

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
31. August 2017 (31.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/144460 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 27/04 (2006.01) **B01J 27/186** (2006.01)

95444 Bayreuth (DE). **JESS, Andreas**; Annemoneweg
25c, 95444 Bayreuth (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/053927

(74) **Anwalt: DR. GASSNER & PARTNER MBB**; Marie-
Curie-Str. 1, 91052 Erlangen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2017 (21.02.2017)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 203 120.1
26. Februar 2016 (26.02.2016) DE

(71) **Anmelder: FRIEDRICH-ALEXANDER-
UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG** [DE/DE];
Schlossplatz 4, 91054 Erlangen (DE).

(72) **Erfinder: ALBERT, Jakob**; Schloßweg 29, 91080
Marloffstein (DE). **WASSERSCHIED, Peter**;
Humboldtstr. 15, 91054 Erlangen (DE). **BERTLEFF,
Benjamin**; Am Dummetzweiher 32, 91056 Erlangen (DE).
CLAUSSNITZER, Johannes; Nürnberger Str. 35, 95448
Bayreuth (DE). **KORTH, Wolfgang**; Karl-Marx-Str. 3,

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF LIQUID FUELS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR OXIDATIVEN ENTSCHEFELUNG FLÜSSIGER BRENNSTOFFE

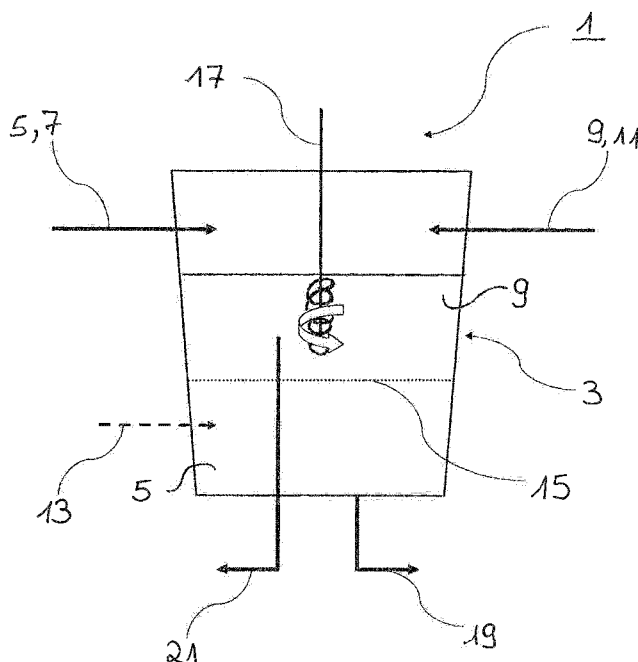


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to processes for oxidative desulfurization of liquid fuels, wherein a reaction system comprising a fluid containing a homogeneous polyoxometallate catalyst is provided as a first phase (5) and a liquid fuel containing organic sulfur compounds is provided as a second phase (9), wherein the first phase (5) and the second phase (9) are commixed to form a phase interface (15), wherein the organic sulfur compounds contained in the second phase (9) are catalytically converted into oxidation products at the phase interface (15) and wherein the oxidation products are transferred from the phase interface (15) into the first phase (5), thereby depleting the second phase (9) of sulphur. The invention further relates to a desulfurization apparatus (1) for liquid fuels which is set up and configured for performance of the process.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Verfahren zur oxidativen Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen, wobei ein Reaktionssystem mit einem einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltenden Fluid als eine erste Phase (5) und einem organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff als eine zweite Phase (9)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

bereitgestellt wird, wobei die erste Phase (5) und die zweite Phase (9) unter Ausbildung einer Phasengrenzfläche (15) durchmischt werden, wobei die in der zweiten Phase (9) enthaltenen organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche (15) katalytisch zu Oxidationsprodukten umgesetzt werden, und wobei die Oxidationsprodukte von der Phasengrenzfläche (15) in die erste Phase (5) überführt werden, wodurch die zweite Phase (9) an Schwefel verarmt. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Entschwefelungsvorrichtung (1) für flüssige Brennstoffe, die zur Durchführung des Verfahrens eingerichtet und ausgebildet ist.

Verfahren zur oxidativen Entschwefelung flüssiger Brennstoffe

Die Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen, insbesondere von Kraftstoffen
5 und Ölen erfährt seit Jahrzehnten eine hohe Aufmerksamkeit. Klassische Kraftstoffe wie Dieselmotorkraftstoffe und Benzin werden aus Erdöl gewonnen, welches bedingt durch seine Entstehung aus organischem Material unter Luftabschluss aus Kohlenwasserstoffverbindungen besteht. Jedoch sind auch Schwefelverbindungen Bestandteile des Rohöls und folglich enthalten alle aus Rohöl gewonnenen flüssigen Kraftstoffe ebenfalls gewisse Schwefelanteile.
10

Aufgrund von Umweltschutzbestimmungen müssen flüssige Kraftstoffe praktisch vollständig entschwefelt werden, bevor sie beispielsweise zum Antrieb von Fortbewegungsmitteln, wie Kraftfahrzeugen, Flugzeugen und Schiffen eingesetzt werden können. So darf beispielsweise innerhalb der Europäischen Union der derzeit zulässige Schwefelgehalt von Dieselmotorkraftstoff und Benzin einen Grenzwert von 10 ppmw (parts per million by weight) und in den USA von 15 ppmw nicht überschreiten. Kerosin und leichtes Heizöl haben mit 3000 ppmw bzw. 1000 ppmw derzeit noch deutlich höhere Grenzwerte. Allerdings sind auch hier zukünftig
15 strengere Begrenzungen zu erwarten.
20

Dies gilt auch für Schiffstreibstoffe, die zurzeit in den meisten internationalen Gewässern noch bis zu 5 Gew.-% Schwefel enthalten. Bis zum Jahre 2020 soll jedoch auch dieser Gehalt EU-weit auf 0,5 Gew.-% gesenkt werden. In der Nord- und Ostsee sind bereits seit 2015 Grenzwerte für den Schwefelgehalt von 0,1 Gew.-% vorgeschrieben.
25

Um die entsprechenden Grenzwerte einhalten zu können, ist die Entschwefelung der eingesetzten Brennstoffe bzw. Kraftstoffe notwendig. Eine bekannte Entschwefelungstechnologie ist die Hydrodesulfurization (HDS), die hydrierende Umsetzung der in einem Kraftstoff enthaltenen organischen Schwefelverbindungen an heterogenen Katalysatoren wie Cobalt-Molybdän- oder Nickel-Molybdän-Festbett-
30

Katalysatoren. Der Kraftstoff wird hierbei zusammen mit wasserstoffreichem Gas vorgewärmt und reagiert innerhalb eines Reaktors unter Drücken von 20 bar bis 170 bar am dort befindlichen festen Katalysator. Die am Katalysator ablaufende Hydrierungsreaktion führt letztendlich zu H_2S und dem hydrierten Kohlenwasserstoffrest R-H.

