

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

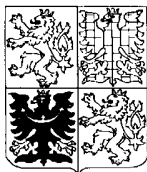
1999 - 4143

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 10 G 69/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.05.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.05.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/862229**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/09581**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/53029**

(71) Přihlašovatel:

MOBIL OIL CORPORATION, Fairfax,
VA, US;

(72) Původce:

Borghard William Stern, Yardley, PA, US;
Durand Paul Pierce, Wilmington, DE, US;
Trewella Jeffrey Charles, Kennett Square, PA,
US;
Collins Nick Allen, Fall Branch, TN, US;
Hilbert Timothy Lee, Sewell, NJ, US;

(74) Zástupce:

Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob hydrogenačního odsiřování a
konverze benzenu**

(57) Anotace:

Při způsobu přípravy benzinu s nízkým obsahem síry se olefinická krakovaná ropa, obsahující síru, zpracovává na kyselém katalysátoru, s výhodou zeolitu, jako je ZSM-5, se střední velikostí pórů, čímž se krakují nízkooktanové parafiny a olefiny za mírných podmínek s omezenou aromatizací olefinů a naftenů. Spolu s ropou se nasazuje ná sada bohatí na benzen, čímž se alkylací sníž í hladiny benzenu v spoludodávané ná sadě. Tento počáteční způsob zpracování je následován hydrogenačním odsiřováním na hydrorafinančním katalysátoru, jako je CoMo na oxidu hlinitém. Kromě snížení hladin benzenu ve spojených ná sadách se počátečním zpracováním na kyselém katalysátoru odstraní olefiny, které by se jinak nasatily hydrogenačním odsiřováním spotřebováním vodíku a snížením oktanu v produktu, a převedou se na sloučeniny, které pozitivně přispívají k obsahu oktanu. Veškerý kapaln ý výtě žek je vysoký, typicky alespoň 90 %, nebo vyšší. Obsah aromatů v produktu se typicky nezvýší o více než 25 % hmotn., vztaženo ke spojeným ná sadám a může být nižší než v ná sadě.

01-2731-99-Ho

Způsob hydrogenačního odsířování a konverze benzenu ~~Konverze benzenu ve zlepšeném způsobu zušlechťování benzinu~~

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zušlechťování proudů uhlovodíků. Zejména se týká způsobu zušlechťování ropných frakcí vroucích v rozmezí varu benzinu obsahujících podstatné podíly benzenu a sirných nečistot, přičemž se minimalisují ztráty oktanu, ke kterým dochází při hydrogenačním odstraňování síry.

Dosavadní stav techniky

Katalyticky krakovaný benzin tvoří hlavní část zásob benzinových produktů ve Spojených Státech. Obsahuje-li násada pro krakování síru, produkty krakovacího postupu obvykle obsahují sirné nečistoty, které normálně vyžadují odstranění, obvykle hydrogenační rafinací, aby se vyhovělo technickým podmínkám na relevantní produkty. Dá se očekávat, že v budoucnosti budou tyto technické podmínky přísnější, pravděpodobně nebude povolen obsah síry v motorových benzinech a ostatních palivech vyšší než 300 ppm hmotnostně (nebo i méně). I když síra v produktu může být snížena hydrogenačním odsířením krakované násady, je tento postup nákladný jak z hlediska investiční výstavby tak z hlediska provozních nákladů, protože se spotřebují velká množství vodíku.

Alternativně k odsíření krakované násady se mohou produkty, které mají mít nízký obsah síry, hydrogenačně rafinovat, obvykle za použití katalysátoru obsahujícího prvek VIII. skupiny nebo prvek VI. skupiny, jako je kobalt nebo molybden, buď jednotlivě nebo v jejich kombinaci, na vhodném substrátu, jako je oxid hlinitý. Při hydrogenační rafinaci se molekuly obsahující síru mírně hydrokrakují, čímž se převede

síra na anorganickou formu, sirovodík, který lze z kapalného uhlovodíkového produktu odstranit v odlučovači. I když je toto účinný postup, který se provádí s benziny a těžšími ropnými frakcemi již mnoho let a získávají se vyhovující produkty, má tento postup nevýhody.

Krakovaná ropa, pocházející z katalytického krakování a bez jakéhokoli dalšího zpracování, jako je čištění, má relativně vysoké oktanové číslo jakožto výsledek přítomnosti olefinických složek, a jako takový krakovaný benzin má vynikající podíl na zásobě oktanu v benzínu. Získá se velké množství produktu s vysokým směsným oktanovým číslem. V některých případech tato frakce může tvořit až polovinu benzínu rafinační jímky.

Dalšími vysoce nenasycenými frakcemi vroucími v rozmezí varu benzínu, které se připravují v některých rafinériích nebo v petrochemických závodech, je pyrolysní benzin vznikající jako vedlejší produkt při krakování ropných frakcí za vzniku lehkých olefinů, zejména ethylenu a propylenu. Pyrolysní benzin má velmi vysoké oktanové číslo, ale je poměrně nestabilní bez hydrogenační rafinace, protože kromě žádoucích olefinů vroucích v rozmezí varu benzínu také obsahuje značný podíl diolefinů, které mají tendenci tvořit při skladování nebo stání gumovité produkty.

Hydrogenační rafinace krakovaných ropných frakcí obsahujících síru obvykle působí snížení obsahu olefinu a následně snížení oktanového čísla, jak vzrůstá stupeň odsíření, oktanové číslo produktu vroucího v rozmezí varu benzínu se snižuje. Část vodíku může také působit určité hydrokrakování, jakož i nasycení olefinu v závislosti na podmínkách hydrogenační rafinace.

Pro odstraňování síry za zachování olefinů, což působí pozitivně na oktan, byly navrženy různé způsoby. Sirné nečistoty mají tendenci se koncentrovat v těžké benzinové frakci, jak je popsáno v US patentu č. 3 957 625 (Orkin), kde

je navržen způsob odstraňování síry hydrogenačním odsířením těžké frakce katalyticky krakovaného benzinu tak, že je zachován podíl oktanu z olefinů, které se nacházejí hlavně v lehčí frakci. Při jedné z běžných komerčních operacích se těžké benzinové frakce takto zpracovávají. Alternativně lze selektivitu hydrogenačního odsíření vzhledem k nasycení olefinů posunout vhodným výběrem katalysátoru, například použitím oxidu hořečnatého jako nosiče místo běžně používaného oxidu hlinitého. US patent č. 4 049 542 (Gibson) popisuje způsob, při kterém se k odsíření olefinické uhlovodíkové násady, jako je katalyticky krakovaná lehká ropa, použije měděný katalysátor.

