsmaterials ist auf molarer Basis vorzugsweise mindestens gleich dem der schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

**[0032]** Gemäß der Erfindung ist der saure Katalysator der Anfangskontaktstufe derselbe oder verschieden von dem der nachfolgenden Kontaktstufe. Vorteilhafterweise wird ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in zumindest einer der Kontaktstufen verwendet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst der saure Katalysator der nachfolgenden Kontaktstufe ein Material, das hergestellt wird aus einem sauren Katalysator durch Verwenden in der ersten Kontaktstufe, und das feste Adsorptionsmittel umfasst ein Material, das hergestellt wird aus dem sauren Katalysator durch Verwenden in der ersten Kontaktstufe und/oder der nachfolgenden Kontaktstufe. Weiter bevorzugt wird ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in der Anfangskontaktstufe bei erhöhten Temperaturen verwendet, danach als der saure Katalysator der nachfolgenden Kontaktstufe bei weniger strengen Bedingungen für eine Alkylierung und schließlich als das feste Adsorptionsmittel zur Entfernung basischer stickstoffhaltiger Verbindungen aus der Zufuhr zu der Anfangsalkylierungszone.

**[0033]** Vorzugsweise sind die Temperaturen, die in der nachfolgenden Kontaktstufe verwendet werden, zumindest 10°C geringer als ein Mittel der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe. Der Temperaturunterschied zwischen der Anfangskontaktstufe und der nachfolgenden Stufe liegt vorzugsweise in einem Bereich von -10°C bis -115°C, weiter bevorzugt in einem Bereich von -15°C bis -75°C. Wo ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in zumindest einer der Kontaktstufen verwendet wird, ist die in der nachfolgenden Kontaktstufe verwendete Temperatur vorzugsweise mindestens 25°C geringer als ein Mittel der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe und ist weiter bevorzugt mindestens 45°C geringer.

**[0034]** In einem Aspekt dieser Erfindung liegen die in der Anfangskontaktstufe verwendeten erhöhten Temperaturen innerhalb eines Bereichs von 50°C bis 260°C, vorzugsweise 120°C bis 250°C. Wo ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in einer Anfangskontaktstufe verwendet wird, liegen die erhöhten Temperaturen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 140°C bis 220°C und weiter bevorzugt in einem Bereich von 160°C bis 190°C. Wo ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in beiden Kontaktstufen verwendet wird, liegen die Temperaturen in der nachfolgenden Stufe vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 90°C bis 250°C, vorzugsweise bei Temperaturen in einem Bereich von 100°C bis 235°C und weiter bevorzugt bei Temperaturen in einem Bereich von 110°C bis 220°C.

**[0035]** In einem Aspekt dieser Erfindung liegt der Temperaturschnittpunkt im Destillationsschritt, der die niedrig siedende Fraktion und die hoch siedende Fraktion trennt, im Bereich von 70°C bis 200°C und vorzugsweise im Bereich von 150°C bis 190°C.

**[0036]** Vorteilhaftweise besitzt die hoch siedende Fraktion einen Destillationsendpunkt, der unterhalb 249°C liegt.

**[0037]** In einem weiteren Aspekt stellt diese Erfindung eine niedrig siedende Fraktion mit einem Destillationsendpunkt und eine hoch siedende Fraktion mit einem Anfangssiedepunkt zur Verfügung, derart, dass der Destillationsendpunkt und der Anfangssiedepunkt in dem Bereich von 80°C bis 220°C liegen.

**[0038]** In noch einem weiteren Aspekt stellt diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Produkten zur Verfügung, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind und einen verringerten Schwefelgehalt relativ zu dem Ausgangsmaterial aufweisen, wobei das Verfahren Folgendes umfasst: (a) Bereitstellen eines Ausgangsmaterials, das eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen, die Olefine umfassen, und schwefelhaltigen organischen Verbindungen umfasst, wobei das Ausgangsmaterial im Wesentlichen aus einem Material besteht, das zwischen 60°C und 345°C siedet und einen Schwefelgehalt von bis zu 4000 oder 5000 ppm und einen Stickstoffgehalt von bis zu 2000 ppm aufweist, (b) Durchleiten des Ausgangsmaterials durch ein Bett aus festem Adsorptionsmittel unter Bedingungen, die für eine Adsorption innerhalb des Bettens geeignet sind, um eine selektive Adsorption und/oder Komplexierung von zumindest einem Teil der enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen mit dem Adsorptionsmittel zu bewirken und dadurch einen Ausfluss aus dem Bett zu erhalten, der weniger stickstoffhaltige organische Verbindungen als das Ausgangsmaterial enthält, (c) Ausbilden eines Anfangsproduktstroms in einer ersten Kontaktstufe bei erhöhten Temperaturen von 50°C bis 260°C durch Kontaktieren des Ausflusses mit einem sauren Katalysator, in welchem Produktstrom ein Teil der schwefelhaltigen organischen Verbindungen durch Alkylierung mittels der Olefine zu schwefelhaltigem Material von höherem Siedepunkt umgewandelt wird, (d) Ausbilden eines nachfolgenden Produktstroms in einer nachfolgenden Kontaktstufe bei Temperaturen von mindestens 10°C unterhalb eines Mittelwerts der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe durch Kontaktieren von zumindest einem Teil des Anfangsproduktstroms mit einem sauren Katalysator, wobei in dem Produktstrom ein Teil der schwefelhaltigen Verbindungen durch Alkylierung mittels der Olefine zu schwefelhaltigem Material von höherem Siedepunkt umgewandelt wird, (e) Fraktionieren des nachfolgenden Produktstroms durch Destillation, um zumindest eine niedrig siedende Fraktion, die aus einer schwefelarmen an monoaromatischen Verbindungen reichen Fraktion mit einem Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm besteht, und eine hoch siedende Fraktion, die aus einer schwefelreichen an monoaromatischen Verbindungen armen Fraktion besteht, die den Rest des Schwefels enthält, bereitzustellen, (g) Behandeln der hoch siedenden Fraktion mit einer gasförmigen Quelle von Diwasserstoff bei Hydrierungsbedingungen in der Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, welcher eine Fähigkeit zur Erhöhung der Einbringung von Wasserstoff in eine oder mehrere der schwefelhaltigen organischen Verbindungen aufweist, und unter Bedingungen, die für eine Hydrierung von einer oder mehreren der schwefelhaltigen organischen Verbindungen geeignet sind, und (g) Rückgewinnen einer hoch siedenden Flüssigkeit, die einen Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm aufweist und im Wesentlichen frei von Schwefelwasserstoff ist. Vorteilhaftweise wird die gesamte oder ein Teil der hoch siedenden Flüssigkeit, die im Wesentlichen frei von Schwefelwasserstoff ist, mit zumindest einer niedrig siedenden Fraktion der Destillation vermischt.

**[0039]** In einem weiteren Aspekt dieser Erfindung verwendet das Hydrotreating des Erdölestills zummindest ein Bett aus Hydrierungskatalysator, umfassend ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram.

**[0040]** Vorteilhaftweise verwendet das Kontaktieren des hoch siedenden Ausgangsmaterials mit einer gasförmigen Quelle von Diwasserstoff zummindest ein Bett eines Hydrierungskatalysators, umfassend ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Molybdän und Wolfram.

**[0041]** Im Allgemeinen umfassen brauchbare Hydrierungskatalysatoren zummindest ein aktives Metall, ausgewählt aus den d-Übergangselementen des Periodensystems, wobei jedes auf einem inerten Träger in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% des gesamten Katalysators eingebracht ist. Geeignete aktive Metalle umfassen die d-Übergangselemente des Periodensystems mit einer Ordnungszahl von 21 bis 30, 39 bis 48 und 72 bis 78.

**[0042]** Geeignete Katalysatoren für das Hydrotreating umfassen eine Komponente, die zur Erhöhung der Einbringung von Wasserstoff in eine Mischung von organischen Verbindungen in der Lage ist, um dadurch zumindest Schwefelwasserstoff auszubilden, und eine Katalysatorträgerkomponente. Die Katalysatorträgerkompo-

nente umfasst typischerweise ein hitzebeständiges anorganisches Oxid wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Hitzebeständige anorganische Oxide, die für eine Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, besitzen vorzugsweise einen Porendurchmesser im Bereich von 50 bis 200 Angström und weiter bevorzugt von 80 bis 150 Angstrom für die besten Ergebnisse. Die Katalysatorträgerkomponente umfasst vorteilhafterweise ein hitzebeständiges anorganisches Oxid wie Aluminiumoxid.

**[0043]** Das Hydrotreating des Raffinationsdestillats verwendet vorzugsweise mindestens ein Bett aus Hydrierungskatalysator, umfassend Cobalt und ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Molybdän und Wolfram, welche jeweils auf einem inerten Träger in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% des gesamten Katalysators aufgebracht sind.

**[0044]** Das Kontaktieren der hoch siedenden Fraktion mit einer gasförmigen Quelle von Diwasserstoff verwendet vorzugsweise zumindest ein Bett aus Hydrierungskatalysator, umfassend Nickel und ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Molybdän und Wolfram, welche jeweils auf einem inerten Träger in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% des gesamten Katalysators aufgebracht sind.

**[0045]** Diese Erfindung ist besonders brauchbar in Bezug auf schwefelhaltige organische Verbindungen in dem Oxidations-Ausgangsmaterial, das Verbindungen einschließt, in welchen das Schwefelatom sterisch gehindert ist, wie zum Beispiel in aromatischen Multiringschwefelverbindungen. Typischerweise umfassen die schwefelhaltigen organischen Verbindungen zumindest Sulfide, heteroaromatische Sulfide und/oder Verbindungen, die aus der aus substituierten Benzothiophen und Dibenzothiophenen bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

**[0046]** Die Hydrierungskatalysatoren enthalten vorzugsweise eine Kombination aus Metallen. Bevorzugt sind Hydrierungskatalysatoren, die zumindest zwei Metalle enthalten, die ausgewählt sind aus der aus Cobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram bestehenden Gruppe. Weiter bevorzugt sind Co-Metalle Cobalt und Molybdän oder Nickel und Molybdän. Vorteilhafterweise umfasst der Hydrierungskatalysator zumindest zwei aktive Metalle, wobei jedes auf einem Metalloxidträger wie Aluminiumoxid in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% des gesamten Katalysators aufgebracht ist.