Die hydrierende Entschwefelung ist insbesondere für die Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff und Benzin, aber auch für die Entschwefelung von Vakuumgasöl geeignet. Allerdings stößt das HDS-Verfahren bei der Tiefentschwefelung auf den durch die verschärften Grenzwerte festgelegten Wert von 10 ppmw an seine Grenzen und kann nur durch einen erhöhten Energie- und Ressourceneinsatz gewährleistet werden. Insbesondere ist bei den in Industrieländern geforderten hohen Entschwefelungsgraden der Aufwand bei der Entschwefelung beispielsweise im Hinblick auf die notwendigen Druck- und Temperaturbedingungen, die geforderte Reaktorgröße und die Investitions- und Betriebskosten hoch.

So wird beispielsweise für die Tiefentschwefelung von vorentschwefeltem Dieselmotorkraftstoff ein Katalysatorvolumen von bis zu 500 m^3 benötigt, um 400 m^3 Kraftstoff pro Stunde zu entschwefeln. Bei der Benzinentschwefelung liegen typische Gesamtdrücke bei 30 bar, die Temperaturen für den Prozess liegen in einem Temperaturbereich zwischen $310\text{ }^\circ\text{C}$ bis $370\text{ }^\circ\text{C}$, für Dieselmotorkraftstoff und Kerosin sind mit 40 bar bis 100 bar und Temperaturen zwischen $330\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ schärfere Bedingungen notwendig. Die Entschwefelung von Vakuumgasölen erfolgt bei 170 bar und $425\text{ }^\circ\text{C}$. Vakuumrückstandsöle hingegen können derzeit meist gar nicht entschwefelt werden. Hier sind insbesondere der Vanadiumgehalt und Nickelgehalt in diesen Rückständen zu groß, was bei einer HDS-Entschwefelung zu einer schnellen Deaktivierung der eingesetzten Katalysatoren führen würde. Vakuumrückstandsöle werden entsprechend derzeit thermisch gecrackt, die Crackfraktionen müssen dann gegebenenfalls anschließend entschwefelt werden.

30

Eine Alternative zur klassischen HDS-Entschwefelung ist die oxidative Entschwefelung von Brennstoffen und Kraftstoffen. Aus der DE 10 2009 003 659 A1 ist ein

Verfahren bekannt, bei welchem schwefelhaltiges Brennstofföl mit einer wasserlöslichen organischen Säure, wie Essigsäure oder Ameisensäure, gegebenenfalls zusätzlich mit einem auf einem Metalloxid geträgerten Übergangsmetall-Oxidationskatalysator oder einem kohlenstoffhaltigen Promotor, und Sauerstoff unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einer ersten Reaktionsmischung kontaktiert wird, um eine erste oxidierte Mischung zu schaffen. In einem Folgeschritt wird Wasser hinzugegeben, um eine zweiphasige Mischung zu schaffen, die eine wasserreiche Phase und eine an Brennstofföl reiche Phase umfasst. Abschließend wird die wasserreiche Phase von der brennstoffölreichen Phase abgetrennt, um ein gereinigtes Brennstofföl zu schaffen. Mindestens eine oxidierte Schwefelverbindung kann aus der ersten oxidierten Mischung unter Anwendung eines Fest-Flüssig-Extraktionsverfahrens, beispielsweise mittels eines Adsorptionsverfahrens, oder unter Anwendung eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahrens abgetrennt werden, um das gereinigte Brennstofföl zu erhalten. Insgesamt sind solche Verfahren apparativ aufwendig und kostenintensiv.

Aus de Angelis, A. et al., Pure Applied Chemistry, 2007, Band 79, Nr. 11, Seiten 1887 bis 1894 ist ein Verfahren zur oxidativen Entschwefelung von Diesel mittels verschiedener Heteropolysäuren (heteropolyacids, HPAs) bekannt. Bei dem Katalysator kann es sich um einen vanadiumhaltigen Polyoxometallat-Katalysator mit Keggin-Struktur handeln. Der Katalysator ist auf mit HNO_3 vorbehandeltem Aluminiumoxid als Trägermaterial aufgebracht und wird in dieser Form mit dem Diesel in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann am Ende seiner Wirksamkeit durch Hitzebehandlung bei 250 °C unter einem Luftstrom, d. h. abgesondert von dem Diesel, regeneriert werden.

Aus der US 2010/0300938 A1 ist ein Verfahren zur oxidativen Entschwefelung eines Schwefel enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischs bekannt. Dabei wird das Kohlenwasserstoffgemisch mit einem wässrigen oxidierenden Agens, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, in Gegenwart eines Katalysators für eine Zeit in Kontakt gebracht, die ausreicht, um zumindest einen Teil der Schwefelverbindungen in dem Kohlenwasserstoffgemisch zu oxidieren. Bei dem Katalysator kann es

sich um ein Polyoxometallat mit einer Keggin-Struktur handeln. Die oxidierten Schwefelverbindungen werden aus dem Kohlenwasserstoffgemisch durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels eines polaren Lösungsmittels, beispielsweise mittels Methanol, Acetonitril oder eines Gemischs aus 90 Anteilen Acetonitril und 10 Anteilen Wasser, entfernt. Durch das Acetonitril oder das Methanol können auch große Mengen aromatischer Komponenten aus dem Kohlenwasserstoffgemisch in das polare Lösungsmittel übergehen. Nach der Extraktion erfolgt eine Reinigung des Kohlenwasserstoffgemischs mittels eines Adsorptionsmittels zum Entfernen verbleibender Schwefelverbindungen. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den dadurch zu entfernenden Schwefelverbindungen um in dem polaren Lösungsmittel nur schlecht lösliche Schwefelverbindungen, wie beispielsweise Sulfone, handelt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Verfahren zur Produktion von entschwefelten Brennstoffen anzugeben. Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Patentansprüche 2 bis 14.

Als eine zweite Aufgabe liegt der Erfindung zugrunde, eine Entschwefelungsvorrichtung anzugeben, die sich zur Durchführung eines solchen verbesserten Verfahrens eignet. Diese zweite Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 15 gelöst.