V každém případě, bez ohledu na mechanismus, kterým se to děje, snížení oktanu, ke kterému dochází následkem odstranění síry hydrogenační rafinací, působí napětí mezi vzrůstající potřebou přípravy benzinových paliv s vysokým oktanovým číslem a potřebou přípravy čistších, méně znečišťujících spalovacích paliv s nízkým obsahem síry. Toto napětí je stále více patrné v současné dodávce odsířených paliv s nízkým obsahem síry.

V minulosti byly též navrženy různé způsoby pro zpracování katalyticky krakovaných benzinů. Například US patent č. 3 759 821 (Brennan) popisuje způsob zušlechťování katalyticky krakovaného benzinu jeho frakcionací na těžší a lehčí frakci a zpracováním těžší frakce na ZSM-5 katalysátoru, načež se potom zpracovaná frakce přimísí zpět do lehčí frakce. Další způsob, při kterém se krakovaný benzin frakcionuje před zpracováním, je popsán v US patentu č. 4 062 762 (Howard), kde se popisuje způsob odsíření ropy frakcionací ropy na tři frakce, přičemž se každá z nich odsíří jiným způsobem, načež se frakce znovu spojí.

US patent č. 5 143 596 (Maxwell) a EP 420 326 B1 popisují způsoby zušlechťování benzinových surovin vroucích v rozmezí varu benzinu a obsahujících síru reformováním s katalysátorem odolným vůči síře, který je selektivní na aromatisaci. Jako

katalysátory tohoto typu lze uvést krystlické silikáty obsahující kov, včetně zeolitů, jako je ZSM-5 obsahující gallium. US patent č. 5 143 596 popisuje způsob hydrogenační rafinace aromatického odtoku z reformačního stupně. Konverse naftenů a olefinů na aromáty je alespoň 50 % za použitých kritických podmínek, například teplot alespoň 400 °C a obvykle vyšších, například 500 °C. Za podobných podmínek je běžné reformování typicky provázeno značnými a nežádoucími ztrátami výtěžku, například až 25 % a totéž platí pro postupy popsané v těchto publikacích. V EP 420 326 jsou uvedeny výtěžky C₅+ v rozmezí 50 až 85 %. Tento způsob proto představuje tradiční nevýhodu reformování, takže problém vynalezení způsobu, který je schopen snížit obsah síry krakovaných rop za minimalisace ztrát výtěžků, jakož i snížení spotřeby vodíku, zůstává.

US patent č. 5 346 609 popisuje způsob snížení síry krakovaných rop nejdříve hydrogenační rafinací ropy, čímž se převede síra na anorganickou formu, a potom zpracováním na katalysátoru, jako je ZSM-5, čímž se obnoví oktan ztracený během hydrorafinačního stupně, zejména selektivně usměrňovaným krakováním nízkooktanových parafinů. Tímto způsobem, který byl úspěšně provozován komerčně, se připraví ropný produkt s nízkým obsahem síry v dobrém výtěžku a tento produkt se přímo začlení do benzinových zásob.

Dalším aspektem současné úpravy je potřeba snížit hladiny benzenu, jakožto možného karcinogenu, v motorových benzinech. Benzen se nachází v mnoha lehkých rafinačních parách, které se mísí do rafinačních benzinových zásob, zejména reformátu, který je žádoucí složkou benzinových zásob kvůli svému vysokému oktanovému číslu a nízkému obsahu síry. Relativně vysoký obsah benzenu však vyžaduje provedení dalšího zpracování, aby se vyhovělo stávajícím nařízením. Byly navrženy různé způsoby snižování obsahu benzenu v rafinačních proudech, například způsoby s fluidním ložem podle US patentů č. 4 827 069, 4 950 387 a 4 992 607, kdy se převádí benzen na

alkylaromáty alkylací lehkými olefiny. Benzen se může získat z krakovaných rop nebo z proudů bohatých na benzen, jako jsou reformáty. Podobné způsoby, při nichž je odstraňování benzenu doprovázeno snížením síry, jsou popsány v US přihláškách č. 08/286 894 (Mobil Case 6994FC) a 08/322 466 (Mobil Case č. 6951FC) a v US patentu č. 5 391 288. Způsob snižování obsahu benzenu lehkých rafinačních proudů, jako jsou reformát a lehký FCC benzin, alkylací a transalkylací těžkými alkylaromáty je popsán v US patentu č. 5 347 061.

Podstata vynálezu

Nyní byl nalezen způsob katalytického odsiřování krakovaných frakcí vroucích v rozmezí varu benzínu, který umožňuje snížení obsahu síry na přijatelné hladiny, aniž by došlo k podstatnému snížení oktanového čísla. Současně dovoluje tento způsob snížení obsahu benzenu v lehkých rafinačních prouděch, jako jsou reformáty. Výhodou předloženého způsobu je snížení spotřeby vodíku a snížení tvorby merkaptanu ve srovnání se způsobem popsaným v US patentu č. 5 346 609, jakož i průvodní schopnost snižovat hladiny benzenu v ostatních prouděch.

Podstatou vynálezu je způsob zušlechťování krakovaných rop, který spočívá v tom, že se nejprve provede katalytický stupeň postupu, ve kterém se násada krakované ropy zpracovává spolu s lehkým, benzen obsahujícím proudem uhlovodíků, čímž se přemění benzen, olefiny a některé parafiny v kombinované násadě na zeolitu nebo jiném kyselém katalysátoru. Reakcemi, které takto probíhají, jsou hlavně selektivně usměrňované krakování nízkooktanových parafinů a olefinů a alkylační reakce, které převádějí benzen na alkylaromáty. Mnohé z nich zvyšují obsah oktanu krakované ropy a silně snižují obsah olefinů, který naopak snižuje spotřebu vodíku a ztrátu oktanu v následujícím hydrogenačním odsiřování. Objem aromatisace

olefinů a naftenů je omezen následkem mírných podmínek použitých během zpracovávání na kyselém katalysátoru. Obsah aromatů v konečném hydrorafinačním produktu může být v určitých případech nižší než v kombinovaných násadách.