**[0047]** Für ein vollständigeres Verständnis der vorliegenden Erfindung sollte nun Bezug genommen werden auf die Ausführungsformen, die ausführlicher in der beiliegenden Zeichnung veranschaulicht sind und nachfolgend mittels Beispielen der Erfindung beschrieben werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0048]** Die Zeichnung ist ein schematisches Flussdiagramm, das einen bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung für eine kontinuierliche Herstellung von Komponenten zur Mischung von Beförderungskraftstoffen, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind, darstellt. Die Elemente der Erfindung in diesem schematischen Flussdiagramm umfassen eine sequenzielle Vorbehandlung eines flüssigen Naphthas mit einer sauren Flüssigkeit und danach einem festen Adsorptionsmittel zur Entfernung basischer stickstoffhaltiger Verbindungen, Alkylieren des behandelten Naphthas in einer Reihe von zwei Alkylierungsreaktoren bei allmählich weniger strengen Bedingungen und Fraktionieren des Alkylats, um eine niedrig siedende Mischungskomponente, die aus einer schwefelarmen Fraktion besteht, und eine hoch siedende schwefelreiche Fraktion bereitzustellen. Diese hoch siedende Fraktion wird weiter behandelt mittels eines Verfahrens, das ein Umsetzen der hoch siedenden Fraktion mit einer Quelle von Diwasserstoff (molekularer Wasserstoff) bei Hydrierungsbedingungen in der Gegenwart eines Hydrierungskatalysators umfasst zur Unterstützung einer Entfernung von Schwefel und/oder Stickstoff aus der Hydrotreatingfraktion durch Hydrieren.

#### ALLGEMEINE BESCHREIBUNG

**[0049]** Geeignete Ausgangsmaterialien für eine Verwendung in dieser Erfindung werden aus Erdöldestillaten gewonnen, die im Allgemeinen die meisten Raffinationsströme umfassen, bestehend im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind. Erdöldestillate sind Flüssigkeiten, die entweder über einen breiten oder engen Temperaturbereich innerhalb des Bereichs von 10°C bis 345°C sieden. Solche Flüssigkeiten sind jedoch auch bei der Raffination von Produkten aus einer Kohleverflüssigung und der Verarbeitung von Ölschiefer und Teersänden beteiligt. Diese Destillat-Ausgangsmaterialien können elementaren Schwefel bis zu 2,5 Gew.-% enthalten, jedoch liegt der Gehalt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 0,9 Gew.-% an elementarem Schwefel. Die Destillat-Ausgangsmaterialien mit höherem Schwefelgehalt sind im Allgemeinen Anfangsdestillate, die aus einem Rohstoff mit hohem Schwefelgehalt

stammen, Koksdestillate und katalytische Rückführöle aus katalytischen Fließbett-Krackeinheiten, die Ausgangsmaterialien mit relativ hohem Schwefelgehalt verarbeiten. Der Stickstoffgehalt der Destillat-Ausgangsmaterialien in der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls im Allgemeinen eine Funktion des Stickstoffgehalts des Rohöls, der Hydrierungskapazität einer Raffination pro Barrel an Rohstoffkapazität und der alternativen Dispositionen von Destillathydrierungs-Ausgangsmaterialkomponenten. Die Destillat-Ausgangsmaterialien mit höherem Stickstoffgehalt sind im Allgemeinen Koksdestillate und katalytische Rückführöle. Diese Destillat-Ausgangsmaterialien können Gesamtstickstoffkonzentrationen aufweisen, die so hoch sind, dass sie bis zu 2000 ppm betragen, jedoch liegen diese im Allgemeinen innerhalb eines Bereichs von 5 ppm bis 900 ppm.

**[0050]** Geeignete Raffinationsströme weisen im Allgemeinen eine API-Dichte auf, die im Bereich von 10° API bis 100° API, vorzugsweise von 10° API bis 75 oder 100° API und weiter bevorzugt von 15° API bis 50° API für die besten Ergebnisse liegt. Diese Ströme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Naphtha aus einem katalytischen Fließbettverfahren, Naphtha aus einem Fließbettverfahren oder einem verzögerten Verfahren, leichtes Naphtha, Hydrokrackernaphtha, Naphthas aus einem Hydrotreatingverfahren, Isomerat und katalytisches Reformat und deren Kombinationen. Katalytisches Reformat und Naphthas aus einem katalytischen Krackverfahren können oft in Ströme mit engerem Siedebereich wie leichte und schwere katalytische Naphthas und leichtes und schweres katalytisches Reformat aufgesplittet sein, die für eine Verwendung als ein Ausgangsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung spezifisch zugeschnitten sein können. Die bevorzugten Ströme sind leichtes Rohnaphtha, katalytische Kracknaphthas, einschließlich leichten und schweren Naphthas aus katalytischen Krackeinheiten, katalytisches Reformat, einschließlich leichtem und schwerem katalytischem Reformat, und Derivate solcher Raffinationskohlenwasserstoffströme.

**[0051]** Während die mehrstufigen Schwefelentfernungsverfahren der Erfindung, welche die Verwendung einer Anfangsalkylierungszone und zumindest einer nachfolgenden Alkylierungszone, die bei weniger strengen Bedingungen betrieben wird als die Anfangsalkylierungszone, einschließen, durchaus effektiv sind, sind sie bei einigen Erdöldestillaten besser als bei anderen. Wenn zum Beispiel ein Erdöldestillat verwendet wird, das eine signifikante Menge an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält, wie ein Naphtha aus einem katalytischen Krackverfahren, ist die Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem Naphtha eine Reaktion, die in Konkurrenz steht mit der gewünschten Alkylierung der schwefelhaltigen Verunreinigungen. Diese konkurrierende Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist ursprünglich unerwünscht, da ein signifikanter Anteil der alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffprodukte unerwünschte hohe Siedepunkte aufweisen wird und durch das Verfahren zusammen mit den alkylierten schwefelhaltigen Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt ausgeschieden wird. Glücklicherweise werden viele typische schwefelhaltige Verunreinigungen schneller alkyliert als aromatische Kohlenwasserstoffe. Demgemäß können die schwefelhaltigen Verunreinigungen bis zu einem gewissen Grad selektiv alkyliert werden. Die konkurrierende Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen macht es jedoch im Wesentlichen unmöglich, eine im Wesentlichen vollständige Entfernung der schwefelhaltigen Verunreinigungen ohne eine gleichzeitige und unerwünschte Entfernung von signifikanten Mengen an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erreichen.

**[0052]** In Aspekten der Erfindung, wo ein Olefin oder eine Mischung von Olefinen als das Alkylierungsmittel verwendet wird, wird auch eine Olefinpolymerisation als eine unerwünschte Nebenreaktion mit der gewünschten Alkylierung von schwefelhaltigen Verunreinigungen konkurrieren. Als eine Konsequenz dieser konkurrierenden Reaktion ist es häufig nicht möglich, eine hohe Umwandlung der schwefelhaltigen Verunreinigungen zu Alkylierungsprodukten zu erreichen ohne eine signifikante Umwandlung eines olefinischen Alkylierungsmittels zu polymeren Nebenprodukten. Ein derartiger Verlust an Olefinen kann beispielsweise dann sehr unerwünscht sein, wenn ein olefinisches Naphtha eines Siedebereichs des Benzins entschwefelt wird und das resultierende Produkt als ein Material zur Mischung von Benzin verwendet wird. In diesem Fall können Olefine mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches hoch oktanische Olefine aus dem Benzinsiedebereich sind, unter strengen Alkylierungsbedingungen zu hoch siedenden polymeren Nebenprodukten umgewandelt werden und dadurch als Benzinkomponenten verloren gehen.

**[0053]** Geeignete Ausgangsmaterialien für eine Verwendung in dieser Erfindung umfassen beliebige der verschiedenen komplexen Mischungen von Kohlenwasserstoffen, die aus Raffinationsdestillatströmen gewonnen werden, die im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 50°C bis 425°C sieden. Im Allgemeinen umfasst ein derartiges Ausgangsmaterial eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, enthält jedoch eine geringe Menge an schwefelhaltigen organischen Verunreinigungen, einschließlich aromatischer Verunreinigungen wie Thiophenverbindungen und Benzothiophenverbindungen. Bevorzugte Ausgangsmaterialien besitzen einen Anfangssiedepunkt, der unterhalb 79°C liegt, und weisen einen Destillationsendpunkt auf, der 345°C oder geringer ist und weiter bevorzugt 249°C oder geringer ist. Falls gewünscht, kann das Ausgangsmaterial einen Destillationsendpunkt von 221°C oder geringer aufweisen.

**[0054]** Es ist darüber hinaus angedacht, dass einer oder mehrere der obigen Destillatströme für eine Verwendung als ein Ausgangsmaterial kombiniert werden können. In vielen Fällen kann die Leistungsfähigkeit des Raffinationsbeförderungskraftstoffs oder der Mischungskomponenten für einen Raffinationsbeförderungskraftstoff, die aus den zahlreichen alternativen Ausgangsmaterialien erhalten werden, vergleichbar sein. In diesen Fällen können logistische Parameter wie die volumenmäßige Verfügbarkeit eines Stroms, der Ort des nächsten Zugangs und kurzzeitige wirtschaftliche Parameter entscheidend dafür sein, welcher Strom verwendet wird.

**[0055]** Produkte aus katalytischen Krackverfahren sind in hohem Maße bevorzugte Ausgangsmaterialien für eine Verwendung in dieser Erfindung. Ausgangsmaterialien dieses Typs umfassen Flüssigkeiten, die unterhalb 345°C sieden, wie leichtes Naphtha, schweres Naphtha und leichtes Rückführöl. Es besteht darüber hinaus jedoch auch die Möglichkeit, dass der gesamte Output von flüchtigen Produkten aus einem katalytischen Krackverfahren als ein Ausgangsmaterial in der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Katalytische Krackprodukte sind ein wünschenswertes Ausgangsmaterial, da sie typischerweise einen relativ hohen Olefingehalt aufweisen, der es üblicherweise unnötig macht, irgendein zusätzliches Alkylierungsmittel während der ersten Alkylierungsstufe der Erfindung zuzugeben. Darüber hinaus sind schwefelhaltige organische Verbindungen wie Mercaptane und Sulfide, schwefelhaltige aromatische Verbindungen wie Thiophen, Benzothiophen und Derivate von Thiophen und Benzothiophen häufig eine Hauptkomponente der schwefelhaltigen Verunreinigungen in katalytischen Krackprodukten und werden derartige Verunreinigungen mittels der vorliegenden Erfindung leicht entfernt. Beispielsweise kann ein typisches leichtes Naphtha aus einem katalytischen Fließbett-Kracken eines aus Erdöl gewonnenen Gasöls bis zu 60 Gew.-% an Olefinen und bis zu 0,5 Gew.-% an Schwefel enthalten, wobei der Großteil des Schwefels in der Form von Thiophenverbindungen und Benzothiophenverbindungen vorliegt. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial für eine Verwendung bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung wird katalytische Krackprodukte umfassen und wird zusätzlich mindestens 1 Gew.-% an Olefinen umfassen. Ein in hohem Maße bevorzugtes Ausgangsmaterial wird katalytische Krackprodukte umfassen und wird zusätzlich mindestens 5 Gew.-% an Olefinen umfassen. Solche Ausgangsmaterialien können ein Teil der flüchtigen Produkte aus einem katalytischen Krackverfahren sein, welche durch Destillation isoliert werden.