Die erste Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur oxidativen Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen, wobei ein Reaktionssystem mit einem einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltenden Fluid als eine erste Phase und einem organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff als eine zweite Phase bereitgestellt wird, wobei die erste Phase und die zweite Phase unter Ausbildung einer Phasengrenzfläche durchmischt werden, wobei die in der zweiten Phase enthaltenen organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche katalytisch zu Oxidationsprodukten umgesetzt werden, und wobei die schwefelhaltigen Oxidationsprodukte

von der Phasengrenzfläche in die erste Phase überführt werden, wodurch die zweite Phase an Schwefel verarmt. Dabei ist das Fluid der ersten Phase Wasser. Ein Zusatz eines weiteren Lösungsmittels und/oder Hilfsstoffs zur ersten Phase ist zur Durchführung des Verfahrens nicht erforderlich. Der Polyoxometallat-

- 5 Katalysator wird durch Sauerstoff regeneriert, indem dem Reaktionssystem Sauerstoff in molekularer Form, d. h. gasförmig, zudosiert und der in der ersten Phase gelöste Polyoxometallat-Katalysator dadurch re-oxidiert wird.

- 10 Unter einem einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltenden Fluid wird insbesondere ein Fluid mit darin gelöstem Polyoxometallat-Katalysator verstanden. Unter einem organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff wird insbesondere ein Brennstoff verstanden, in dem die organischen Schwefelverbindungen gelöst vorliegen.

- 15 Die in der zweiten Phase enthaltenen organischen Schwefelverbindungen umfassen auch oxidierte Zwischenverbindungen der ursprünglich enthaltenen organischen Schwefelverbindungen, welche im Laufe des Verfahrens weiter oxidiert werden. Die Oxidationsprodukte werden dadurch von der Phasengrenze in die erste Phase überführt, dass sie sich in der ersten Phase lösen. Es handelt sich
20 dabei also um einen passiven Vorgang. Damit dies passiert und die zweite Phase dadurch an Schwefel verarmt, muss die davor stattfindende katalytische Umsetzung zu Oxidationsprodukten solange erfolgen, bis wasserlösliche Schwefelverbindungen entstehen. Bei dem Schwefel, an dem die zweite Phase verarmt, handelt es sich also um wasserlösliche Schwefelverbindungen. Um einen Brennstoff
25 mit einem ultra-niedrigen Schwefelgehalt, d. h. einem Schwefelgehalt von unter 10 ppmw, zu erhalten, ist es erforderlich, dass die katalytische Umsetzung zu Oxidationsprodukten so lange erfolgt, bis, zumindest im Wesentlichen, alle der in dem Brennstoff enthaltenen Schwefelverbindungen zu wasserlöslichen Schwefelverbindungen oxidiert sind. Die wasserlöslichen Schwefelverbindungen umfassen
30 insbesondere Sulfat (SO_4^{2-}).

Die Erfindung legt in einem ersten Schritt die grundsätzliche Kenntnis bezüglich verschiedener physikalischer und chemischer Trennverfahren zugrunde. Ein gängiges Trennverfahren ist die Extraktion. Die Extraktion basiert auf dem Stoffaustausch bzw. dem Stoffübergang an der Phasengrenzfläche zwischen zwei nicht
5 miteinander mischbaren Phasen, wobei in einer der beiden Phasen gelöste Komponenten mit Hilfe der zweiten Phase, dem Extraktionsmittel herausgelöst werden. Voraussetzung hierfür ist - neben der wechselseitigen Unlöslichkeit der Phasen ineinander - die Löslichkeit der zu extrahierenden Komponenten in der als Extraktionsmittel eingesetzten Phase.

10

In einem zweiten Schritt geht die Erfindung von der Überlegung aus, dass bei Anwendung eines solchen extrahierenden Trennverfahrens auf die Entschwefelung eines flüssigen Brennstoffes ein Extraktionsmittel eingesetzt werden müsste, welches nicht mit dem Brennstoff mischbar ist und gleichzeitig den Stoffübergang der
15 in dem Brennstoff enthaltenen organischen Schwefelverbindungen ermöglicht. Da Brennstoffe unpolar sind, eignet sich hierzu als Extraktionsmittel grundsätzlich ein polares und damit nicht in dem Brennstoff lösliches Fluid. Problematisch hierbei ist allerdings, dass sich die in Brennstoffen enthaltenen organischen Schwefelverbindungen, wie beispielsweise Thiophene, Thiophenderivate oder Sulfide, ebenfalls
20 nicht in einem solchen polaren Lösungsmittel lösen.

25

Unter Berücksichtigung der vorbeschriebenen Problematik erkennt die Erfindung nun in einem dritten Schritt überraschenderweise, dass eine Abtrennung der in einem flüssigen Brennstoff enthaltenen organischen Schwefelverbindungen dennoch möglich ist, wenn die im Brennstoff enthaltenen organischen Schwefelverbindungen vorab zu in der als Extraktionsmittel eingesetzten Phase löslichen Produkten umgesetzt werden. Dies wird in dem erfindungsgemäßen zweiphasigen Reaktionssystem durch den Einsatz eines homogenen Polyoxometallat-Katalysators in der ersten Phase erreicht. Der Polyoxometallat-Katalysator setzt
30 die in der zweiten Phase enthaltenen organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche zwischen der ersten Phase und der zweiten Phase katalytisch zu Oxidationsprodukten um. Im Gegensatz zu dem aus der US 2010/0300938 A1

bekannten Verfahren erfolgt hier die Oxidation so lange, bis im Wesentlichen alle in dem Brennstoff enthaltenen Schwefelverbindungen zu wasserlöslichen Schwefelverbindungen umgesetzt sind. Eine anschließende Reinigung durch eine Festphasenextraktion oder eine Extraktion mittels Methanol, Acetonitril oder sonstiger organischer Lösungsmittel ist dadurch nicht erforderlich. Ein solches organisches Lösungsmittel hätte den Nachteil, auch aromatische Bestandteile aus dem flüssigen Brennstoff der zweiten Phase zu extrahieren. Anders als bei dem aus der US 2010/0300938 A1 bekannten Verfahren erfolgt die Re-Oxidation des Katalysators nicht durch sich verbrauchendes Wasserstoffperoxid sondern durch Sauerstoff in molekularer Form, welcher je nach Bedarf zudosiert werden kann, um die ursprünglich enthaltenen aber auch als Zwischenprodukte entstehenden Schwefelverbindungen so lange zu oxidieren, bis im Wesentlichen nur noch wasserlösliche Schwefelverbindungen, wie Sulfat oder Sulfonsäuren, vorliegen. Die bei der katalytischen Umsetzung gebildeten Oxidationsprodukte sind in der ersten Phase löslich und es findet ein Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen statt. Die Oxidationsprodukte werden ausgehend von der Phasengrenzfläche in die erste Phase überführt, wodurch die zweite Phase an Schwefel verarmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich damit auch wesentlich von dem aus de Angelis, A. et al., Pure Applied Chemistry, 2007, Band 79, Nr. 11, Seiten 1887 bis 1894 bekannten Verfahren, bei dem der Katalysator auf einem festen Träger immobilisiert vorliegt und separat von der katalytischen Umsetzung bei erhöhter Temperatur in einem Luftstrom regeneriert wird.