Při běžném praktickém provedení se způsob provádí tak, že se v prvním stupni uvede ve styk násada (frakce krakované ropy obsahující síru a současně reformát bohatý na benzen) s pevným kyselým zeolitovým katalysátorem se střední velikostí pórů při teplotě 177 až 427 °C, tlaku 2172 až 6998 kPa, prostorové rychlosti 1 až 6 LHSV (prostorová rychlost vyjádřená v objemech nástřiku za hodinu na objem reaktoru) a poměru vodíku k uhlovodíku 180 až 445 n.l.l^{-1} , čímž se alkyluje benzen v kombinované násadě olefiny, takže vzniknou alkylaromáty a krakují se olefiny a nízkooktanové parafiny v násadě, přičemž konverse olefinů a naftenů na aromáty se udržuje na hladinách menších než 25 % hmotnostních a konverse benzenu (na alkylaromáty) od 10 do 60 %. Meziprodukt se potom hydrogenačně odsiřuje v přítomnosti hydrodesulfuračního katalysátoru při teplotě 260 až 427 °C, tlaku 2172 až 6998 kPa, prostorové rychlosti 1 až 6 LHSV (prostorová rychlost vyjádřená v objemech nástřiku za hodinu na objem reaktoru) a poměru vodíku k uhlovodíku 180 až 445 n.l.l^{-1} , čímž se převedou sloučeniny obsahující síru v meziproduktu na anorganickou síru a připraví se odsířený produkt v celkovém kapalném výtěžku alespoň 90 % objemových.

Ve srovnání s pořadím rafinace popsaným v US patentu č. 5 346 069, kde se krakovaná ropa nejdříve podrobí hydrogenačnímu odsíření a pak následnému zpracování na kyselém katalysátoru, jako je ZSM-5, způsob podle vynálezu pracuje se sníženou spotřebou vodíku, protože byly dříve odstraněny olefiny. Rovněž tak tím, že se hydrogenační odsíření provádí po počátečním zpracování, je eliminována tvorba merkaptanu na zeolitovém katalysátoru kombinací H_2S -olefin, což potenciálně vede k vyššímu odsíření nebo ke snížení nutnosti dalšího

zpracovávání produktu, například jak je popsáno v US přihlášce č. 08/001 681.

Tento způsob lze používat k odsiřování lehkých nebo úplných ropných frakcí, zatímco se udržuje oktan, přičemž se předejde nutnosti reformování těchto frakcí nebo alespoň nutnosti reformovat tyto frakce na dříve uvažovaný nutný stupeň.

V praxi může být žádoucí hydrogenačně rafinovat krakovanou ropu před uvedením ve styk s katalysátorem v prvním aromatisačním/krakovacím stupni, čímž se sníží obsah dienu v ropě a tak se prodlouží délka cyklu katalysátoru. Probíhá tak pouze omezený stupeň saturace olefinu v předběžně zpracované surovině a současně probíhá menší rozsah odsíření.

Jedna z násad tohoto způsobu obsahuje ropnou frakci obsahující síru, vroucí v rozmezí varu benzinu. Násadami tohoto typu jsou typicky lehké ropné látky vroucí v rozmezí C_6 až 166 °C, úplné ropné frakce typicky vroucí v rozmezí C_5 až 216 °C, těžší ropné frakce vroucí v rozmezí 127 až 211 °C nebo těžké benzinové frakce vroucí v rozmezí 166 až 260 °C, s výhodou 166 až 211 °C. V mnoha případech násada má 95 procentních bodů (stanoveno podle ASTM D 86) alespoň 163 °C a s výhodou alespoň 177 °C, například 95 procentních bodů alespoň 193 °C nebo alespoň 220 °C.

Katalytické krakování je vhodným zdrojem krakovaných rop, obvykle se může použít fluidní katalytické krakování (FCC), ale také tepelné krakovací postupy, jako je koksování, pro přípravu použitelných násad, jako je koksárenský těžký benzin, pyrolysní benzin a další tepelně krakované ropné produkty.

Způsob lze provádět s celkovou benzinovou frakcí získanou z katalytického nebo tepelného krakovacího stupně nebo alternativně s jeho částí. Vzhledem k tomu, že síra má tendenci se koncentrovat ve výševroucích frakcích, je výhodné, zejména je-li omezena kapacita jednotky, oddělit výševroucí frakce a zpracovat je ve stupních podle vynálezu bez

zpracovávání níževroucích frakcí. Teplota řezu mezi zpracovanými a nezpracovanými frakcemi se může měnit podle přítomných sirných sloučenin, ale obvykle je vhodná teplota řezu v rozmezí od 38 °C do 150 °C, ještě obvykleji v rozmezí 93 °C a 150 °C. Přesná vybraná teplota řezu závisí na specifikaci síry v benzinovém produktu, jakož i na typu přítomných sloučenin síry: nižší teploty řezu jsou typicky nutné pro produkty s nižší specifikací síry. Síra, která je přítomna ve složkách vroucích pod 65 °C je převážně ve formě merkaptanů, které lze odstranit extrakčními postupy, jako je Merox, ale pro odstranění thiofenu a dalších cyklických sloučenin síry přítomných ve výševroucích složkách, například ve frakcích vroucích nad 82 °C, je vhodná hydrogenační rafinace. Zpracování níževroucích frakcí extrakčním způsobem spojeným s hydrogenační rafinací výševroucích složek může proto představovat výhodný ekonomický postup. Vyšší teploty řezu jsou výhodné pro minimalisaci množství násady, která prochází do hydrorafinátoru a konečný výběr teploty řezu spolu s ostatními možnostmi způsobu, jako je extrakční odsiřování, se proto provádí v souhlasu se specifikacemi produktu, omezeními přívodu a ostatními faktory.