**[0056]** Bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung wird das Ausgangsmaterial schwefelhaltige aromatische Verbindungen als Verunreinigungen enthalten. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Ausgangsmaterial sowohl Thiophenverbindungen als auch Benzothiophenverbindungen als Verunreinigungen enthalten. Falls gewünscht, können bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung zumindest 50% oder noch mehr dieser schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen zu höher siedendem schwefelhaltigem Material umgewandelt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Ausgangsmaterial Benzothiophen enthalten, und zumindest 50% des Benzothiophens werden durch Alkylierung zu höher siedendem schwefelhaltigem Material umgewandelt und durch Fraktionierung entfernt.

**[0057]** Als ein Katalysator bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung kann ein beliebiges saures Material verwendet werden, das eine Fähigkeit zur Erhöhung der Alkylierung von schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen durch Olefine oder Alkohole aufzeigt. Obwohl flüssige Säuren wie Schwefelsäure verwendet werden können, sind feste saure Katalysatoren besonders bevorzugt, und derartige feste saure Katalysatoren umfassen flüssige Säuren, die auf einem festen Substrat getragen werden. Feste saure Katalysatoren sind im Allgemeinen gegenüber flüssigen Katalysatoren bevorzugt aufgrund der Einfachheit, mit der die Zufuhr mit einem derartigen Material in Kontakt gebracht werden kann. Zum Beispiel kann ein Zuführstrom auf einfache Weise bei einer geeigneten Temperatur durch ein oder mehrere Festbetten aus festen partikulären sauren Katalysatoren geleitet werden. Je nach Wunsch können verschiedene saure Katalysatoren in verschiedenen Stufen der Erfindung verwendet werden. Beispielsweise kann die Strenge der Alkylierungsbedingungen im Alkylierungsschritt der nachfolgenden Stufe durch die Verwendung eines weniger aktiven Katalysators moderiert werden, während ein aktiverer Katalysator in dem Alkylierungsschritt der Anfangsstufe verwendet werden kann.

**[0058]** Katalysatoren, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung brauchbar sind, umfassen saure Materialien wie Katalysatoren bestehend aus sauren Polymerharzen, getragene Säuren und saure anorganische Oxide. Geeignete saure Polymerharze umfassen die polymeren Sulfonsäureharze, die auf dem Gebiet gut bekannt und im Handel verfügbar sind. Ein typisches Beispiel eines derartigen Materials ist Amberlyst® 35, ein Produkt, das von Rohm und Haas Co. hergestellt wird.

**[0059]** Getragene Säuren, die als Katalysatoren brauchbar sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Brönsted-Säuren (Beispiele umfassen Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure, HF, Fluorsulfonsäure, Triflu-

ormethansulfonsäure und Dihydroxyfluorborsäure), und Lewis-Säuren (Beispiele umfassen  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$  und Kombinationen von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$ ), welche auf Feststoffen wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Zirconiumoxid oder Tonen getragen sind.

**[0060]** Getragene Katalysatoren werden typischerweise hergestellt durch Kombinieren der gewünschten flüssigen Säure mit dem gewünschten Träger und Trocknen. Getragene Katalysatoren, die durch Kombinieren einer Phosphorsäure mit einem Träger hergestellt werden, sind in hohem Maße bevorzugt und werden hierin als feste Phosphorsäurekatalysatoren bezeichnet. Diese Katalysatoren sind bevorzugt, da sie sowohl in hohem Maße effektiv als auch kostengünstig sind. Das US-Patent Nr. 2,921,081 (Zimmerschied et al.) offenbart die Herstellung von festen Phosphorsäurekatalysatoren durch Kombinieren einer Zirconiumverbindung, die aus der aus Zirconiumoxid und den Halogeniden von Zirconium bestehenden Gruppe ausgewählt ist, mit einer Säure, die aus der aus Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Triphosphorsäure bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Das US-Patent Nr. 2,120,702 (Ipatieff et al.) offenbart die Herstellung eines festen Phosphorsäurekatalysators durch Kombinieren einer Phosphorsäure mit einem siliciumdioxidhaltigen Material.

**[0061]** Das britische Patent Nr. 863,539 offenbart ebenfalls die Herstellung eines festen Phosphorsäurekatalysators durch Abscheiden einer Phosphorsäure auf einem festen siliciumdioxidhaltigen Material wie Diatomeenerde oder Kieselgur. Wenn eine feste Phosphorsäure hergestellt wird durch Abscheiden einer Phosphorsäure auf Kieselgur, wird angenommen, dass der Katalysator Folgendes enthält: (i) eine oder mehrere freie Phosphorsäuren, d. h. Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure oder Triphosphorsäure, und (ii) Siliciumphosphate, die aus der chemischen Reaktion der Säure oder Säuren mit Kieselgur erhalten werden. Während angenommen wird, dass die wasserfreien Siliciumphosphate als Alkylierungskatalysator inaktiv sind, wird darüber hinaus angenommen, dass sie hydrolysiert werden können, um eine Mischung aus Orthophosphorsäuren und Polyphosphorsäuren zu ergeben, die katalytisch aktiv sind. Die genaue Zusammensetzung dieser Mischung wird von der Menge an Wasser, welcher der Katalysator ausgesetzt wird, abhängen.

**[0062]** Um einen festen Phosphorsäurealkylierungskatalysator mit einem zufriedenstellenden Niveau der Aktivität aufrechtzuerhalten, wenn er mit einem im Wesentlichen wasserfreien Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial verwendet wird, ist es übliche Praxis, eine geringe Menge an Wasser oder eines Alkohols wie Isopropylalkohol dem Ausgangsmaterial zuzugeben, um den Katalysator auf einem zufriedenstellenden Hydratationsniveau zu halten. Es wird angenommen, dass der Alkohol beim Kontakt mit dem Katalysator einer Dehydratisierung unterliegt und dass das resultierende Wasser dann zur Hydratisierung des Katalysators dient. Wenn der Katalysator zu wenig Wasser enthält, neigt er dazu, eine sehr hohe Acidität aufzuzeigen, was als eine Folge eines Verkokens zu einer schnellen Deaktivierung führen kann, und wird darüber hinaus der Katalysator keine gute physikalische Integrität besitzen. Darüber hinaus dient eine Hydratisierung des Katalysators einer Verringerung dessen Acidität und verringert dessen Tendenz in Richtung einer schnellen Deaktivierung durch Koksbildung.

**[0063]** Eine übermäßige Hydratisierung eines derartigen Katalysators kann jedoch bewirken, dass der Katalysator weich wird, sich physikalisch agglomiert und einen hohen Druckabfall in Festbettreaktoren erzeugt. Demgemäß existiert ein optimales Niveau der Hydratisierung für einen festen Phosphorsäurekatalysator, und dieses Hydratisierungsniveau wird eine Funktion der Reaktionsbedingungen, des Substrats und des Alkylierungsmittels sein.

**[0064]** In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, welche feste Phosphorsäurekatalysatoren verwenden, ist ein Hydratisierungsmittel in einer Menge erforderlich, welche eine Fähigkeit zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Katalysators aufzeigt. Vorteilhafterweise ist das Hydratisierungsmittel zumindest ein Mitglied aus der aus Wasser und Alkanolen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe. Eine Menge des Hydratisierungsmittels, welche eine Wasserkonzentration im Ausgangsmaterial im Bereich von 50 bis 1000 ppm bereitstellt, ist im Allgemeinen zufriedenstellend. Dieses Wasser wird geeigneterweise in der Form eines Alkohols wie Isopropylalkohol bereitgestellt.

**[0065]** Saure anorganische Oxide, die als Katalysatoren brauchbar sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Aluminiumoxide, Siliciumdioxid-Aluminiumoxide, natürliche und synthetische Schichtone und natürliche und synthetische Zeolithe wie Faujasite, Mordenite, L-, omega-, X-, Y-, beta- und ZSM-Zeolithe. In hohem Maße geeignete Zeolithe umfassen beta-, Y-, ZSM-3-, ZSM-4-, ZSM-5-, ZSM-18- und ZSM-20-Zeolithe. Wünschenswerterweise werden die Zeolithe in ein anorganisches Oxidmatrixmaterial wie Siliciumdioxid-Aluminimumoxid eingebracht. In der Tat kann ein Gleichgewichtskrackkatalysator als der saure Katalysator bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung verwendet werden. Katalysatoren können eine Mischung aus verschiedenen Materialien umfassen, wie eine Lewis-Säure (Beispiele umfassen  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$  und  $\text{AlCl}_3$ ), ein nicht

zeolithisches festes anorganisches Oxid (wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid) und ein großporiges kristallines Molekularsieb (Beispiele umfassen Zeolithe, Schichtone und Aluminophosphate).

**[0066]** In den Ausführungsformen der Erfindung, welche einen festen Katalysator verwenden, wird dieser wünschenswerterweise in einer physikalischen Form vorliegen, welche einen schnellen und wirksamen Kontakt mit den Recktanten in der Prozessstufe, in welcher er verwendet wird, ermöglicht. Obwohl die Erfindung nicht darauf beschränkt ist, ist es bevorzugt, dass ein fester Katalysator in einer Teilchenform vorliegt, wobei die größte Abmessung der Teilchen einen Mittelwert aufweist, der im Bereich von 0,1 mm bis 2 cm liegt. Es können beispielsweise im Wesentlichen kugelförmige Perlen eines Katalysators mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 mm bis 2 cm verwendet werden. Alternativ dazu kann der Katalysator in der Form von Stäben verwendet werden, die einen Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 1 cm und eine Länge im Bereich von 0,2 mm bis 2 cm aufweisen.