Die erste Phase und die zweite Phase sind nicht oder zumindest nicht wesentlich ineinander löslich. Die sich zwischen beiden Phasen ausbildende Phasengrenzfläche kann im nicht durchmischten Zustand makroskopisch als eine Oberfläche betrachtet werden. Bei der Durchmischung vergrößert sich die Phasengrenzfläche zwischen den beiden nicht mischbaren Phasen. Die Vergrößerung der Phasengrenzfläche ergibt sich unmittelbar durch die Ausbildung einer temporären Emulsion, bei welcher eine der beiden Phasen kleine Tröpfchen bildet, die fein verteilt in der jeweils anderen der beiden Phasen vorliegen. Im durchmischten Zustand wird

die Phasengrenzfläche somit mikroskopisch als Summe aller Oberflächen der gebildeten Tröpfchen betrachtet.

An der Phasengrenzfläche findet sowohl die Produktbildung, also die katalytische
5 Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten,
als auch der Phasentransfer der bei der Umsetzung gebildeten Produkte von der
zweiten Phase in die erste Phase statt. Die gebildeten Oxidationsprodukte werden
von der Phasengrenzfläche in die erste Phase überführt bzw. gehen an der Pha-
sengrenzfläche in die erste Phase über. Die zweite Phase verarmt während dieses
10 Prozesses an Schwefel.

Mit anderen Worten ist der flüssige Brennstoff nach der katalytischen Oxidation
der organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche und nach der
Überführung der hierbei entstehenden Oxidationsprodukte in die erste Phase im
15 Wesentlichen frei von Schwefel bzw. den unerwünschten organischen schwefel-
haltigen Verbindungen. Der entschwefelte Brennstoff erfüllt dann die Anforderun-
gen an die Grenzwerte und kann entsprechend weiter verwendet werden.

Die vorbeschriebenen Verfahrensschritte der Kontaktierung der beiden Phasen,
20 der Durchmischung, der katalytischen Oxidation der organischen Schwefelverbin-
dungen und des Stoffaustausches der gebildeten Oxidationsprodukte können an
der Phasengrenzfläche in einer gemeinsamen Reaktionsvorrichtung durchgeführt
werden. Die Produktbildung und die Produktabtrennung können in einem gemein-
samen Verfahrensschritt erfolgen. Auf zusätzliche Apparate und/oder Prozess-
25 schritte zur Abtrennung der Oxidationsprodukte kann verzichtet werden. Die gebil-
deten Oxidationsprodukte werden durch das Fluid der ersten Phase extrahiert und
somit in einem integrierten Trennschritt aus der zweiten Phase, dem flüssigen
Brennstoff, entfernt.

30 Insgesamt ist es mittels des Verfahrens möglich, in dem zweiphasigen Reaktions-
system die in der zweiten Phase vorhandenen organischen Schwefelverbindungen
selektiv zu in der ersten Phase löslichen Oxidationsprodukten, insbesondere Sul-

fate, Sulfonsäuren und Carbonsäuren, umzusetzen und damit gezielt aus dem Brennstoff zu entfernen.

Hierzu wird der Polyoxometallat-Katalysator genutzt. Polyoxometallate sind Kom-
5 plexverbindungen leichter Übergangsmetalle mit Sauerstoff. Diese Metall-Oxo
Anionencluster können zudem eine Vielzahl an Heteroatomen enthalten. Die Me-
tall-Atome sind üblicherweise Übergangsmetalle, insbesondere Vanadium, Niob,
Tantal, Molybdän und Wolfram. Die Polyoxometallate können in
Heteropolyanionen und Isopolyanionen unterteilt werden. Heteropolyanionen kön-
10 nen zusätzliche Heteroatome, wie beispielsweise Phosphor (P), Arsen (As), Silizi-
um (Si) oder Germanium (Ge) enthalten. Isopolyanionen sind reine Metalloxid-
Netzwerke ohne Heteroatome. Zusammen mit azidem Wasserstoff bilden
Polyoxometallate, Heteropolysäuren oder Isopolysäuren, welche als Katalysatoren
Verwendung finden.

15

In einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Oxidation der organischen Schwefelverbindungen durch eine Sauerstoffübertragung vom Polyoxometallat-Katalysator auf die organischen Schwefelverbindungen. Der Polyoxometallat-Katalysator dient in seiner oxidierten Form somit als Oxidationsmittel für die orga-
20 nischen Schwefelverbindungen. Die Oxidation findet üblicherweise an der Phasengrenzfläche zwischen der ersten Phase und der zweiten Phase bei der Durchmischung der beiden Phasen statt.

Bei einer Ausgestaltung wird ein vanadiumhaltiger Polyoxometallat-Katalysator
25 eingesetzt. Als Polyoxometallat-Katalysator kann ein solcher mit einem
Polyoxometallat-Ion der allgemeinen Formel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ (HPA-y) eingesetzt
werden. HPA-y bezeichnet hierbei eine Heteropolysäure. Der Polyoxometallat-Katalysator kann also aus Phosphor (P), Molybdän (Mo), Vanadium (V) und Sauerstoff (O) bestehen. Die Indizes n, x, y nehmen dabei ganzzahlige Werte in fol-
30 genden Bereichen an: $5 < x < 12$, $0 < y < 7$ und $3 < n < 10$. Weiter gilt $x + y = 12$.
Alternativ können Mischungen aus H_3PO_4 , V_2O_5 und MoO_3 in den jeweiligen stö-

chiometrischen Verhältnissen der HPA-y mit $y = 1$ bis 3 als in-situ gebildete Polyoxometallat-Katalysatoren eingesetzt werden.

Als Fluid der ersten Phase wird Wasser eingesetzt. Der flüssige Brennstoff (zweite Phase) ist üblicherweise unpolar. Die organischen Schwefelverbindungen sind entsprechend lediglich in der zweiten Phase, dem flüssigen Brennstoff, nicht jedoch in der ersten Phase löslich. Umgekehrt gilt dies für die beim erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Oxidationsprodukte. Diese sind in der ersten Phase löslich, nicht jedoch in der zweiten Phase. So ist eine Abtrennung der Oxidationsprodukte aus der zweiten Phase und deren Stofftransport in die erste Phase besonders effektiv möglich.

Als die organischen Schwefelverbindungen können Thiophene, deren Derivate, Benzothiophene, deren Derivate, Sulfide, Disulfide und/oder Thiole katalytisch zu den Oxidationsprodukten oxidiert werden. Das Verfahren ermöglicht auch die Oxidation weniger reaktiver Schwefelverbindungen, wie Dibenzothiophene und 4,6-Dialkyldibenzothiophen (4,6-DADBT), wie sie beispielsweise in Vakuumrückstandsölen und Teersanden vorhanden sind.