Obsah síry krakované frakce závisí na obsahu síry v násadě dodávané do krakovací jednotky, jakož i na rozmezí varu vybrané frakce použité jako násada při tomto způsobu. Lehčí frakce mají například tendenci mít nižší obsah síry než výševroucí frakce. Z praktického hlediska obsah síry překračuje 50 ppm hmotnostně a obvykle je v nadbytku 100 ppm hmotnostně a ve většině případů v nadbytku 500 ppm hmotnostně. Pro frakce, které mají 95 procentních bodů nad 193 °C, může obsah síry překročit 1000 ppm hmotnostně a může být vysoký 4000 nebo 5000 ppm hmotnostně nebo i vyšší, jak je uvedeno níže. Obsah dusíku není tak charakteristický pro násadu jako obsah síry a s výhodou není větší než 20 ppm hmotnostně, i když vyšší hladiny dusíku, například až do 50 ppm hmotnostně,

lze najít v určitých výševroucích násadách s 95 procentními body 193 °C v nadbytku. Obsah dusíku však obvykle není větší než 250 nebo 300 ppm hmotnostně. Výsledkem krakování, které předchází stupně podle předloženého vynálezu, násada ke stupni hydrogenačního odsíření je olefinická, s obsahem olefinu alespoň 5 a ještě častěji v rozmezí 10 až 20, například 15 až 20 % hmotnostních, s výhodou má násada obsah olefinu 10 až 20 % hmotnostních, obsah síry od 100 do 5000 ppm hmotnostně, obsah dusíku 5 až 250 ppm hmotnostně a obsah benzenu alespoň 5 % objemových. V tepelně krakovaných ropách jsou často přítomny dieny, ale, jak je popsáno níže, s výhodou se odstraňují hydrogenačně ve stupni předběžného zpracování.

Násada, která se nastříkuje do způsobu současně, obsahuje lehkou frakci vroucí v rozmezí varu benzinu, která je relativně bohatá na aromáty, zejména benzen. Tato benzenem bohatá násada typicky obsahuje alespoň 5 % objemových benzenu, přesněji 20 % objemových až 60 % objemových benzenu. Specifickým rafinačním zdrojem pro tuto frakci je reformátová frakce. Tato frakce obsahuje menší množství lehkých uhlovodíků, typicky méně než 10 % C₅ a nižších uhlovodíků a malá množství těžších uhlovodíků, typicky méně než 15 % C₇+ uhlovodíků. Tyto současně nastříkované reformátové násady obvykle obsahují velmi nízká množství síry, protože byly obvykle před reformováním podrobeny odsíření.

Jako příklady lze uvést reformáty z reformovacích jednotek s pevným ložem, kývajícím ložem nebo pohyblivým ložem. Nejpoužívanější reformátovou frakcí je destilační frakce s úzkým rozmezím teploty varu, to je reformát, kde nejlehčí a nejtěžší podíly jsou odstraněny destilací. Jedná se s výhodou o reformát mající úzké rozmezí teploty varu, například C₆ nebo C₆/C₇ frakce. Tuto frakci lze získat jako komplexní směs uhlovodíků získaných jako přední frakce dehexanisační kolony stékající z depentanisační kolony. Směs se může lišit v širokém rozmezí v závislosti na počtu faktorů

zahrnujících hloubku operace v reformátoru a násadu reformátoru. Tyto proudy obvykle mají C_5 , C_4 a nižší uhlovodíky odstraněné v depentanisátoru a debutanisátoru. Proto obvykle reformátová destilační frakce s úzkým rozmezím teploty varu obsahuje alespoň 70 % hmotnostních C_6 uhlovodíků a s výhodou alespoň 90 % hmotnostních C_6 uhlovodíků. Ostatními zdroji násady bohaté na benzen jsou lehký benzin, koksárenský benzin nebo pyrolysní benzin.

Tyto frakce bohaté na benzen se podle rozmezí teploty varu mohou definovat koncovou teplotou varu 121 °C a s výhodou ne vyšší teplotou varu než 110 °C. S výhodou teplota varu spadá mezi 38 °C a 180 °C, a ještě výhodněji mezi 66 °C a 93 °C a nejvýhodněji v rozmezí 71 °C a 93 °C.

Následující tabulka 1 uvádí vlastnosti použitelného 121 °C C_6 - C_7 reformátu s úzkým rozmezím teploty varu.

Tabulka 1

C_6 - C_7 reformát s úzkým rozmezím teploty varu

RON - oktanové číslo stanovené výzkumně	82,6
MON - oktanové číslo stanovené motorovou metodou	77,3
složení, % hmotnostní	
i- C_5	0,9
n- C_5	1,3
C_5 naf	1,5
i- C_6	22,6
n- C_6	11,2
C_6 naf	1,1
benzen	32
i- C_7	8,4
n- C_7	2,1
C_7 naf	0,4
toluen	17,7
i- C_8	0,4

n-C ₈	0
C ₈ arom	0,4

Tabulka 2 uvádí vlastnosti výhodnější benzenem bohaté frakce s úzkým rozmezím teploty varu, která obsahuje více parafinických podílů.

Tabulka 2

Benzenem bohatá reformátová frakce s úzkým rozmezím teploty varu

RON -oktanové číslo stanovené výzkumně	78,5
MON- oktanové číslo stanovené motorovou metodou	74
složení, % hmotnostní	
i-C ₅	1
n-C ₅	1,6
C ₅ naf	1,8
i-C ₆	28,6
n-C ₆	14,4
C ₆ naf	1,4
benzen	39,3
i-C ₇	8,5
n-C ₇	0,9
C ₇ naf	0,3
toluen	2,3

Pracovní postup

Vybraná násada vroucí v rozmezí varu benzinu, obsahující síru, spolu se současně se nastříkující násadou bohatou na benzen se zpracuje ve dvou stupních, nejprve jejich zaváděním přes tvarově selektivní kyselý katalysátor. V tomto stupni olefiny v krakované ropě alkylují benzen a ostatní aromáty na alkylaromáty, přičemž se současně zvyšuje obsah olefinů

vznikajících selektivně usměrněným krakováním nízkooktanových parafinů a olefinů z jedné nebo z obou složek násady. Olefiny a nafteny se mohou podrobit konverzi na aromáty, ale stupeň aromatisace je omezen tím, že se v tomto stupni způsobu používají relativně mírné podmínky, zejména teplota. Odtok z tohoto stupně se potom vede do hydrorafinačního stupně, kde se sloučeniny síry přítomné v ropné násadě, které se v prvním stupni převážně nezměnily, převedou na anorganickou formu (H_2S), která umožňuje odstranění v odlučovači a následující hydrogenační odsíření. Vzhledem k tomu, že v prvním stupni na kyselém katalysátoru nevznikají žádné produkty, které by rušily operace v druhém stupni, může odtok z prvního stupně přepadat přímo do druhého stupně, aniž by byl nutný separační mezistupeň.