**[0067]** Wie zuvor angegeben, werden die bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung verwendeten Ausgangsmaterialien in der Regel stickstoffhaltige organische Verbindungen als Verunreinigungen zusätzlich zu den schwefelhaltigen organischen Verunreinigungen enthalten. Viele der typischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen sind organische Basen und können in einigen Fällen eine Deaktivierung des sauren Katalysators oder der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung bewirken. Eine derartige Deaktivierung kann verhindert werden durch Entfernung der basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen, bevor diese in Kontakt mit dem sauren Katalysator kommen können. Diese basischen Verunreinigungen werden am geeignetsten aus dem Ausgangsmaterial entfernt, bevor dieses in der Anfangsalkylierungsstufe verwendet wird. Ein in hohem Maße bevorzugtes Ausgangsmaterial für eine Verwendung in der Erfindung umfasst ein behandeltes Naphtha, das hergestellt wird durch Entfernen von basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus einem Naphtha, das durch ein katalytisches Krackverfahren hergestellt wurde.

**[0068]** Geeignete Verfahren, die die basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen entfernen, beinhalten typischerweise eine Behandlung mit einem sauren Material. Solche Verfahren umfassen Arbeitsschritte wie ein Waschen mit einer wässrigen Lösung einer Säure und die Verwendung eines Schutzbettes, das vor dem sauren Katalysator angeordnet ist. Beispiele von wirksamen Schutzbetten umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, A-Zeolith, Y-Zeolith, L-Zeolith, Mordenit, fluoridiertes Aluminiumoxid, frischen Krackkatalysator, Gleichgewichtskrackkatalysator und saure Polymerharze. Wo eine Schutzbetttechnik verwendet wird, ist es oft wünschenswert, zwei Schutzbetten auf eine derartige Weise zu verwenden, dass ein Schutzbett regeneriert werden kann, während das andere zur Vorbehandlung des Ausgangsmaterials und zum Schutz des sauren Katalysators verwendet wird. Wenn ein Krackkatalysator zur Entfernung von basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen verwendet wird, kann der Katalysator in dem Regenerator einer katalytischen Krackeinheit regeneriert werden, wenn er in Bezug auf dessen Fähigkeit zur Entfernung solcher Verunreinigungen deaktiviert wurde. Wenn eine saure Waschung zur Entfernung basischer stickstoffhaltiger Verbindungen verwendet wird, wird das Ausgangsmaterial mit einer wässrigen Lösung einer geeigneten Säure behandelt. Geeignete Säuren für diese Verwendung umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die Konzentration einer Säure in der wässrigen Lösung ist nicht kritisch, sondern wird geeignet innerhalb des Bereichs von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% gewählt. Beispielsweise kann eine Lösung von Schwefelsäure in Wasser mit 2 Gew.-% zur Entfernung von basischen stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus einem schweren Naphtha aus einem katalytischen Krackverfahren verwendet werden.

**[0069]** Bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung wird die Zufuhr zu dem Alkylierungsschritt einer jeden Stufe mit dem sauren Katalysator bei einer Temperatur und während einer Zeitdauer in Kontakt gebracht, welche wirksam sind, um den gewünschten Grad der Umwandlung von ausgewählten schwefelhaltigen organischen Verunreinigungen zu einem höher siedenden schwefelhaltigen Material zu ergeben. Wünschenswerterweise werden die Temperatur und Kontaktzeit auf eine derartige Weise gewählt werden können, dass die Alkylierungsbedingungen in dem Alkylierungsschritt oder der nachfolgenden Stufe oder den nachfolgenden Stufen der Erfindung weniger streng sind als in der der anfänglichen Stufe, und dies kann erreicht werden durch Anwenden einer geringeren Temperatur und gegebenenfalls in Kombination mit einer kürzeren Kontaktzeit bei dem Alkylierungsschritt der nachfolgenden Stufe. Unabhängig von dem spezifischen Alkylierungsschritt der Erfindung wird die Kontakttemperatur wünschenswerterweise über 50°C, vorzugsweise über 85°C und weiter bevorzugt über 100°C betragen. Der Kontakt wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 260°C, vorzugsweise von 85°C bis 220°C und weiter bevorzugt von 100°C bis 200°C durchgeführt werden. Verständlicherweise wird die optimale Temperatur natürlich eine Funktion des verwendeten sauren Katalysators, des gewählten Alkylierungsmittels oder der gewählten Alkylierungsmittel, der Konzentration des Alkylierungsmittels oder der Alkylierungsmittel und der Natur der zu entfernenden schwefelhaltigen aro-

matischen Verunreinigungen sein.

**[0070]** Diese Erfindung ist ein integriertes Mehrstufenverfahren zur Konzentrierung der schwefelhaltigen aromatischen Verunreinigungen eines Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials in einem relativ geringen Volumen eines hoch siedenden Materials. Als ein Ergebnis dieser Konzentrierung kann der Schwefel auf einfachere Weise und bei geringeren Kosten entsorgt werden, und es kann ein beliebiges herkömmliches Verfahren für diese Entsorgung verwendet werden. Beispielsweise kann dieses Material Schwerkraftstoffen, bei denen der Schwefelgehalt weniger beanstandet wird, zugemischt werden. Alternativ dazu kann es wirksam einem Hydrotreating bei relativ geringen Kosten unterzogen werden, da dessen Volumen relativ zu dem des ursprünglichen Ausgangsmaterials verringert ist.

**[0071]** Das katalytische Hydrierungsverfahren kann unter relativ milden Bedingungen in einem Festbett, Fließbett oder Wirbelbett des Katalysators durchgeführt werden. Vorzugsweise wird ein Festbett des Katalysators unter Bedingungen verwendet, die derart sind, dass relativ lange Zeiträume verstreichen, bevor eine Regenerierung notwendig wird, beispielsweise bei einer mittleren Reaktionszonentemperatur von 200°C bis 450°C, vorzugsweise von 250°C bis 400°C und am meisten bevorzugt von 275°C bis 350°C für beste Ergebnisse, und bei einem Druck innerhalb des Bereich von 6 bis 160 Atmosphären.

**[0072]** Ein besonders bevorzugter Druckbereich, innerhalb dessen die Hydrierung eine äußerst gute Schleifentfernung bereitstellt, während der notwendige Druck und die notwendige Wasserstoffmenge für den Hydroentschwefelungsschritt minimiert sind, sind Drücke innerhalb des Bereichs von 20 bis 60 Atmosphären, weiter bevorzugt von 25 bis 40 Atmosphären.

**[0073]** Im Allgemeinen beginnt der in der vorliegenden Erfindung brauchbare Hydrierungsprozess mit einem Vorerwärmungsschritt der Destillatfraktion. Die Destillatfraktion wird vorerwärm in Zufuhr/Ausfluss-Wärmetauschern vor einem Eintreten in einen Ofen für ein abschließendes Vorerwärmen auf eine Zieltemperatur für den Reaktionszoneneinlass. Die Destillatfraktion kann vor, während und/oder nach einem Erwärmen mit einem Wasserstoffstrom in Kontakt gebracht werden.

**[0074]** Der Wasserstoffstrom kann reiner Wasserstoff sein oder kann mit Zumischungen von Verdünnungsmitteln wie Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasser, Schwefelverbindungen und dergleichen vorliegen. Die Reinheit des Wasserstoffstroms sollte mindestens 50 Vol.-% an Wasserstoff, vorzugsweise mindestens 65 Vol.-% an Wasserstoff und weiter bevorzugt mindestens 75 Vol.-% an Wasserstoff für beste Ergebnisse betragen. Der Wasserstoff kann aus einer Wasserstoffanlage, einer katalytischen Reformationseinrichtung oder einem anderen wasserstofferzeugenden Verfahren geliefert werden.

**[0075]** Die Reaktionszone kann aus einem oder mehreren Festbettreaktoren bestehen, welche denselben oder unterschiedliche Katalysatoren enthalten. Ein Festbettreaktor kann auch eine Vielzahl an Katalysatorbetten umfassen. Die Vielzahl an Katalysatorbetten in einem einzelnen Festbettreaktor kann auch denselben oder verschiedene Katalysatoren umfassen.

**[0076]** Da die Hydrierungsreaktion im Allgemein exotherm ist, kann eine Zwischenstufenkühlung verwendet werden, die aus Wärmeübertragungsvorrichtungen zwischen Festbettreaktoren oder zwischen Katalysatorbetten in demselben Reaktorgehäuse besteht. Zumindest ein Teil der erzeugten Wärme aus dem Hydrierungsprozess kann oft auf profitable Weise für eine Verwendung im Hydrierungsprozess rückgewonnen werden. Wo diese Wärmerückgewinnungsoption nicht verfügbar ist, kann ein Kühlen durchgeführt werden durch Kühlmittel wie Kühlwasser oder Luft oder durch eine Verwendung eines Wasserstoffquenchstroms, der direkt in den Reaktor eingespritzt wird. Zweistufige Prozesse können pro Reaktorgehäuse eine reduzierte Temperatur exotherm bereitstellen und eine bessere Hydrierungsreaktortemperatursteuerung bereitstellen.

**[0077]** Der Reaktionszonenausfluss wird im Allgemeinen gekühlt, und der Ausflussstrom wird einer Trennvorrichtung zur Entfernung des Wasserstoffs zugeführt. Ein Teil des rückgewonnenen Wasserstoffs kann zu dem Verfahren rückgeführt werden, während ein Teil des Wasserstoffs zu externen Systemen wie einer Anlage zur Raffination von Kraftstoff abgeleitet werden kann. Die Ableitungsrate des Wasserstoffs wird oft so gesteuert, dass eine minimale Wasserstoffreinheit beibehalten wird und Schwefelwasserstoff entfernt wird. Rückgeführter Wasserstoff wird im Allgemeinen komprimiert, mit "hake-up"-Wasserstoff ergänzt und in das Verfahren zur weiteren Hydrierung eingeleitet.

**[0078]** Der flüssige Ausfluss aus der Trennvorrichtung kann in einer Strippvorrichtung verarbeitet werden, wo leichte Kohlenwasserstoffe entfernt und geeigneteren Kohlenwasserstoffpools zugeführt werden können.

Vorzugsweise umfasst die Trennvorrichtung und/oder Strippvorrichtung Mittel, die in der Lage sind, Ausflüsse von zumindest einer niedrig siedenden flüssigen Fraktion und einer hoch siedenden flüssigen Fraktion beizustellen. Ein flüssiger Ausfluss und/oder ein oder mehrere flüssige Fraktionen davon werden anschließend behandelt, um Sauerstoff in die flüssigen organischen Verbindungen darin einzubringen und/oder durch Oxidation eine Entfernung von Schwefel oder Stickstoff aus den flüssigen Produkten zu unterstützen. Die flüssigen Produkte werden dann im Allgemeinen zu Mischeinrichtungen zur Herstellung von fertigen Destillationsprodukten weitergeleitet.