Als die Oxidationsprodukte können Sulfate, organische Sulfonsäuren und/oder Carbonsäuren gebildet werden. Diese Oxidationsprodukte sind polar und in dem Fluid der ersten Phase löslich. Als Carbonsäuren werden insbesondere kurzkettige Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure gebildet. Gebildetes Sulfat (SO_4^{2-}) kann sich in der ersten Phase in Form von Schwefelsäure (H_2SO_4) bzw. Hydrogensulfat (HSO_4^-) akkumulieren. Hierdurch sinkt der pH-Wert der ersten Phase, wodurch die Aktivität des Polyoxometallat-Katalysators verstärkt werden kann.

Bei einer Ausgestaltung wird die an Schwefel verarmte zweite Phase zu einer weiteren Verwendung abgezogen. Durch das Verfahren kann der Schwefelgehalt des flüssigen Brennstoffes so weit gesenkt werden, dass dieser unter Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte als flüssiger Kraftstoff beispielsweise zum Antrieb von

Fortbewegungsmitteln, wie Kraftfahrzeugen, Flugzeugen und Schiffen genutzt werden kann.

Die Oxidationsprodukte aus der ersten Phase können abgetrennt werden. Hierzu
5 ist es möglich, klassische Abtrennverfahren wie Fällungen, Ionenaustausch, Extraktion oder Membranverfahren einzusetzen.

Zum Regenerieren des Polyoxometallat-Katalysators kann der Sauerstoff dem Reaktionssystem in Form eines Gasgemischs, insbesondere Luft oder Druckluft,
10 zudosiert und der in der ersten Phase gelöste Katalysator entsprechend re-oxidiert werden. Nach der oxidativen Regeneration steht der Polyoxometallat-Katalysator erneut zur katalytischen Umsetzung von in einem Brennstoff enthaltenen organischen Schwefelverbindungen zur Verfügung.

15 In einem Ausführungsbeispiel erfolgt die Regeneration des Polyoxometallat-Katalysators simultan zur Oxidation der organischen Schwefelverbindung. Unter der Begrifflichkeit simultan wird vorliegend verstanden, dass der zur Regeneration des Katalysators notwendige Sauerstoff dem Reaktionssystem bereits während der Oxidation der organischen Schwefelverbindungen zudosiert wird. Die Entschwefelung des Brennstoffes und die Regeneration des Katalysators erfolgen
20 somit in einem Verfahrensschritt und damit auch unter denselben Bedingungen, wie z. B. Druck und Temperatur. Üblicherweise erfolgen beide Prozesse innerhalb des gleichen Reaktionsbehältnisses.

25 Als Brennstoffe können insbesondere flüssige Kraftstoffe entschwefelt werden. Insbesondere können flüssige fossile Kraftstoffe, also Kraftstoffe aus fossilen Rohstoffen, entschwefelt werden. Die fossilen Kraftstoffe werden üblicherweise aus Erdöl oder Kohle gewonnen. Hiervon sind insbesondere Benzin, Diesel, Kerosin und Heizöl, sowie aus Erdöl oder Kohle gewonnene Schmierstoffe umfasst.
30 Weiterhin können als flüssige Kraftstoffe Biokraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen, also pflanzlichen Ursprungs, entschwefelt werden. Hiervon umfasst sind zum Beispiel Rapsöl und Biodiesel (Rapsmethylester, RME).

Bei einem Ausführungsbeispiel erfolgt die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten bei einer Temperatur in einem Bereich zwischen 70 °C und 180 °C, insbesondere bei einer Temperatur in
5 einem Bereich zwischen 90 °C und 140 °C. Die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten kann bei einem Druck in einem Bereich zwischen 1 bar und 100 bar, insbesondere bei einem Druck in einem Bereich zwischen 1 bar und 50 bar, insbesondere bei einem Druck in einem Bereich zwischen 1,5 bar und 20 bar, durchgeführt werden. Bei dem Druck kann
10 es sich um den Gesamtgasdruck oder den Partialdruck des Sauerstoffs in molekularer Form handeln.

Das Verfahren erlaubt insbesondere die Entschwefelung eines flüssigen Brennstoffes mit einem relativen Schwefelanteil in einem Bereich zwischen 500 ppmw und 12000 ppmw. Die Einheit ppmw (parts per million weight) gibt den Schwefelgehalt in einem Brennstoff bzw. in einem flüssigen Kraftstoff in Millionstel Anteilen der Gesamtmasse an. Nach der Entschwefelung ist der Brennstoff so stark an Schwefel verarmt, dass er die Anforderungen an die zum Einsatz notwendigen Grenzwerte erfüllt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch absatzweise, d. h. in einem Batch-Verfahren, durchgeführt werden.

Die zweite Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Entschwefelungsvorrichtung für flüssige Brennstoffe, zur Durchführung des Verfahrens gemäß einer der vorbeschriebenen Ausgestaltungen, umfassend einen
25 Reaktionsbehälter, einen ersten Zulauf für ein einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltendes Fluid als eine erste Phase, einen zweiten Zulauf für einen organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff als eine
30 zweite Phase, sowie ein Rührwerk zur Durchmischung der ersten Phase und der zweiten Phase innerhalb des Reaktionsbehälters. Weiterhin umfasst die Entschwefelungsvorrichtung eine Zuführleitung für Sauerstoff in molekularer Form,

insbesondere in Form eines Gasgemischs, wie z. B. Luft, zur Regeneration des homogenen Polyoxometallat-Katalysators. Die Zuführleitung ist mit dem Reaktionsbehälter der Entschwefelungsvorrichtung verbunden. Die erfindungsgemäße Entschwefelungsvorrichtung ist insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingerichtet und ausgebildet.

Über den ersten Zulauf wird die erste Phase, also das einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltende Fluid in den Reaktionsbehälter dosiert. Der zweite Zulauf dient der Zufuhr der zweiten Phase, also des organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoffes. Beide Phasen werden innerhalb des Reaktionsbehälters intensiv durchmischt, wobei sich eine für den Stoffaustausch zwischen beiden Phasen benötigte große Stoffaustauschfläche ausbildet. Die in der zweiten Phase enthaltenen organischen Schwefelverbindungen werden durch den Polyoxometallat-Katalysator oxidiert und so in innerhalb der ersten Phase lösliche Oxidationsprodukte umgesetzt. An der Phasengrenze findet der Stoffaustausch statt, die Oxidationsprodukte werden in die erste Phase überführt. Die zweite Phase, also der flüssige Brennstoff, wird hierbei entschwefelt.