Velikost částic a druh katalysátorů použitých v obou stupních se obvykle určí typem použitého postupu, jako je zpětný tok, kapalná fáze, postup na pevném loži; tok vzhůru, pevné lože, postup stékání tenkým pramínkem; ebulace (var), postup na fluidním loži; nebo transport, postup na fluidním loži. Veškerá tato různá známá schemata postupu jsou možná, i když zpětný tok a uspořádání na pevném loži je vzhledem k jednoduchosti operace výhodné.

První stupeň postupu

Spojené násady se nejprve zpracují uvedením ve styk s kyselým katalysátorem za podmínek, které vedou k alkylaci benzenu olefiny za vzniku alkylaromátů. Převážná část benzenu pochází ze souběžně zaváděné násady, to je reformátu, i když probíhá určitá aromatisace olefinů, které jsou přítomny v ropné násadě a vzniká tak další benzen. Mírné podmínky, zejména teplota, používané při tomto stupni, obvykle předcházejí velkému stupni aromatisace olefinů a naftenů. Normálně není konverze olefinů a naftenů na nové aromáty větší než 25 % hmotnostních a je obvykle nižší, například ne více než 20 % hmotnostních. Za nejmírnějších podmínek v prvním

stupni může být celkový obsah aromátů v konečném hydrorafinačním produktu skutečně nižší než jaký je ve spojených násadách, což je výsledkem určité hydrogenace aromátů probíhající ve druhém stupni reakce.

Selektivně usměrňované krakování nízkooktanových parafinů, hlavně n-parafinů, a olefinů probíhá tak, že se zvyšuje oktan produktu za zvýšené produkce olefinu, které může také vést k alkylaci aromátů, zejména benzenu. Tyto reakce probíhají za mírných podmínek a ztráty výtěžku se udržují na nízké hladině. Během obou stupňů postupu jsou celkové kapalně výtěžky typicky alespoň 90 % objemových a mohou být i vyšší, například 95 % objemových. V některých případech mohou být kapalně výtěžky vyšší než 100 % objemových, jakožto důsledek objemové expanse probíhajících reakcí.

Souhrnně je první stupeň postupu označován jako selektivně usměrňované krakování nízkooktanových složek v násadě za současné alkylace aromátů. Olefiny pocházejí z násady jakož i z přírůstku vznikajícího krakováním spojené násady parafinů a olefinů. Rovněž může docházet k určité isomerisaci n-parafinů na rozvětvené parafiny s vyšším oktanem, což přispívá k dalšímu přírůstku oktanu v konečném produktu. Hladiny benzenu se snižují tak, jak se zvyšuje alkylace při vyšších teplotách prvního stupně, přičemž konverse benzenu je běžně v rozmezí 10 až 60 %, častěji 20 až 50 %.

Podmínky používané v tomto stupni postupu jsou pro tyto reakce výhodné. Typicky jsou teploty pro první stupeň od 150 do 455 °C, s výhodou od 177 do 425 °C. Tlak v této reakční zóně není kritický, protože neprobíhá hydrogenace, i když nižší tlak v tomto stadiu má tendenci podporovat tvorbu olefinů krakováním nízkooktanových složek proudu násady. Tlak je proto závislý převážně na možnostech provedení a běžně je 445 až 10445 kPa, s výhodou 2170 až 7000 kPa, s prostorovou rychlostí od 0,5 do 10 LHSV (hod⁻¹), normálně 1 až 6 LHSV

(hod^{-1}). Poměry vodíku k uhlovodíku jsou běžně od 0 do 890 n.l.l^{-1} , s výhodou 18 až 445 n.l.l^{-1} a jsou voleny tak, aby se minimalisovalo stárnutí katalysátoru.

Změna objemu materiálu vroucího v rozmezí varu benzínu běžně probíhá v prvním stupni. K určitému poklesu v kapalném objemu produktu dochází následkem konverse níževroucích produktů (C_5 -), ale konverse na C_5 - produkty není běžně větší než 10 % objemových a obvykle je pod 5 % objemových. K dalšímu poklesu objemu normálně dochází následkem konverse olefinů na aromatické sloučeniny nebo jejich inkorporace do aromatů, ale s omezenou aromatisací, což není normálně signifikantní. Jestliže násada obsahuje signifikantní množství výševroucích komponent, množství C_5 - produktů může být relativně nižší a z tohoto důvodu je použití výševroucích rop výhodné, zejména použití frakcí s 95 procentními body nad 177 °C a ještě výhodněji nad 193 °C nebo i výše, například nad 205 °C. Avšak normálně 95 procentních bodů nepřesáhne 270 °C a obvykle nepřesahuje 260 °C.

Katalysátor používaný v prvním stupni postupu má dostatečně kyselé funkční skupiny, aby proběhlo požadované krakování, aromatisace a alkylační reakce. Pro tento účel má katalysátor signifikantní stupeň kyselé aktivity a pro tento účel nejvýhodnějšími katalytickými materiály jsou pevná, krystalická molekulární síta mající střední velikost pórů a topologii látek chovajících se jako zeolity, které v aluminosilikátové formě mají index napětí 2 až 12. Výhodnými katalysátory pro tento účel jsou zeolitické katalytické materiály se střední velikostí pórů, například kyselý působící materiály s topologií aluminosilikátových zeolitů o střední velikosti pórů. Těmito zeolitickými katalytickými materiály jsou například takové materiály, které mají ve své aluminosilikátové formě index napětí mezi 2 a 12. Jako odkaz pro definici indexu napětí je možno uvést US patent č. 4 784 745, kde je uveden popis měření této hodnoty, jakož i detaily

o řadě katalytických materiálů s příslušnou topologií a poresní strukturou použitelnou pro tyto účely.