**[0079]** Die bei dem Hydrierverfahren verwendeten Betriebsbedingungen umfassen eine mittlere Reaktionszonentemperatur von 200°C bis 450°C, vorzugsweise von 250°C bis 400°C und am meisten bevorzugt von 275°C bis 350°C für beste Ergebnisse.

**[0080]** Das Hydrierverfahren arbeitet typischerweise bei Reaktionszonendrücken, die von 2,76 mPa (400 psig) bis 13,79 mPa (2000 psig), weiter bevorzugt von 3,45 mPa (500 psig) bis 10,34 mPa (1500 psig) und am meisten bevorzugt von 4,14 mPa (600 psig) bis 8,27 mPa (1200 psig) für beste Ergebnisse reichen. Die Wasserstoffzirkulationsraten reichen im Allgemeinen von 80,06 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 SCF/Bbl) bis 3562,16 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (20.000 SCF/Bbl), vorzugsweise von 356,22 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (2000 SCF/Bbl) bis 2671,56 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (15.000 SCF/Bbl) und am meisten bevorzugt von 534,35 (3000) bis 2321,70 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (13.000 SCF/Bbl) für beste Ergebnisse. Die Reaktionsdrücke und Wasserstoffzirkulationsraten unterhalb dieser Bereiche können zu höheren Katalysatordeaktivierungsralten führen, was zu einer weniger effektiven Entschwefelung, Entfernung von Stickstoff und Dearomatisierung führt. Übermäßig hohe Reaktionsdrücke erhöhen die Energie- und Ausrüstungskosten und stellen lediglich geringe Vorteile zur Verfügung.

**[0081]** Das Hydrierverfahren arbeitet typischerweise bei einer stundenbezogenen und auf eine Flüssigkeit bezogenen Raumgeschwindigkeit von 0,2 h<sup>-1</sup> bis 10,0 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 0,5 h<sup>-1</sup> bis 6,0 h<sup>-1</sup> und am meisten bevorzugt von 2,0 h<sup>-1</sup> bis 5,0 h<sup>-1</sup> für beste Ergebnisse. Übermäßig hohe Raumgeschwindigkeiten werden zu einer verringerten Gesamthydrierung führen.

**[0082]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Erdöldestillat einem Hydrotreater zugeführt, wo es in Gegenwart eines Hydrotreatingkatalysators einem Hydrotreating unterzogen wird, um Heteroatome, insbesondere Schwefel, zu entfernen und Aromaten zu sättigen.

**[0083]** Geeignete Katalysatoren für eine Verwendung beim Hydrotreating des Erdöldestillats gemäß der vorliegenden Erfindung sind beliebige herkömmliche Hydrierungskatalysatoren, die in der Erdöl- und petrochemischen Industrie verwendet werden. Ein üblicher Typ von derartigen Katalysatoren sind solche, die zumindest ein aktives Metall umfassen, das jeweils auf einem inerten Träger eingebracht wird. Vorzugsweise ist zumindest ein aktives Metall ein Metall der Gruppe VIII, weiter bevorzugt wird ein Metall aus der aus Cobalt, Nickel und Eisen bestehenden Gruppe ausgewählt und am meisten bevorzugt wird ein Metall aus der aus Cobalt und Nickel bestehenden Gruppe ausgewählt. Bevorzugte Katalysatoren sind solche, die zumindest ein Metall der Gruppe VIII und mindestens ein Metall der Gruppe VI umfassen, vorzugsweise ausgewählt aus der aus Molybdän und Wolfram bestehenden Gruppe, wobei vorzugsweise jedes auf ein Trägermaterial mit hoher Oberfläche wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Zeolithe eingebracht wird. Das Metall der Gruppe VIII ist typischerweise in einer Menge vorhanden, die von 2% bis 20%, vorzugsweise von 4% bis 12% basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators reicht. Das Metall der Gruppe VI wird typischerweise in einer Menge vorhanden sein, die von 5% bis 50%, vorzugsweise von 10% bis 40% und weiter bevorzugt von 20% bis 30% basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators reicht. Vom Umfang der vorliegenden Erfindung ist umfasst, dass mehr als ein Typ eines Hydrierungskatalysators in demselben Bett verwendet wird.

**[0084]** Geeignete Trägermaterialien zur Verwendung für Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen anorganische hitzebeständige Materialien, z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, amorphe und kristalline Siliciumdioxid-Aluminiumoxide, Siliciumdioxid-Magnesiumoxide, Aluminiumoxid-Magnesiumoxide, Boroxid, Titandioxid, Zirconiumdioxid und Mischungen und Co-Gele davon. Bevorzugte Trägermaterialien für die Katalysatoren umfassen Aluminiumoxid, amorphes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und die kristallinen Siliciumdioxid-Aluminiumoxide, insbesondere solche Materialien, die als Tone oder Zeolithe klassifiziert werden. Die am meisten bevorzugten kristallinen Siliciumdioxid-Aluminiumoxide sind Zeolithe mit kontrollierter Acidität, welche über ihr Syntheseverfahren modifiziert werden, beispielsweise durch Einbringen von Aciditätsmoderatoren und Modifikationen nach der Synthese, wie einer Dealuminierung.

**[0085]** Eine weitere Verringerung solcher heteroaromatischer Sulfide aus einer Erdöldestillatfraktion durch ein Hydrotreating würde es erforderlich machen, dass der Strom einer sehr strengen katalytischen Hydrierung un-

terzogen wird, um diese Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) umzuwandeln. Typischerweise ist es umso schwieriger, das Sulfid zu hydrieren, desto größer eine Kohlenwasserstoffgruppierung ist. Daher sind die nach einem Hydrotreating verbleibenden restlichen schwefelorganischen Verbindungen die am dichtesten substituierten Sulfide.

**[0086]** In einer in hohem Maße bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung werden schwefelhaltige organische Verbindungen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffprodukten entfernt, die aus dem katalytischen Fließbett-Kracken von Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterialien, welche derartige Verunreinigungen enthalten, resultieren. Bei katalytischen Fließbett-Krackverfahren werden Flüssigkeiten oder Dämpfe von Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht in Kontakt gebracht mit heißen, fein verteilten Feststoffkatalysatorteilchen, typischerweise in einem Fließbettreaktor oder in einem länglichen Riser-Reaktor, und die Katalysator-Kohlenwasserstoff-Mischung wird in einem fluidisierten oder dispergierten Zustand bei einer erhöhten Temperatur über einen Zeitraum gehalten, der ausreichend ist, um den gewünschten Grad des Krackens zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen der Art zu bewirken, die typischerweise in Motorbenzin und Destillatkraftstoffen vorhanden ist.

**[0087]** Eine Umwandlung eines Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials in einem katalytischen Fließbett-Krackverfahren wird bewirkt durch Kontakt mit einem Krackkatalysator in einer Reaktionszone bei einer Umwandlungstemperatur und bei einer Fluidisierungsgeschwindigkeit, welche die Umwandlungszeit auf nicht mehr als zehn Sekunden beschränkt. Umwandlungstemperaturen liegen wünschenswerterweise im Bereich von 430°C bis 700°C und bevorzugt von 450°C bis 650°C. Ein Ausfluss aus der Reaktionszone, umfassend Kohlenwasserstoffdämpfe und Krackkatalysator, der eine Deaktivierungsmenge an kohlenstoffhaltigem Material oder Koks enthält, wird dann einer Trennzone zugeführt. In der Trennzone werden Kohlenwasserstoffdämpfe von verbrauchtem Krackkatalysator entfernt und werden einer Fraktioniereinrichtung für die Trennung dieser Materialien auf Basis des Siedepunkts zugeführt. Diese flüchtigen Kohlenwasserstoffprodukte treten in die Fraktionierungsvorrichtung typischerweise bei einer Temperatur im Bereich von 430°C bis 650°C ein und liefern die gesamte für die Fraktionierung notwendige Wärme.

**[0088]** Während des katalytischen Krackens von Kohlenwasserstoffen lagert sich unvermeidbarerweise nichtflüssiges kohlenstoffhaltiges Material oder Koks auf dem Katalysator ab. In dem Maße, wie sich kohlenstoffhaltiges Material auf dem Krackkatalysator aufbaut, verringert sich die Aktivität des Katalysators zum Kracken und die Selektivität des Katalysators zur Erzeugung von Benzinzischkomponenten. Durch Entfernung des Großteils des Koks von dem Katalysator kann dieser jedoch einen Hauptteil seiner ursprünglichen katalytischen Aktivität rückgewinnen. Dies wird durchgeführt durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen von dem Katalysator unter Verwendung einer gasförmigen Quelle von Disauerstoff (molekularer Sauerstoff) in einer Regenerationszone oder einem Regenerator. Typischerweise wird das Regenerationsgas aus Luft gewonnen.

**[0089]** Es ist eine Vielzahl an Verfahrensbedingungen bekannt, die bei der praktischen Durchführung des katalytischen Fließbett-Krackverfahrens brauchbar sind. Wenn ein Gasöl-Ausgangsmaterial verwendet wird, kann ein Durchsatzverhältnis oder Volumenverhältnis von gesamter Zufuhr zu frischer Zufuhr von 1,0 bis 3,0 variieren. Ein Umwandlungsniveau kann von 40% bis 100% variieren, wobei eine Umwandlung als die prozentuale Verringerung der Kohlenwasserstoffe, die oberhalb 221°C bei Atmosphärendruck sieden, durch Bildung von leichteren Materialien oder Koks definiert ist. Das Gewichtsverhältnis von fluidisiertem Katalysator zu Öl in dem Reaktor kann innerhalb des Bereichs von 2 bis 20 variieren, so dass die fluidisierte Dispersion eine Dichte im Bereich von 15 bis 320 kg/m<sup>3</sup> aufweisen wird. Eine Fluidisierungsgeschwindigkeit kann im Bereich von 3,0 bis 30 m/s liegen.

**[0090]** Ein geeignetes Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial, das in einem katalytischen Fließbett-Krackverfahren verwendet wird, kann von 0,2 bis 6,0 Gew.-% an Schwefel in der Form von organischen Schwefelverbindungen enthalten. Geeignete Ausgangsmaterialien umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, schwefelhaltige Erdölfraktionen wie leichte Gasöle, schwere Gasöle, breit verschnittene Gasöle, Vakuumgasöle, Naphthas, dekantierte Öle, Rückstandsfraktionen und Rückführöle, die von irgendeinem dieser gewonnen werden, ebenso wie schwefelhaltige Kohlenwasserstofffraktionen, die von synthetischen Ölen, einer Kohleverflüssigung und der Verarbeitung von Ölschiefer und Teersänden stammen. Irgendeines dieser Ausgangsmaterialien kann entweder allein oder in einer beliebigen gewünschten Kombination verwendet werden.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0091]** Um die vorliegende Erfindung besser darzustellen, wird ein weiterer bevorzugter Aspekt der Erfindung

schematisch in der Zeichnung dargestellt. Typischerweise wird ein Gasöl, das Kohlenwasserstoffverbindungen, schwefelhaltige organische Verbindungen und stickstoffhaltige organische Verbindungen als Verunreinigungen enthält, in einem katalytischen Fließbett-Krackverfahren katalytisch gekrakkt, um Produkte mit höherem Wert zu erhalten, wie leichte Naphthas, die auch Olefine (Alkene) enthalten.