Die Entschwefelungsvorrichtung umfasst einen ersten Ablauf zur Entnahme der ersten Phase. Der erste Ablauf ist üblicherweise am Reaktionsbehälter angeordnet. Die in der ersten Phase gelösten Oxidationsprodukte können einer Aufbereitungseinrichtung zugeführt und dort aus der ersten Phase abgetrennt werden.

Weiterhin umfasst die Entschwefelungsvorrichtung einen zweiten Ablauf zur Entnahme der an Schwefel verarmten zweiten Phase. Üblicherweise ist der zweite Ablauf am Reaktionsbehälter angeordnet. Die zweite Phase wird nach der Entfernung der organischen Schwefelverbindungen ihrer weiteren Verwendung zugeführt.

30

Weitere Ausgestaltungen für die Entschwefelungsvorrichtung ergeben sich aus den auf das Verfahren gerichteten Unteransprüchen. Dabei können die für das

Verfahren und dessen Weiterbildungen benannten Vorteile sinngemäß auf die Entschwefelungsvorrichtung übertragen werden.

Grundsätzlich konnte anhand von eigenen Untersuchungen gezeigt werden, dass
5 die schwefelhaltigen organischen Verbindungen, gelöst in einem Brennstoff (zweite Phase), mit Hilfe wasserlöslicher Polyoxometallat-Katalysatoren in einem zweiphasigen System selektiv zu wasserlöslichen Schwefelkomponenten, wie insbesondere Sulfat, Sulfonsäuren und Carbonsäuren, oxidiert werden. Der Brennstoff wird dabei nicht angegriffen. Das gebildete Sulfat bzw. die Sulfonsäure wird durch
10 die polare Phase, in dem der Polyoxometallat-Katalysator gelöst ist (erste Phase), extrahiert und kann hierbei in einem integrierten Trennschritt aus dem Brennstoff entfernt werden.

Für die Bestimmung des Schwefelgehaltes der zweiten Phase wurde ein Schwefelelementaranalysengerät der Firma Antek eingesetzt. Die Analyse der ersten Katalysatorphase erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (kurzkettige Carbonsäuren), Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES), sowie mittels Ionenchromatographie (IC). Gasförmige Produkte (CO_2 und CO aus der Schwefelverbindung) wurden mittels Gaschromatographie detektiert. Die Massenbilanzen für Kohlenstoff (C) und
20 Schwefel (S) konnten mit Hilfe der eingesetzten Analytik geschlossen werden. Hierbei wurde je nach Art der eingesetzten Schwefelverbindung bis zu 90% des Schwefels als Sulfat oder Sulfonsäure von der zweiten Phase in die erste Phase überführt.

25 Zusätzlich wurden zur Untersuchung der Verteilung bzw. des Verhaltens des Polyoxometallat-Katalysators ^{31}P - und ^{51}V -NMR Proben sowohl der ersten (polaren) als auch der zweiten (unpolaren) Phase analysiert. Hierbei konnte kein Übergang des Katalysators in die zweite Phase, also in den organischen Brennstoff detektiert werden.

30

Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel anhand einer Zeichnung näher erläutert.

In Fig. 1 ist eine schematische Entschwefelungsvorrichtung 1 für flüssige Brennstoffe, insbesondere Kraftstoffe, gezeigt. Die Entschwefelungsvorrichtung 1 umfasst einen Reaktionsbehälter 3, in welchem sowohl die Entschwefelung eines Brennstoffes, als auch die Abtrennung der bei der Entschwefelung entstehenden Produkte erfolgt. Der Reaktionsbehälter 3 ist als ein Hochdruckautoklav ausgebildet.

Ein einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltendes Fluid wird als erste Phase 5 über einen ersten Zulauf 7 in den Reaktionsbehälter 3 dosiert. Vorliegend sind 0,9 g des Polyoxometallat-Katalysators $4 \text{ H}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ in 200 ml Wasser gelöst. Über einen zweiten Zulauf 11 wird eine zweite Phase 9, vorliegend 3,36 g Benzothiophen gelöst in 69 g Isooctan als flüssiger Brenn- bzw. Kraftstoff dosiert. Die Zuläufe 7, 11 sind vorliegend nur schematisch anhand von Pfeilen angedeutet. Gleiches gilt auch für die Zuführleitung 13, die der Dosierung von Sauerstoff zur Regeneration des eingesetzten Polyoxometallat-Katalysators dient. Hinsichtlich der Anordnung der jeweiligen Zuläufe 7, 11 und der Zuführleitung 13 an dem Reaktionsbehälter 3 kann diese selbstverständlich auch an anderer Stelle erfolgen.

Da die beiden Phasen 5,9 nicht miteinander mischbar sind, sind sie vor der Durchmischung durch eine mit bloßem Auge zu erkennende Phasengrenze 15 voneinander getrennt. Dann werden die beiden Phasen 5, 9 im Hochdruckautoklaven 3 mit 1000 rpm für eine Dauer von 24 Stunden bei einer Temperatur von 140 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 20 bar durchmischt. Zur Durchmischung ist ein Rührwerk 17 eingesetzt.

Durch die Durchmischung ist die Phasengrenzfläche 15 zwischen den nicht mischbaren Phasen 5, 9 keine makroskopische Oberfläche mehr, sondern vergrößert sich aufgrund von Tröpfchenbildung deutlich, wodurch die Stoffaustauschfläche vergrößert und damit der Stoffaustausch verbessert wird. Dies ist vorliegend nicht näher skizziert. An der Phasengrenzfläche 15 findet sowohl die Produktbil-

5 dung, also die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten, als auch der Stoffübergang der Produkte von der zweiten Phase 9 in die erste Phase 5 statt. Die gebildeten Oxidationsprodukte werden von der Phasengrenzfläche 15 in die erste Phase 5 überführt. Die zweite Phase 9 verarmt während dieses Prozesses an Schwefel.

10 Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die beiden Phasen 5, 9 voneinander getrennt. Die polare erste Phase 5 kann über einen ersten Ablauf 19 entnommen werden. Die Entnahme erfolgt hierbei in Abhängigkeit einer gewünschten nochmaligen Nutzung der ersten Phase 5. Soll die erste Phase 5 erneut zur Entschwefelung eines flüssigen Brennstoffes genutzt werden, so verbleibt diese in dem Hochdruckautoklaven 3. Andernfalls kann die erste Phase 5 entnommen werden und die in der ersten Phase 5 gelösten Oxidationsprodukte aus dieser entfernt werden. Die an Schwefel verarmte
15 zweite Phase 9 wird dem Hochdruckautoklaven 3 über einen zweiten Ablauf 21 entnommen. Der entschwefelte Brennstoff oder Kraftstoff erfüllt dann die Anforderungen an die vorgegebenen Grenzwerte und kann entsprechend weiter verwendet werden.