Výhodnými aluminosilikátovými zeolity se střední velikostí pórů jsou ty, které mají topologii ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50 nebo MCM-22, MCM-36, MCM-49 a MCM-56, s výhodou v aluminosilikátové formě. (Novější katalytické materiály identifikované jako MCM a čísla jsou popsány v následujících patentech: zeolit MCM-22 je popsán v US patentu č. 4 954 325, MCM-36 v US patentech č. 5 250 277 a 5 292 698, MCM-49 v US patentu č. 5 236 575 a MCM-56 v US patentu č. 5 362 697). Lze také použít další katalytické materiály s příslušnou kyselou funkcionalitou. Zvláštní skupinou použitelných katalytických materiálů jsou například zeolitové materiály s velkými póry, které mají index napětí až do 2 (v aluminosilikátové formě). Zeolity tohoto typu jsou mordenit, zeolit beta, faujasity, jako je zeolit Y a ZSM-4. Rovněž tak lze použít žáruvzdorné pevné materiály, které mají požadovanou kyselou aktivitu, strukturu pórů a topologii.

Katalysátor má mít dostatečnou kyselou aktivitu pro převedení příslušných složek násady ropy, jak bylo popsáno výše. Jedním měřítkem této kyselé aktivity katalysátoru je číslo alfa. Alfa test je popsán v US patentu č. 3 354 078 a v J. Catalysis, 4, 527 (1965), 6, 278 (1966) a 61, 395 (1980). Experimentální podmínky testu použitého pro stanovení hodnot alfa vztahující se na tento popis zahrnují konstantní teplotu 538 °C a variabilní průtokovou rychlost, jak je detailně popsáno v J. Catalysis, 61, 395 (1980). Katalysátor používaný v tomto stupni postupu má vhodnou alfa aktivitu alespoň 20, obvykle v rozmezí 20 až 800 a s výhodou alespoň 50 až 200. Je nevhodné, aby tento katalysátor měl příliš vysokou kyselou aktivitu, protože je žádoucí, aby proběhlo pouze krakování a takový přesmyk v násadě ropy, protože je nutné udržet oktan

bez vážné redukce objemu produktu vroucího v rozmezí varu benzinu.

Účinná složka katalysátoru, například zeolitu se obvykle používá v kombinaci s pojivem nebo substrátem, protože velikost částic čistých zeolitových materiálů je příliš malá a vedla by k značnému poklesu tlaku v katalysátorovém loži. Tímto pojivem nebo substrátem, které se s výhodou při tomto způsobu používají, je vhodně jakýkoliv žáruvzdorný materiál. Jako příklady těchto dobře známých materiálů lze například uvést oxid křemičitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý, oxid křemičitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid titaničitý, oxid hlinitý.

Katalysátor používaný v tomto stupni postupu může být prostý jakékoliv kovové složky vhodné pro hydrogenaci nebo může obsahovat kovovou hydrogenační funkční skupinu. Jestliže bylo zjištěno, že je žádoucí použít za těchto aktuálních podmínek s určitou násadou kovy, jako jsou basické kovy VIII. skupiny, zejména molybden, nebo jejich kombinace, je jejich použití obvykle vhodné. Vzácné kovy, jako jsou platina nebo palladium, běžně neposkytují žádnou výhodu oproti použití niklu nebo jiných basických kovů.

Druhý stupeň hydrogenační rafinace

Hydrogenační rafinace výtoku z prvního stupně se může provádět uvedením násady ve styk s hydrorafinačním katalysátorem. Za hydrorafinačních podmínek se alespoň část síry přítomné v ropě, která prošla nezměněna krakovacím/aromatisačním stupněm, převede na sirovodík, který se odstraní průchodem hydrogenačně odsířeného odtoku odlučovačem umístěným za hydrorafinátor. Hydrogenačně odsířený produkt vře v podstatě ve stejném rozmezí varu jako násada (rozmezí varu benzinu), ale má nižší obsah síry než násada. Hladiny síry v produktu jsou běžně pod 300 ppm hmotnostně a v převážné části případů pod 50 ppm hmotnostně. Obsah dusíku je také snížen na hladiny běžně pod 50 ppm hmotnostně, obvykle pod 10 ppm

hmotnostně, tím, že se dusík převede na amoniak, který se také odstraní v separačním stupni.

Provádí-li se před prvním stupněm katalytického postupu předběžná úprava, může se použít stejný typ hydrorafinačního katalysátoru, jako se používá ve druhém stupni postupu, ale podmínky mohou být mírnější, aby se minimalisovalo nasycení olefinů a spotřeba vodíku. Protože nasycení první dvojné vazby dienů je kineticky/termodynamicky upřednostňováno před nasycením druhé dvojné vazby, je toho možno dosáhnout výběrem vhodných podmínek. Vhodné kombinace parametrů postupu, jako jsou teplota, tlak vodíku a zejména prostorová rychlost, lze stanovit empiricky. Odtok z předběžné úpravy může přímo přepadat do prvního stupně postupu s jakoukoliv mírně exotermní reakcí vznikající z hydrogenačních reakcí, která poskytuje zvýšení teploty užitečné pro iniciování převážně endotermních reakcí prvního stupně postupu.

V souhlasu s cílem udržení oktanu v produktu a objemu se konverse na produkty vroucí pod teplotním rozmezím varu benzínu (C_5 -) během druhého hydrodesulfuračního stupně udržuje na minimu. Teploty tohoto stupně se vhodně pohybují od 220 do 454 °C, s výhodou od 260 do 400 °C, přičemž přesný výběr závisí na požadovaném odsíření pro danou násadu s vybraným katalysátorem. Teplota vzrůstá za exotermních reakčních podmínek, přičemž pro většinu podmínek je vzrůst běžně o 11 až 55 °C a teploty vstupu do reaktoru jsou s výhodou v rozmezí 260 až 400 °C.

Protože odsíření krakovaných rop běžně probíhá snadno, mohou se použít nízké až mírné tlaky, například od 445 do 10443 kPa, s výhodou od 2170 do 7000 kPa. Tlaky jsou celkové tlaky systému na vstupu do reaktoru. Tlak se běžně volí takový, aby se udržela požadovaná rychlost stárnutí používaného katalysátoru. Prostorová rychlost (stupně hydrogenačního odsíření) je běžně 0,5 až 10 LHSV (hod^{-1}), s výhodou 1 až 6 LHSV (hod^{-1}). Poměr vodíku k uhlovodíku v náсадě

je typicky 90 až 900 n.l.l⁻¹, obvykle 180 až 445 n.l.l⁻¹. Rozsah odsíření závisí na obsahu síry v násadě a samozřejmě na specifikaci pro síru v produktu s odpovídajícím výběrem reakčních parametrů. Normálně pracuje postup za kombinace podmínek takových, aby odsíření bylo alespoň 50 %, s výhodou alespoň 75 %, ve srovnání s obsahem síry v násadě. Obsah dusíku není nutné příliš snižovat, ale nízký obsah dusíku může zlepšovat účinnost katalysátoru ve druhém stupni postupu. Běžně odstranění dusíku, které doprovází odsiřování, poskytuje přijatelný obsah organického dusíku v násadě pro druhý stupeň postupu.