**[0092]** Es wird nun Bezug genommen auf das schematische Flussdiagramm, bei dem leichtes Naphtha aus einer Raffinationsquelle **12** durch eine Leitung **14** und in eine Vorbehandlungseinheit **20** geführt wird. Das leichte Naphtha-Ausgangsmaterial umfasst organische Verbindungen, die Kohlenwasserstoffverbindungen wie Paraffine, Olefine, Naphthene, aromatische Verbindungen und die Verunreinigungen (schwefelhaltige organische Verbindungen und stickstoffhaltige organische Verbindungen) einschließen. Vorteilhafterweise enthält das leichte Naphtha-Ausgangsmaterial auch eine Menge an Alkenen im Bereich von 10% bis 30% basierend auf dem Gesamtgewicht des Ausgangsmaterials. Allgemein kann die Menge an Alkenen in geeigneten Naphtha-Ausgangsmaterialien so gering wie 5% oder so hoch wie 50% sein.

**[0093]** Das leichte Naphtha-Ausgangsmaterial enthält jedoch gewichtsbezogen auch bis zu 2500 ppm an Schwefel, vorzugsweise von 200 ppm bis 1000 ppm Schwefel in der Form von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, die Thiophen, Thiophenderivate, Benzothiophen, Benzothiophenderivate, Mercaptane, Sulfide und Disulfide einschließen. Ein typisches Ausgangsmaterial enthält auch basische stickstoffhaltige organische Verbindungen als Verunreinigungen. Vorteilhafterweise liegt die Menge an basischem Stickstoff in einem geeigneten Ausgangsmaterial in einem Bereich unterhalb von 30 ppm bis ungefähr null.

**[0094]** Zumindest ein Teil der basischen stickstoffhaltigen Verbindungen wird aus dem leichten Naphtha-Ausgangsmaterial durch Kontakt mit einer sauren Flüssigkeit in einer Vorbehandlungseinheit **20** entfernt, beispielsweise unter Verwendung einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure, vorteilhafterweise unter milden Kontaktbedingungen, die keinerlei signifikante chemische Modifikation der Kohlenwasserstoffkomponenten des Ausgangsmaterials bewirken.

**[0095]** Das säurebehandelte leichte Naphtha-Ausgangsmaterial aus der Einheit **20** wird durch die Leitung **22** in ein Gefäß **30** geleitet, das ein Bett aus festem Adsorptionsmittel enthält. Das Ausgangsmaterial durchläuft das Bett unter Bedingungen, die geeignet sind für eine Adsorption innerhalb des Bettes, um eine selektive Adsorption und/oder Komplexierung von zumindest einem Teil der enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen mit dem Adsorptionsmittel zu bewirken und dadurch einen Ausfluss zu erhalten, der weniger an stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als das Ausgangsmaterial enthält.

**[0096]** Der Ausfluss mit geringem Stickstoffanteil aus dem Gefäß **30** wird durch die Leitung **32** und in einen ersten Alkylierungsreaktor **40** geleitet, der einen sauren Katalysator enthält. Der Ausfluss mit niedrigem Stickstoffgehalt wird durch den Reaktor **40** geleitet, wo er in Kontakt mit dem sauren Katalysator unter Reaktionsbedingungen kommt, die wirksam sind, um durch Alkylierung der Olefine die Thiophenverunreinigungen zu höher siedenden Thiophenmaterialien umzuwandeln. Im Allgemeinen sind die wirksamen Bedingungen für eine Reaktion von dem verwendeten Katalysator abhängig. Für Ausführungsformen, bei denen im Anfangsalkylierungsreaktor ein saurer Katalysator verwendet wird, der ein festes Phosphorsäurematerial umfasst, wird das Inkontaktbringen bei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 250°C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 235°C und weiter bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 110°C bis 220°C durchgeführt.

**[0097]** Der Ausfluss aus dem Alkylierungsreaktor **40** wird durch die Leitung **42** und den Wärmetauscher **60** übertragen, wobei die Temperatur des Ausflusstroms um eine vorbestimmte Menge von mindestens 10°C verringert wird. Der Temperaturunterschied zwischen der Anfangsalkylierungsstufe und der nachfolgenden Stufe liegt vorzugsweise in einem Bereich von -10°C bis -115°C, weiter bevorzugt in einem Bereich von -15°C bis -75°C.

**[0098]** In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erhöhten Temperaturen, die in der Anfangskontaktstufe verwendet werden, in einem Bereich von 110°C bis 220°C, wobei die Temperaturen, die in der nachfolgenden Kontaktstufe verwendet werden, bei mindestens 30°C unterhalb eines Mittelwerts der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe liegen.

**[0099]** Der Ausflusstrom bei der verringerten Temperatur wird von dem Wärmetauscher **60** durch die Leitung **64** in den stromabwärts liegenden Alkylierungsreaktor **70**, der einen sauren Katalysator enthält, geleitet. Der Ausflusstrom wird durch den Reaktor **70** geleitet, wo er in Kontakt mit dem sauren Katalysator unter Reaktionsbedingungen kommt, welche wirksam sind, um hauptsächlich die Mercantan- und Sulfidverunreinigungen

durch Alkylierung mittels der Olefine zu höher siedenden Materialien umzuwandeln. Im Allgemeinen hängen die wirksamen Bedingungen einer Reaktion von dem verwendeten Katalysator ab. Für Ausführungsformen, bei denen in dem Anfangsalkylierungsreaktor ein saurer Katalysator verwendet wird, der ein festes Phosphorsäurematerial umfasst, wird das Inkontaktbringen bei Temperaturen durchgeführt, die vorzugsweise im Bereich von 75°C bis 200°C, weiter bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 90°C bis 150°C, am meisten bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 130°C für beste Ergebnisse liegen.

**[0100]** Um die gewünschte sequenzielle Verwendung von Katalysatormaterialien im Alkylierungsreaktor **40**, im Alkylierungsreaktor **70** und danach als Adsorptionsmittel im Gefäß **30** durchzuführen, ist die Verwendung eines Schwenkkessels (nicht aufgezeigt) angedacht. Die Niveaus an basischem Stickstoff im Ausfluss aus dem Kessel **30** werden überwacht. Wenn die Niveaus an basischem Stickstoff im Ausfluss aus dem Kessel **30** auf die Niveaus an basischem Stickstoff der Zufuhr in den Kessel **30** ansteigen, wird der Schwenkkessel, der frischen Katalysator enthält, in der Funktion platziert, die als der Anfangsalkylierungsreaktor **40** dargestellt wird. Der Reaktor, der als der Anfangsalkylierungsreaktor dargestellt wurde, wird zu der Funktion transferiert, die als der Alkylierungsreaktor **70** dargestellt wird. Der Reaktor, der als der Alkylierungsreaktor **70** dargestellt wurde, wird zu der Funktion transferiert, die als Gefäß **30** dargestellt wird, welches aus der Funktion entnommen, mit frischem Katalysator wieder befüllt und als der nachfolgende Schwenkkessel verwendet wird.

**[0101]** Der alkylierte Strom wird von dem Alkylierungsreaktor **70** durch die Leitung **72** in die Destillationssäule **80** geleitet, wo die höher siedenden schwefelhaltigen Produkte der Alkylierungsreaktionen von einer niedrig siedenden Fraktion getrennt werden, die dadurch einen verringerten Schwefelgehalt aufzeigt. Die niedrig siedende Fraktion, die einen verringerten Schwefelgehalt relativ zu dem Schwefelgehalt der ersten Ausgangsmaterialfraktion aufzeigt und einen Destillationsendpunkt von 177°C aufweist, wird durch die Leitung **86** aus der Destillationssäule **80** abgezogen. Diese niedrig siedende Fraktion aus der Leitung **86** kann als ein Benzinmischmaterial mit niedrigem Schwefelgehalt verwendet werden. Typischerweise beträgt der Schwefelgehalt dieser niedrig siedenden Fraktion weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm und weiter bevorzugt weniger als 15 ppm.

**[0102]** Aus der Destillationssäule **80** wird durch die Leitung **82** eine hoch siedende Fraktion abgezogen, die einen Anfangssiedepunkt von 177°C aufweist und das im Alkylierungsreaktor **70**, erzeugte hoch siedende alkylierte schwefelhaltige Material enthält. Falls gewünscht, kann dieses hoch siedende Material für eine nachfolgende Verwendung oder Entsorgung abgezogen werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird dieses hoch siedende Material durch die Leitung **82** zu einer Hydrotreatingeinheit **90** geleitet, um zumindest einen Teil dessen Schwefelgehalts zu entfernen.

**[0103]** Aus einer Lagerungs- oder Raffinationsquelle **92** wird durch die Leitung **94** eine gasförmige Mischung, welche Diwasserstoff (molekularer Wasserstoff) enthält, einem katalytischen Reaktor der Hydrotreatingeinheit **90** zugeführt. Typischerweise enthält der katalytische Hydrotreatingreaktor ein oder mehrere Festbetten desselben oder verschiedener Katalysatoren, welche eine unterstützende Wirkung für eine Hydrierung aufweisen, um das hoch siedende Material zu entschwefeln. Der Reaktor kann in einem Aufwärts-, Abwärts- oder Gegenstrom der Flüssigkeit und Gase durch das Bett betrieben werden.

**[0104]** Das Ausmaß der Hydrierung ist abhängig von verschiedenen Faktoren, welche eine Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen und auch die genaue Natur der schwefelhaltigen organischen Verunreinigungen in dem hoch siedenden Material einschließen. Die Reaktionsbedingungen werden vorzugsweise derart gewählt, dass zumindest 50% des Schwefelgehalts der schwefelhaltigen organischen Verunreinigungen zu Schwefelwasserstoff umgewandelt werden, und vorzugsweise derart, dass die Umwandlung zu Schwefelwasserstoff mindestens 75% beträgt.