20 Die Regeneration des in der ersten Phase 5 gelösten, homogenen Polyoxometallat-Katalysators erfolgt durch molekularen Sauerstoff oder Druckluft. Die Regeneration des Polyoxometallat-Katalysators erfolgt hierbei simultan zur Oxidation der organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche 15. Zur Regeneration des Katalysators wird der ersten Phase 5 Sauerstoff in molekularer Form,
25 insbesondere verdünnter Form, wie Druckluft oder synthetische Luft, zudosiert und der Katalysator entsprechend re-oxidiert. Nach der Regeneration steht der Polyoxometallat-Katalysator erneut zur katalytischen Umsetzung von organischen Schwefelverbindungen zur Verfügung.

30 Mittels des Verfahrens ist es somit möglich, in einem zweiphasigen Reaktionssystem, bestehend aus einem Brennstoff mit darin gelösten organischen Schwefelverbindungen als zweite Phase 9 und einer polaren ersten Phase 5 mit darin ge-

löstem Polyoxometallat-Katalysator, selektiv die organischen Schwefelkomponenten zu in der polaren ersten Phase löslichen Komponenten zu oxidieren und diese gezielt aus dem Brennstoff zu entfernen. Als gasförmige Nebenprodukte entstehen dabei CO_2 und CO .

Bezugszeichenliste

	1	Entschwefelungsvorrichtung
	3	Reaktionsbehälter
5	5	erste Phase
	7	erster Zulauf
	9	zweite Phase
	11	zweiter Zulauf
	13	Zuführleitung
10	15	Phasengrenzfläche
	17	Rührwerk
	19	erster Ablauf
	21	zweiter Ablauf

Ansprüche

1. Verfahren zur oxidativen Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen,
 - wobei ein Reaktionssystem mit einem einen homogenen
 - 5 Polyoxometallat-Katalysator enthaltenden Fluid als eine erste Phase (5) und einem organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff als eine zweite Phase (9) bereitgestellt wird,
 - wobei die erste Phase (5) und die zweite Phase (9) unter Ausbildung einer Phasengrenzfläche (15) durchmischt werden,
 - 10 - wobei die in der zweiten Phase (9) enthaltenen organischen Schwefelverbindungen an der Phasengrenzfläche (15) katalytisch zu Oxidationsprodukten umgesetzt werden, und
 - wobei die Oxidationsprodukte von der Phasengrenzfläche (15) in die erste Phase (5) überführt werden, wodurch die zweite Phase (9) an
 - 15 Schwefel verarmt,
 - wobei der Polyoxometallat-Katalysator durch Sauerstoff regeneriert wird, indem dem Reaktionssystem Sauerstoff in molekularer Form zudosiert und der in der ersten Phase gelöste Polyoxometallat-Katalysator dadurch re-oxidiert wird,
 - 20 wobei das Fluid der ersten Phase (5) Wasser ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten durch eine Sauerstoffübertragung vom Polyoxometallat-Katalysator auf die organischen
- 25 Schwefelverbindungen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Polyoxometallat-Katalysator ein vanadiumhaltiger Polyoxometallat-Katalysator ist.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyoxometallat-Katalysator ein Polyoxometallat-Ion der allgemeinen For-

mel $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ umfasst, wobei $5 < x < 12$ und $0 < y < 7$ und $3 < n < 10$ und $x + y = 12$, wobei n , x und y jeweils ganzzahlige Werte annehmen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als die organischen Schwefelverbindungen Thiophene, deren Derivate, Benzothiophene, deren Derivate, Sulfide, Disulfide und/oder Thiole katalytisch zu Oxidationsprodukten umgesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als die Oxidationsprodukte Sulfate, organische Sulfonsäuren und/oder Carbonsäuren gebildet werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die an Schwefel verarmte zweite Phase (9) zu einer weiteren Verwendung abgezogen wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Oxidationsprodukte aus der ersten Phase (5) abgetrennt werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Sauerstoff dem Reaktionssystem in Form eines Gasgemischs, insbesondere Luft oder Druckluft, zudosiert wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Regeneration des Polyoxometallat-Katalysators simultan zur katalytischen Umsetzung der organischen Schwefelverbindung erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als der Brennstoff ein flüssiger Kraftstoff entschwefelt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidati-

onsprodukten bei einer Temperatur in einem Bereich zwischen 70 °C und 180 °C erfolgt.

- 5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die katalytische Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen zu den Oxidationsprodukten bei einem Druck in einem Bereich zwischen 1 bar und 100 bar erfolgt.
- 10 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der flüssige Brennstoff einen relativen Schwefelanteil in einem Bereich zwischen 500 ppmw und 12000 ppmw aufweist.
- 15 15. Entschwefelungsvorrichtung (1) für flüssige Brennstoffe, zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend einen Reaktionsbehälter (3), einen ersten Zulauf (7) für ein einen homogenen Polyoxometallat-Katalysator enthaltendes Fluid als eine erste Phase (5), einen zweiten Zulauf (11) für eine organische Schwefelverbindungen enthaltenden flüssigen Brennstoff als eine zweite Phase (9), ein Rührwerk (17) zur Durchmischung der ersten Phase (5) und der zweiten Phase (9) innerhalb des Reaktionsbehälters (3), eine mit dem Reaktionsbehälter (3) verbundene Zuführleitung (13) für Sauerstoff zur Regeneration des homogenen Polyoxometallat-Katalysators, einen ersten Ablauf (19) zur Entnahme der ersten Phase (5) und einen zweiten Ablauf (21) zur Entnahme der an Schwefel verarmten zweiten Phase (9).