Jako katalysátor používaný ve stupni hydrogenačního odsiřování je vhodný běžný desulfurační katalysátor připravený z kovu VI. skupiny a/nebo VIII. skupiny na vhodném substrátu. Jako kovy VI. skupiny se obvykle používají molybden nebo wolfram a jako kovy VIII. skupiny obvykle nikl nebo kobalt. Typické jsou kombinace jako Ni-Mo nebo Co-Mo. Při tomto postupu jsou také použitelné ostatní kovy mající hydrogenační funkcionalitu. Nosičem pro katalysátor je běžně porézní pevná látka, obvykle oxid hlinitý, nebo oxid křemičitý-oxid hlinitý, ale lze též běžně použít další porézní pevné látky, jako jsou oxid hořečnatý, oxid titaničitý nebo oxid křemičitý, buď samotné nebo smíšené s oxidem hlinitým nebo se směsí oxidu křemičitého a oxidu hlinitého.

Velikost částic a typ katalysátoru se obvykle stanoví podle typu konverzního postupu, který se má provést, jako jsou zpětný tok, kapalná fáze, postup na pevném loži; tok vzhůru, pevné lože, postup s kapalnou fází; ebulace (var), postup na fixovaném fluidním kapalném loži nebo postup v plynné fázi; nebo postup v kapalně nebo plynné fázi, transport, postup ve fluidním loži, jak bylo uvedeno výše, přičemž výhodný je postup se zpětným tokem fixovaným ložem.

Příklady provedení vynálezu

Tři objemové díly frakce vroucí při 99 °C+ FCC ropy se smísí s jedním dílem reformátu s úzkým rozmezím teploty varu, čímž vznikne kombinovaná násada, jejíž složení a vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Spojená násada se zavádí spolu s vodíkem do reaktoru s pevným ložem obsahujícím katalysátor ZSM-5, který má vlastnosti shrnuté v tabulce 4.

Tabulka 3

vlastnosti FCC ropa/reformát

složení, % hmotnostní	
n-pentan	0,4
isopentan	0,3
cyklopentan	0,5
C ₆ -C ₁₀ n-parafiny	5,0
C ₆ -C ₁₀ isoparafiny	16,3
C ₆ -C ₁₀ olefiny a cykloolefiny	11,4
C ₆ -C ₁₀ nafteny	5,8
benzen	9,2
C ₇ -C ₁₀ aromáty	34,2
C ₁₁ +	17,0
celková síra, % hmotnostní	0,14
dusík, ppm hmotnostně	71
vlastnosti	
čistý oktan výzkumně	90,9
oktan motorovou metodou	80,6
bromové číslo	36,3
hustota, 60 °C, g/cm ³	0,7977

Tabulka 4

vlastnosti ZSM-5 katalysátoru

zeolit	ZSM-5
pojivo	oxid hlinitý
zeolit, náplň, % hmotnostní	65
pojivo, % hmotnostní	35
katalysátor alfa	110
velikost povrchu, m^2g^{-1}	315
objem pórů, cm^3/g	0,65
hustota, skutečná, g/cm^3	2,51
hustota, částice, g/cm^3	0,954

Celkový odtok z prvního reaktoru přepadává do druhého reaktoru s pevným ložem obsahujícím komerční katalysátor $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Akzo K742-3Q). Rychlost zavádění násady je konstantní, takže prostorová hodinová rychlost kapaliny na katalysátoru ZSM-5 je $1,0 \text{ hod}^{-1}$ a $2,0 \text{ hod}^{-1}$ na hydrorafinačním katalysátoru. Celkový tlak v reaktoru se udržuje na 4171 kPa a současně s ropou zaváděný vodík je konstantní 356 n.l.l^{-1} . Teplota v reaktoru se ZSM-5 se mění od 205 do 427 °C, zatímco teplota hydrorafinačního reaktoru je 260 až 370 °C. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5

Výsledky zušlechťování kombinace ropa/reformát

ZSM-5 teplota °C	204	388	427	727
hydrorafinační reaktor °C	371	371	371	260
konverse benzenu, procenta	13	39	41	38
spotřeba H_2 , n.l.l^{-1}	65	45	47	5,4
výtěžek C_5+ , objemová % násady	101,7	95,6	92,1	90,8
aromatisace C_6 - C_{10} olefinů/naftenů (22)	(2)		5	20

výtěžek, hmotnostní % HC násady

C ₁ -C ₂	0,1	0,3	0,6	0,5
propan	0	1,3	2,7	2,5
n-butan	0	1,5	2,3	2,3
isobutan	0	1,6	2,2	2,1
n-pentan	0,5	1,2	1,4	1,4
isopentan	0,2	2,5	2,3	2,1
penteny	0	0	0	0,2
celkově C ₆ +	99,7	91,8	88,7	88,8
C ₆ -C ₁₀ n-parafiny	8	4,7	3,8	3,8
C ₆ -C ₁₀ isoparafiny	23,2	17	15,6	15,3
C ₆ -C ₁₀ olefiny	0	0	0	0,6
benzen	7,9	5,6	5,4	5,6
C ₆ -C ₁₀ nafteny	13,6	12,3	11,1	7,8
C ₇ -C ₁₀ aromáty	31,7	37,5	38,9	41,2
C ₁₁ +	15,2	15,4	14,2	14
celková síra, ppm hmotnostně	75	32	20	31
dusík, ppm hmotnostně	2	3	3	56
C ₅ + oktan výzkumně	77,4	88,2	89,5	91,8
C ₅ + oktan motorovou metodou	72,9	81,2	81,9	83,3

Poznámka: hodnoty uvedené v () reprezentují negativní hodnoty (pokles) a znamenají, že produkt obsahuje méně aromátů než bylo v násadě.