**[0105]** Typischerweise wird in dem katalytischen Reaktor ein Festbett von geeigneten Katalysatoren unter Bedingungen verwendet, die derart sind, dass relativ lange Zeiträume verstreichen, bevor eine Regeneration notwendig wird, beispielsweise eine mittlere Reaktionszonentemperatur von 50°C bis 450°C, vorzugsweise von 75°C bis 255°C und am meisten bevorzugt von 200°C bis 200°C für beste Ergebnisse, und ein Druck innerhalb des Bereichs von 6 bis 160 Atmosphären. Ein oder mehrere Betten aus Katalysator und eine nachfolgende Trennung und Destillation arbeiten zusammen als ein integriertes Hydrotreating- und Fraktionierungssystem. Dieses System trennt nicht umgesetzten Diwasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere nicht kondensierbare Produkte einer Hydrierung von dem Ausflussstrom.

**[0106]** Nach der Entfernung von Schwefelwasserstoff wird das Produkt von der Hydrotreatingeinheit **90** durch die Leitung **96** zu einer Lagerung oder einer Raffinationsmischeinheit (nicht aufgezeigt) transferiert. Typischer-

weise beträgt der Schwefelgehalt dieses Produkts weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 30 ppm und weiter bevorzugt weniger als 15 ppm. Falls gewünscht, wird die resultierende Flüssigkeitsmischung aus kondensierbaren Verbindungen in eine niedrig siedende Fraktion, die eine geringere Menge an verbleibendem Schwefel enthält, und eine hoch siedende Fraktion, die eine Hauptmenge an verbleibendem Schwefel enthält, fraktionierte.

#### BEISPIELE DER ERFINDUNG

**[0107]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung bestimmter spezifischer Ausführungsformen der hierin offenbarten Erfindung.

##### Allgemeines

**[0108]** Die Einheit im Pilotmaßstab umfasste zwei identische Festbettreaktoren, die in einem seriellen Strom-abwärtsmodus mit einer Zwischenreaktorkühlung des Prozessstroms betrieben wurden. Jeder Reaktor wurde mit 300 ml an Katalysator befüllt. Der Prozessstrom strömte durch ein Gewichtszulaufrohr (feed weight tube), eine Präzisionsdosierpumpe (Zenith), eine Hochdruckzuführpumpe (Whitey) und eine externe Vorheizung in den ersten Reaktor der Zweireaktoreinheit. Jeder Reaktor war in einem Ofen angeordnet, der mit sechs Heizzonen ausgestattet war. Es wurden Temperaturen entlang der Mittellinie eines jeden Katalysatorbetts mittels Thermoelementen an verschiedenen Positionen gemessen, und die Heizzonen wurden entsprechend eingestellt. Zwischen den beiden Reaktoren wurde ein Zwischenreaktorprobenahmesystem platziert, welches eine Beprobung des flüssigen Prozessstroms bei Betriebsbedingungen ermöglichte.

**[0109]** Während des Betriebs wurde der Prozessstrom über ein Gewichtszulaufrohr, eine Präzisionsdosierpumpe (Zenith), eine Hochdruckzuführpumpe (Whitey) und eine externe Vorheizung in den ersten Reaktor der Zweireaktoreinheit geladen. Der gesamte Ausfluss aus dem ersten Reaktor wurde in den zweiten Reaktor übertragen. Das flüssige Produkt aus dem zweiten Reaktor floss in eine Hochdrucktrennvorrichtung, wo Stickstoff verwendet wurde, um den Auslassdruck des zweiten Reaktors auf dem gewünschten Betriebsdruck zu halten. Das Flüssigkeitsniveau in der Trennvorrichtung wurde mittels eines Annin-Steuerventils beibehalten.

**[0110]** In diesen Beispielen der Erfindung wurde das Naphtha-Ausgangsmaterial, das über den Bereich von ungefähr 61°C bis ungefähr 226°C siedete, erhalten durch fraktionierte Destillation des Produkts aus dem katalytischen Fließbett-Kracken eines Gasöl-Ausgangsmaterials, das schwefelhaltige Verunreinigungen enthielt. Eine Analyse des Naphtha-Ausgangsmaterials unter Verwendung einer Mehrfachsäulengaschromatografie-technik zeigte auf, dass es bezogen auf das Gewicht 42,5% an Olefinen (7,75% cyclische Olefine), 15,6% an Aromaten und 32,3% an Paraffinen (9,41% cyclische Paraffine) enthielt. Dieses Naphtha-Ausgangsmaterial wurde mit Isopropylalkohol vermischt, um ein Ausgangsmaterial mit einem Alkanolniveau von 240 ppm bereitzustellen.

**[0111]** Soweit nicht anderweitig angegeben, war der für diese Beispiele verwendete Katalysator ein fester Phosphorsäurekatalysator (C84-5-01, geliefert von Sud Chemie, Inc., Louisville, Kentucky, USA), der auf eine Tyler-Siebmaschengröße von –12 +20 (USA Standardtestsieb von W. S. Tyler) zerkleinert wurde.

**[0112]** Soweit nicht anderweitig angegeben, sind Prozentangaben und Angaben durch Teile pro Million Teile (ppm) auf Basis eines geeigneten Gewichts angegeben.

##### Beispiel 1

**[0113]** In diesem Beispiel der Erfindung wurden die beiden Reaktoren mit festem Phosphorsäurekatalysator beladen, der Teilchengrößen in Tyler-Siebmaschen von –12 +20 aufweist, und wurden bei einer stundenbezogenen, auf eine Flüssigkeit bezogenen Raumgeschwindigkeit von 1,5 h<sup>-1</sup> betrieben. Reaktor eins wurde auf einer Temperatur von 172°C und Reaktor zwei auf einer Temperatur von 122°C gehalten, d. h. einem Temperaturunterschied zwischen den in Serie geschalteten Reaktoren von –50°C. Die Analyse des Prozessstroms ist in Tabelle 1 aufgezeigt. Die Gesamtverringerung an 2-Methyl- und 3-Methylthiophenen betrug von 254 ppm auf 3 ppm, eine Verringerung um 98,8%. Die Gesamtheit an C2-Thiophenen wurde von 125 ppm auf 29 ppm verringert, eine Verringerung um 76,8%. Die Verringerung der Gesamtheit aller Schwefelverbindungen, die bei Temperaturen unterhalb von 110°C sieden, betrug von 184 ppm auf 5,7 ppm, eine Verringerung um 96,9%.

## Vergleichsbeispiel

**[0114]** In diesem Beispiel wurden wie in Beispiel 1 die beiden Reaktoren mit festem Phosphorsäurekatalysator mit Teilchengrößen in Tyler-Siebmaschen von –12 +20 beladen und wurden bei einer stundenbezogenen, auf eine Flüssigkeit bezogenen Raumgeschwindigkeit von  $1,5 \text{ h}^{-1}$  betrieben. Es wurde jedoch Reaktor eins auf einer Temperatur von  $121^\circ\text{C}$  und Reaktor zwei auf einer Temperatur von  $172^\circ\text{C}$  gehalten, d. h. einem Temperaturunterschied zwischen den in Serie geschalteten Reaktoren von  $+51^\circ\text{C}$ . Die Analyse des Prozessstroms ist in Tabelle 2 aufgezeigt. Die Verringerung der Gesamtheit aus 2-Methyl- und 3-Methylthiophenen betrug von 254 ppm auf 5,42 ppm, eine Verringerung um 97,8%. Die Gesamtheit an C2-Thiophenen wurde von 125 ppm auf 43,16 ppm verringert, eine Verringerung um 65,5%. Die Verringerung der Gesamtheit aller Schwefelverbindungen, die bei Temperaturen unterhalb von  $110^\circ\text{C}$  sieden, betrug von 184 ppm auf 20,52 ppm, eine Verringerung um lediglich 88,8%.

**[0115]** In dem Vergleichsbeispiel war das Niveau aller Schwefelverbindungen, die bei Temperaturen unterhalb von  $110^\circ\text{C}$  sieden, bedeutende 3,58 Mal größer als in Beispiel 1 der Erfindung.

## Beispiel 2

**[0116]** Eine weitere Einheit im Pilotmaßstab, die einen Festbettreaktor umfasste, wurde zur Demonstration des Adsorptionsaspekts der Erfindung verwendet, insbesondere der Fähigkeit eines festen Phosphorsäurekatalysators (C84-5-01, geliefert von Sud Chemie, Inc.) zur Adsorption von basischen Stickstoffverbindungen aus einem Naphtha-Ausgangsmaterial. Dieser röhrenförmige Edelstahlreaktor besaß einen Innendurchmesser von 1,58 cm und ein intern geheiztes Gesamtvolumen von  $80 \text{ cm}^3$ . Die Mittellinie des röhrenförmigen Reaktors wurde vertikal angeordnet. Der Reaktor wurde mit 20 ml an Katalysator befüllt, welcher zwischen zwei Betten an inerter Aluminiumoxidpackung angeordnet wurde.

**[0117]** Die Zufuhr wurde hergestellt aus einer Mischung von 90% an Naphtha aus einem katalytischen Krackverfahren und 10% an Naphtha aus einem thermischen Krackverfahren. Die Mischung, die 86 ppm an basischem Stickstoff enthielt, wurde mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure (10%) auf weniger als 5 ppm an basischem Stickstoff und 8 ppm an Gesamtstickstoff gewaschen. Die gewaschene Mischung wurde mit Triethylamin vermischt, um eine Zufuhr mit einem Niveau an basischem Stickstoff von 15 ppm und Gesamtstickstoff von 23 ppm bereitzustellen. Die Zufuhr wurde darüber hinaus mit Isopropylalkohol vermischt, um eine Ausgangsmaterial mit einem Alkanolniveau von 240 ppm bereitzustellen. Der Reaktor wurde in einem Stromabwärtsmodus bei einer stundenbezogenen, auf eine Flüssigkeit bezogenen Raumgeschwindigkeit von  $1,5 \text{ h}^{-1}$ , einer Temperatur von  $177^\circ\text{C}$  und einem Druck von 34 atm betrieben. Die Analyse des Ausflusses aus dem Reaktor zeigte einen Gesamtstickstoffgehalt von 8 ppm und keine erfassbare Menge an basischem Stickstoff. Der feste Phosphorsäurekatalysator adsorbierte alle basischen Stickstoffverunreinigungen in der Zufuhr.