1/1

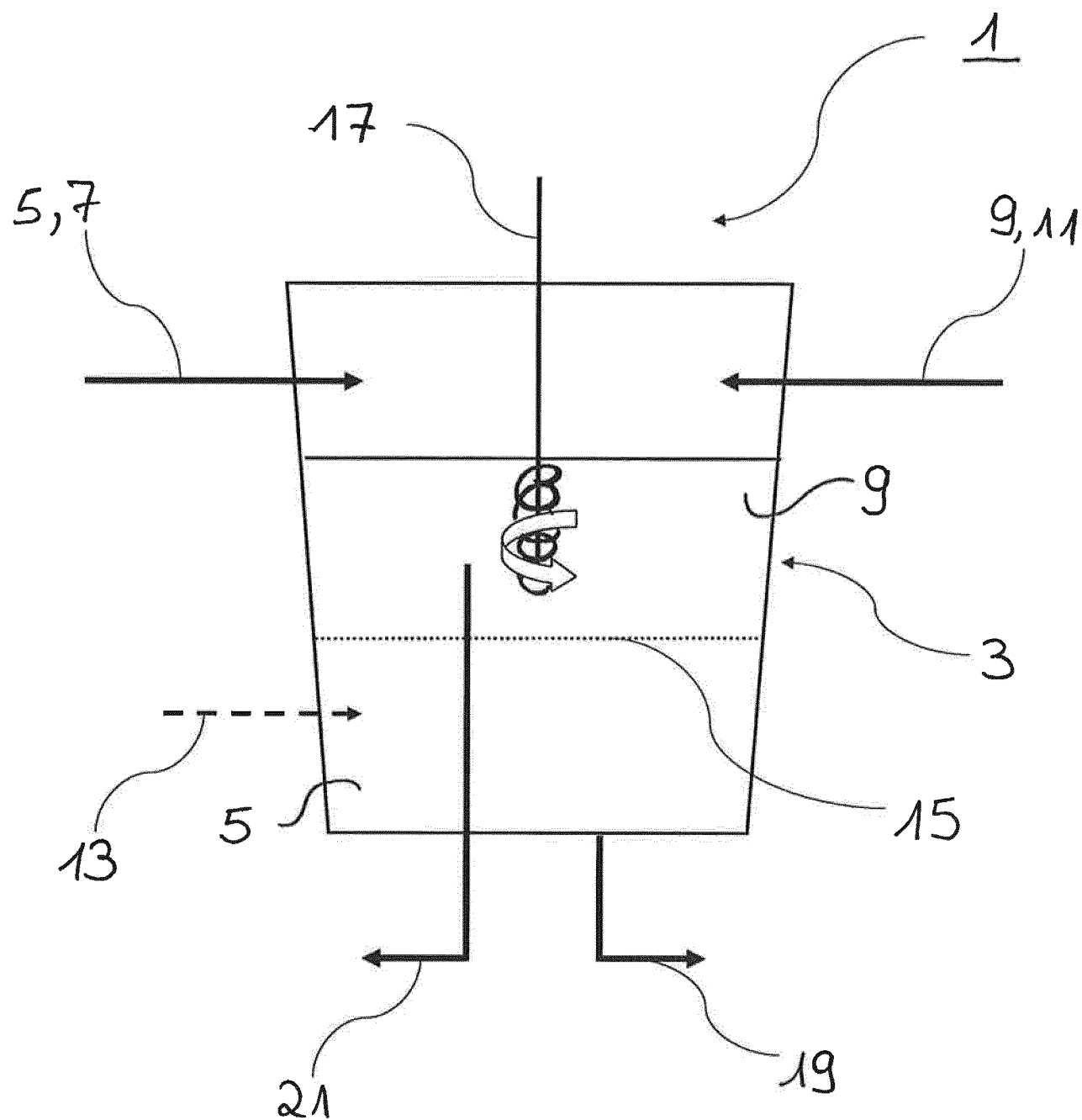


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G27/04 B01J27/186
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G B01J B01F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 482 841 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 29 April 1992 (1992-04-29)	1-3,5-15
Y	page 2, lines 1,2,31-34,46-50 page 2, line 58 - page 3, line 6 page 4, lines 18-24	4
Y	----- US 2013/206646 A1 (NEUMANN RONNY [IL] ET AL) 15 August 2013 (2013-08-15) paragraphs [0001], [0009] ----- -/-	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2017

Date of mailing of the international search report

10/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Galleiske, Anke

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/053927

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COLLINS F M ET AL: "OXIDATIVE DESULPHURISATION OF OILS VIA HYDROGEN PEROXIDE AND HETEROPOLYANION CATALYSIS", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 117, 1997, pages 397-403, XP001157535, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00251-8 page 399, paragraph 2.2 -----	1-15
A	US 2010/300938 A1 (MARTINIE GARY D [US] ET AL) 2 December 2010 (2010-12-02) cited in the application paragraphs [0034], [0036], [0038] -----	1-15
A	ALBERTO DE ANGELIS ET AL: "HETEROPOLYACIDS AS EFFECTIVE CATALYSTS TO OBTAIN ZERO SULFUR DIESEL", PURE & APPLIED CHEMISTRY, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 79, no. 11, 31 December 2007 (2007-12-31), pages 1887-1894, XP002662680, ISSN: 0033-4545, DOI: 10.1351/PAC200779111887 cited in the application page 1888 - page 1889 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/053927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0482841	A1	29-04-1992	CA 2054070 A1 26-04-1992
		EP 0482841 A1	29-04-1992

US 2013206646	A1	15-08-2013	EP 2635658 A1 11-09-2013
		US 2013206646 A1	15-08-2013
		WO 2012059914 A1	10-05-2012

US 2010300938	A1	02-12-2010	US 2010300938 A1 02-12-2010
		US 2014299513 A1	09-10-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C10G27/04 B01J27/186
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C10G B01J B01F

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 482 841 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 29. April 1992 (1992-04-29)	1-3,5-15
Y	Seite 2, Zeilen 1,2,31-34,46-50	4
	Seite 2, Zeile 58 - Seite 3, Zeile 6	
	Seite 4, Zeilen 18-24	

Y	US 2013/206646 A1 (NEUMANN RONNY [IL] ET AL) 15. August 2013 (2013-08-15)	4
	Absätze [0001], [0009]	

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2017

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Galleiske, Anke

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	COLLINS F M ET AL: "OXIDATIVE DESULPHURISATION OF OILS VIA HYDROGEN PEROXIDE AND HETEROPOLYANION CATALYSIS", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 117, 1997, Seiten 397-403, XP001157535, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00251-8 Seite 399, Absatz 2.2 -----	1-15
A	US 2010/300938 A1 (MARTINIE GARY D [US] ET AL) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0034], [0036], [0038] -----	1-15
A	ALBERTO DE ANGELIS ET AL: "HETEROPOLYACIDS AS EFFECTIVE CATALYSTS TO OBTAIN ZERO SULFUR DIESEL", PURE & APPLIED CHEMISTRY, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 79, Nr. 11, 31. Dezember 2007 (2007-12-31), Seiten 1887-1894, XP002662680, ISSN: 0033-4545, DOI: 10.1351/PAC200779111887 in der Anmeldung erwähnt Seite 1888 - Seite 1889 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/053927

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0482841	A1	29-04-1992	CA EP	2054070 A1 0482841 A1	26-04-1992 29-04-1992

US 2013206646	A1	15-08-2013	EP US WO	2635658 A1 2013206646 A1 2012059914 A1	11-09-2013 15-08-2013 10-05-2012

US 2010300938	A1	02-12-2010	US US	2010300938 A1 2014299513 A1	02-12-2010 09-10-2014