Jak je patrné z tabulky 5, zvýšení teploty na ZSM-5 při konstantních hydrorafinačních podmínkách vede ke zvýšení oktanu a snížení výtěžku C₅+. Byla také pozorována signifikantní konverze benzenu kolem 40 % při teplotách 399 až 427 °C na ZSM-5 ve srovnání s 13 %, které způsobuje nasycení na hydrorafinačním katalysátoru. Rovněž tak lze dosáhnout hladiny odsíření nad 94 %. Spotřeba vodíku klesá se zvýšenou teplotou ZSM-5 a je způsobena zvýšenou konversí olefinů z krakované ropy na kyselém katalysátoru spíše než reakcemi spotřebovávajícími vodík na hydrorafinačním katalysátoru.

Spotřeba vodíku se může dále snížit snížením teplot hydrrafinace na 260 °C, přičemž dochází k malému účinku na hydrogenační odsíření. Nižší teplota hydrrafinace také vede ke zvýšení oktanu v produktu, protože se sníží nasycení aromatů. Aromatisace olefinů a naftenů v násadě se udržuje na nízké hladině a během obou stupňů postupu, hladina aromatů může být dokonce nižší, než byla v násadě. Výtěžky kapaliny jsou vysoké ve všech případech, přičemž nejvyšší výtěžky se získají při nízkých teplotách prvního stupně, kdy může dojít ke zvýšení objemu produktu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob hydrogenačního odsíření spojené uhlovodíkové násady, která sestává z frakcí obsahujících síru, olefiny a benzen a snížení obsahu benzenu v násadě,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e s e

(a) v prvním stupni uvede ve styk kombinovaná násada sestávající

1) z frakce krakované ropy obsahující síru, přičemž tato frakce vře v rozmezí varu benzínu, a obsahuje parafiny, včetně nízkooktanových n-parafinů, olefiny a aromáty, a

2) z frakce vroucí v rozmezí varu benzínu, která obsahuje benzen,

za mírných krakovacích podmínek tvořených teplotou mezi 204 až 427 °C s pevným kyselým katalysátorem, tvořeným v podstatě zeolitem ZSM-5 o střední velikosti pórů majícím kyselou účinnost a majícím hodnotu alfa mezi 20 a 200, čímž se alkyluje benzen olefiny za vzniku alkylaromátů a krakují se parafiny a olefiny v násadě a vzniká meziprodukt se sníženým obsahem benzenu vzhledem ke kombinované násadě, a

(b) ve druhém stupni se tento meziprodukt uvede ve styk s hydrodesulfuračním katalysátorem za podmínek zvýšené teploty, zvýšeného tlaku a atmosféry obsahující vodík, čímž se převedou sloučeniny obsahující síru v meziproduktu na anorganickou síru a vznikne odsířený produkt obsahující normálně kapalnou frakci vroucí v rozmezí varu benzínu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e frakce krakované ropy obsahuje lehké ropné frakce mající teplotu varu v rozmezí C₆ až 166 °C.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e frakce krakované ropy obsahuje úplnou ropnou frakci mající teplotu varu v rozmezí C₅ až 216 °C.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že frakce krakované ropy obsahuje těžkou ropnou frakci mající teplotu varu v rozmezí 166 až 260 °C.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že násadou krakované ropy je katalyticky krakovaná frakce olefinické ropy.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že frakcí obsahující benzen je reformátová frakce.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrodesulfurační katalysátor obsahuje kov VIII. skupiny a kov VI. skupiny.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první stupeň se provádí při tlaku 379 až 10446 kPa, prostorové rychlosti 0,5 až 10 LHSV a poměr vodíku k uhlovodíku je 0 až 890 n.l.l⁻¹.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrogenační odsiřování se provádí při teplotě 204 až 427 °C, tlaku 379 až 10446 kPa, prostorové rychlosti 0,5 až 10 LHSV a poměr vodíku k uhlovodíku je 89 až 890 n.l.l⁻¹.

10. Způsob zušlechťování frakcí, obsahujících síru, vroucích v rozmezí varu benzinu a obsahujících mononukleární aromáty, včetně benzenu, olefiny a parafiny a snížení obsahu benzenu v těchto frakcích, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se frakce vroucí v rozmezí varu benzinu obsahující mononukleární aromáty, včetně benzenu, olefiny a nízkooktanové parafiny, a obsahující krakované ropné frakce s obsahem síry a současně reformát bohatý na benzen, v prvním stupni za mírných krakovacích podmínek, zahrnujících teplotu mezi 204 a 427 °C,

uvede ve styk s pevným kyselým katalysátorem o střední velikosti částic, tvořeným v podstatě zeolitem ZSM-5 majícím kyselou účinnost a majícím hodnoty alfa mezi 20 a 200, při tlaku 2172 až 6998 kPa, prostorové rychlosti 1 až 6 LHSV a poměru vodíku k uhlovodíku od 17,8 do 445 n.l.l⁻¹, čímž se benzen alkyluje olefiny za vzniku alkylaromátů a krakují se olefiny a nízkooktanové parafiny v násadě, přičemž konverse olefinů a naftenů na aromáty je menší než 25 % hmotnostních, konverse benzenu je od 10 do 60 %, za vzniku meziproduktu se sníženým obsahem benzenu vzhledem k násadě, tento meziprodukt se hydrogenačně odsiřuje v přítomnosti hydrodesulfuračního katalysátoru při teplotě 260 až 427 °C, tlaku 2172 až 6998 kPa, prostorové rychlosti 1 až 6 LHSV a poměru vodíku k uhlovodíku 178 až 445 n.l.l⁻¹, čímž se převedou sloučeniny obsahující síru v meziproduktu na anorganickou síru a vznikne odsířený produkt s celkovým kapalným výtěžkem alespoň 90 % objemových, a nafteny se převedou na aromáty z méně než 25 % hmotnostních, s konversí benzenu z 10 až 60 %, přičemž vznikne meziprodukt se sníženým obsahem benzenu vzhledem k násadě, tento meziprodukt se hydrogenačně odsiřuje v přítomnosti hydrodesulfuračního katalysátoru při teplotě 260 až 427 °C, tlaku 2172 až 6998 kPa, prostorové rychlosti 1 až 6 LHSV a poměru vodíku k uhlovodíku 178 až 445 n.l.l⁻¹, čímž se převedou sloučeniny obsahující síru v meziproduktu na anorganické sloučeniny síry a vznikne odsířený produkt s celkovým kapalným výtěžkem alespoň 90 % objemových.