**[0118]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird "vorherrschend" als mehr als ungefähr 50% definiert. "Im Wesentlichen" wird definiert als ein Auftreten mit ausreichender Häufigkeit oder einem Vorhandensein in derartigen Anteilen, dass makroskopische Eigenschaften einer assoziierten Verbindung oder eines assoziierten Systems messbar beeinflusst werden. Wo die Häufigkeit oder der Anteil für einen derartigen Einfluss nicht deutlich ist, wird im Wesentlichen als 20% oder mehr angesehen. Der Begriff "ein Ausgangsmaterial im Wesentlichen bestehend aus" wird definiert als zumindest 95 Vol.-% des Ausgangsmaterials. Der Begriff "im Wesentlichen frei von" wird als absolut definiert, mit der Ausnahme, dass geringe Variationen zulässig sind, die nicht mehr als einen vernachlässigbaren Effekt auf makroskopische Qualitäten und das Endergebnisse besitzen, typischerweise bis zu 1%.

Tabelle 1

Analyse des Prozessstroms für serielle Reaktoren bei einem Temperaturunterschied von  $-50^{\circ}\text{C}$ 

Schwefelverbindung	Zufuhr Reaktor Eins ppm	Zufuhr Reaktor Zwei ppm	Produkt ppm
Zufuhr	53,0	16	15
Methylmercantan	0,97	0	0
Ethylmercantan	29,4	0,30	0,28
n-Propylmercantan	0	0,37	0,20
Isopropylmercantan	7,39	1,24	0,89
n-Butylmercantan	0	1,67	1,52
2-Methyl-1-propanthiol	1,48	0,12	0
2-Methyl-2-propanthiol	1,23	0,18	0,12
Amylmercantan	0	0,41	0,13
Methylsulfid	0,85	0,43	0,41
Kohlenstoffdisulfid	0,23	0,38	0,18
Ethylmethylsulfid	2,3	1,08	0,9
Tetrahydrathiophen	28,3	12,9	9,12
Thiophen	117,6	1,7	1
C1-T	253,58	5,8	3,1
C2-T	124,97	38,17	28,83
S < $110^{\circ}\text{C}$	184,06	7,58	5,73

C1-T ist eine Gesamtheit aus 2-Methylthiophenen und 3-Methylthiophenen.

C2-T ist eine Gesamtheit aus C2 Thiophenen.

S <  $110^{\circ}\text{C}$  ist eine Gesamtheit aller Schwefelverbindungen, die bei Temperaturen von weniger als  $110^{\circ}\text{C}$  sieden.

Tabelle 2

Analyse des Prozessstroms für serielle Reaktoren bei einem Temperaturunterschied von +51°C

Schwefelverbindung	Zufuhr Reaktor Eins ppm	Zufuhr Reaktor Zwei ppm	Produkt ppm
Zufuhr	53,0	9	24
Methylmercaptan	0,97	0	0
Ethylmercaptan	29,4	0,21	1,25
n-Propylmercaptan	0	0,26	1,19
Isopropylmercaptan	7,39	0,46	2,20
n-Butylmercaptan	0	2,03	4,11
2-Methyl-1-propanthiol	1,48	0,11	0,20
2-Methyl-2-propanthiol	1,23	0,18	0,41
Amylmercaptan	0	0,14	0,27
Methylsulfid	0,85	0,51	0,62
Kohlenstoffdisulfid	0,23	0,24	0,33
Ethylmethylsulfid	2,3	1,22	1,48
Tetrahydrathiophen	28,3	21,2	10,39
Thiophen	117,6	12,8	2,38
C1-T	253,58	28,23	5,42
C2-T	124,97	60,31	43,16
S < 110°C	184,06	16,21	20,52

C1-T ist eine Gesamtheit aus 2-Methylthiophenen und 3-Methylthiophenen.

C2-T ist eine Gesamtheit aus C2 Thiophenen.

S &lt; 110°C ist eine Gesamtheit aller Schwefelverbindungen, die bei Temperaturen von weniger als 110°C sieden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Produkten, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind und organische Schwefelverbindungen enthalten, die durch Alkylieren mittels Olefinen umgewandelt wurden, wobei das Verfahren folgendes umfasst:

Bereitstellen eines Ausgangsmaterials, das eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen, die Olefine umfassen, und schwefelhaltigen organischen Verbindungen und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen umfasst, wobei das Ausgangsmaterial im Wesentlichen aus einem Material besteht, das zwischen 60°C und 345°C siedet und einen Schwefelgehalt von bis zu 4000 oder 5000 ppm und einen Stickstoffgehalt von bis zu 2000 ppm aufweist;

Durchleiten des Ausgangsmaterials durch ein Bett aus festem Adsorptionsmittel unter Bedingungen, die für eine Adsorption innerhalb des Bettens geeignet sind, um eine selektive Adsorption und/oder Komplexierung von zumindest einem Teil der enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen mit dem Adsorptionsmittel zu bewirken und dadurch einen Ausfluss aus dem Bett zu erhalten, der weniger stickstoffhaltige organische Verbindungen als das Ausgangsmaterial enthält;

Ausbilden eines Anfangsproduktstroms in einer ersten Kontaktstufe bei erhöhten Temperaturen von 50°C bis 260°C durch Kontaktieren des Ausflusses mit einem saueren Katalysator; und

Ausbilden eines nachfolgenden Produktstroms in einer nachfolgenden Kontaktstufe bei Temperaturen von mindestens 10°C unterhalb eines Mittelwerts der erhöhten Temperaturen in der ersten Kontaktstufe durch Kontaktieren von zumindest einem Teil des Anfangsproduktstroms mit einem saueren Katalysator.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Erdölausgangsmaterial ein Naphtha aus einem katalytischen Krackverfahren und/oder einem thermischen Krackverfahren umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt ist, aus einem saueren Katalysator durch Verwendung in zumindest einer der Kontaktstufen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Olefingehalt des Ausgangsmaterials auf molarer Basis mindestens gleich dem der schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein fester Phosphorsäurekatalysator als der saure Katalysator in mindestens einer der Kontaktstufen verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die in der Anfangskontaktstufe verwendeten erhöhten Temperaturen in einem Bereich von 100°C bis 235°C liegen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der saure Katalysator der nachfolgenden Kontaktstufe ein Material umfasst, das hergestellt wird aus einem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe, und das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt wird, aus dem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe und/oder der nachfolgenden Kontaktstufe.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der saure Katalysator einen festen Phosphorsäurekatalysator umfasst und wobei das Ausgangsmaterial ein Hydratisierungsmittel in einer Menge umfasst, die eine Fähigkeit zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Katalysators aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Hydratisierungsmittel mindestens ein Mitglied aus der aus Alkanolen mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Temperaturen in der nachfolgenden Kontaktstufe mindestens 15°C niedriger sind als ein Mittelwert der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe.

11. Verfahren nach Anspruch 1, welches ferner den folgenden Schritt umfasst: Fraktionieren des nachfolgenden Produktstroms durch Destillation, um zumindest eine niedrig siedende Fraktion, die aus einer schwefelarmen Fraktion mit einem Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm besteht, und eine hoch siedende Fraktion, die aus einer schwefelreichen Fraktion besteht, die den Rest des Schwefels enthält, bereitzustellen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt wird aus einem sauren Katalysator durch Verwendung in zumindest einer der Kontaktstufen.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Olefingehalt des Ausgangsmaterials auf molarer Basis mindestens gleich dem der schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist und wobei der saure Katalysator der nachfolgenden Kontaktstufe ein Material umfasst, das hergestellt wird, aus einem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe, und das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt wird aus dem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe und/oder der nachfolgenden Kontaktstufe.

14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die in der Anfangskontaktstufe verwendeten erhöhten Temperaturen in einem Bereich von 100°C bis 235°C liegen.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der saure Katalysator in zumindest einer der Kontaktstufen ein fester Phosphorsäurekatalysator ist und wobei das Ausgangsmaterial ein Hydratisierungsmittel in einer Menge umfasst, die eine Fähigkeit zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Katalysators aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die in der Anfangskontaktstufe verwendeten erhöhten Temperaturen in einem Bereich von 110 bis 220°C liegen und wobei die in der nachfolgenden Kontaktstufe verwendeten Temperaturen mindestens 30°C niedriger sind als ein Mittelwert der erhöhten Temperaturen in der Anfangskontaktstufe.

17. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die eine niedrig siedende Fraktion einen Destillationsendpunkt aufweist und die hoch siedende Fraktion einen Anfangssiedepunkt aufweist, derart, dass der Destillationsendpunkt und der Anfangssiedepunkt in dem Bereich von 80°C und 220°C liegen.

18. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die hoch siedende Fraktion einen Destillationsendpunkt aufweist, der geringer als 249°C ist.

19. Verfahren nach Anspruch 11, wobei:

ein Fraktionieren zumindest eine niedrig siedende Fraktion, die aus einer schwefelarmen, an monoaromatischen Verbindungen reichen Fraktion mit einem Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm besteht, und eine hoch siedende Fraktion, die aus einer schwefelreichen, an monoaromatischen Verbindungen armen Fraktion, die den Rest des Schwefels enthält, besteht, zur Verfügung stellt, und zusätzlich umfasst ist

Behandeln der hoch siedenden Fraktion mit einer gasförmigen Quelle von Diwasserstoff bei Hydrierungsbedingungen in der Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, welcher eine Fähigkeit zur Erhöhung der Einbringung von Wasserstoff in eine oder mehrere der schwefelhaltigen organischen Verbindungen aufweist, und unter Bedingungen, die für eine Hydrierung von einer oder mehreren der schwefelhaltigen organischen Verbindungen geeignet ist; und

Rückgewinnen einer hoch siedenden Flüssigkeit mit einem Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der Hydrierungskatalysator mindestens ein aktives Metall umfasst, das aus der aus d-Übergangselementen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei jedes auf einen inerten Träger in einer Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent des gesamten Katalysators eingebracht ist.

21. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der Hydrierungskatalysator ein oder mehrere Metalle umfasst, die aus der aus Cobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der Olefingehalt des Ausgangsmaterials auf molarer Basis mindestens gleich dem der schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist und wobei das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt ist aus einem sauren Katalysator durch Verwendung in zumindest einer der Kontaktstufen.

23. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der saure Katalysator der nachfolgenden Kontaktstufe ein Material umfasst, das hergestellt wird aus einem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe, und das feste Adsorptionsmittel ein Material umfasst, das hergestellt wird aus dem sauren Katalysator durch Verwendung in der ersten Kontaktstufe und der nachfolgenden Kontaktstufe.

24. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Behandlung der hoch siedenden Fraktion mit einer gasförmigen Quelle von Diwasserstoff mindest ein Bett eines Hydrierungskatalysators umfasst, umfassend Nickel und eines oder mehrere Metalle, die aus der aus Molybdän und Wolfram bestehende Gruppe ausgewählt sind, welche jeweils auf einen inerten Träger in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent des Gesamtkatalysators eingebracht sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

