



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 00 474 T2 2004.01.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 255 804 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 00 474.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB01/00564

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 904 157.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/060950

(86) PCT-Anmeldetag: 09.02.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.08.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.11.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 16.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.01.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C10G 49/00

C10G 69/10

(30) Unionspriorität:

0003574 17.02.2000 GB  
0019039 04.08.2000 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Johnson Matthey plc, London, GB

(72) Erfinder:

CREWDSON, John, Bernard, Thirsk, North  
Yorkshire YO7 4HD, GB; ABBOTT, Edward, Peter,  
Eaglescliffe, Cleveland TS16 9EJ, GB; FOWLES,  
Martin, N. Whitby, North Yorkshire YO21 2JQ, GB

(74) Vertreter:

Andrae Flach Haug, 81541 München

(54) Bezeichnung: ENTSCHWEFELUNGSVERFAHREN

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

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

## Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Entschwefelung, und insbesondere die Entschwefelung eines Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts, das einem stromabwärts liegenden katalytischen Prozess, beispielsweise einer Dampfreformierung, unterzogen werden soll. Die Entschwefelung ist notwendig, da viele Katalysatoren, die für die stromabwärts erfolgende Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen verwendet werden, durch Schwefelverbindungen, die im Allgemeinen in Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukten enthalten sind, vergiftet werden.

[0002] Einige Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid, können einfach dadurch entfernt werden, dass das Einsatzprodukt bei erhöhter Temperatur durch ein Bett eines Schwefel-Absorbens geleitet wird. Oft werden Zusammensetzungen aus Zinkoxid, -carbonat oder basischem Zinkcarbonat für das Entfernen von Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 250°C verwendet. Andere Schwefelverbindungen, wie Mercaptane, Disulfide und Thiophene, werden jedoch durch ein derartiges Schwefel-Absorbens nicht ohne weiteres entfernt. Um derartige organische Schwefelverbindungen zu entfernen, ist es üblich, das Einsatzprodukt einem Hydroentschwefelungsschritt zu unterziehen, bei dem das Einsatzprodukt zusammen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, typischerweise im Bereich von 150 bis 300°C, durch ein Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators, typischerweise ein Molybdat von Cobalt und/oder Nickel, geleitet wird. Die organischen Schwefelverbindungen werden reduziert, wobei Schwefelwasserstoff erzeugt wird, der dann auf die oben genannte Weise mit einem teilchenförmigen Schwefel-Absorbens entfernt werden kann.

[0003] Die Hydroentschwefelung benötigt jedoch eine Quelle für Wasserstoff. Bei vielen Prozessen ist eine Quelle für Wasserstoff verfügbar, und tatsächlich wird dort, wo das Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt Prozessen wie einer Dampfreformierung unterzogen wird, Wasserstoff erzeugt, und ein Teil dieses Wasserstoffs kann rezykliert werden, um den Wasserstoff bereit zu stellen, der für die Hydroentschwefelung benötigt wird. Zum Beispiel beschreibt EP 1 002 779 einen Prozess, bei dem ein Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt einer Hydroentschwefelung, einer Schwefelentfernung und einer katalytischen Dampfreformierung unterzogen wird, wobei ein Teil des Produkts aus dem reformierten Gas über eine Dampfstrahlausgeeinrichtung rezykliert wird, um Wasserstoff für den Schritt der Hydroentschwefelung bereit zu stellen. US 4 976 747 und US 4 181 503 beschreiben Prozesse zur Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellen, wobei Sauerstoff aus natürlichem Gas entfernt wird, indem wasserstoffreiches Gas dem natürlichen Gas zugesetzt wird und die Mischung vor der Hydroentschwefelung, der Absorption von Schwefelwasserstoff, der Dampfreformierung

und den Konvertierungsreaktionen einem Oxidator eingespeist wird. Das wasserstoffreiche Gas wird bereit gestellt, indem ein Teil des Produkts aus der Konvertierungsreaktion, die dem Schritt der Dampfreformierung folgt, rezykliert wird. Bei einigen Prozessen ist das Rezyklieren von Wasserstoff jedoch ungünstig.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft die Bewirkung der Entschwefelung dort, wo eine externe Quelle für Wasserstoff nicht zur Verfügung steht und eine Rezyklierung von Wasserstoff aus stromabwärts liegenden Prozessen ungünstig ist.

[0005] Es wurde im GB 2 050 413 vorgeschlagen, organische Schwefelverbindungen vor der Reformierung aus einem Einsatzprodukt dadurch zu entfernen, dass das Einsatzprodukt und der Dampf in Gegenwart eines in den Reformerröhren angeordneten alkalischen Absorbens Temperaturen von über 800°C ausgesetzt werden, ehe das Einsatzprodukt mit dem Reformierungskatalysator in Kontakt kommt. Das macht jedoch die Verwendung unökonomisch großer Reformereinheiten erforderlich. US-A-3 836 344 beschreibt, wie ein rohes Einsatzprodukt zuerst abgetrennt und dann reformiert wird. Ein Teil der Fraktion für die Entschwefelung wird durch die Reaktion mit Dampf in Wasserstoff überführt. Der Wasserstoff wird dann wieder in den Entschwefelungsprozess rezykliert.

[0006] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung einen Prozess zur Entschwefelung eines Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts bereit, das umfasst das Unterwerfen eines Teils des genannten Einsatzprodukts einem Vorbehandlungsschritt aus einer partiellen Oxidation, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, oder einem adiabatischen katalytischen Niedertemperatur-Dampfreformieren, wodurch ein Gasstrom gebildet wird, der Wasserstoff enthält, und dann Hindurchleiten des erhaltenen wasserstoffhaltigen vorbehandelten Gasstroms zusammen mit dem Rest des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts durch ein Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators, sowie anschließend durch ein Bett eines teilchenförmigen Absorbens, das in der Lage ist, Schwefelwasserstoff zu absorbieren.

[0007] Das Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt enthält normalerweise sowohl Schwefelwasserstoff als auch organische Schwefelverbindungen. Typischerweise hat es einen Gesamt-Schwefelgehalt in Gewichtsanteilen von 1 bis 500 ppm, wobei typischerweise 50 bis 90% auf organischen Schwefel entfallen.

[0008] Die Erfindung lässt sich besonders dort gut einsetzen, wo das Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt keinen freien Wasserstoff enthält oder eine Menge, die für eine adäquate Hydroentschwefelung nicht ausreicht. Im Allgemeinen enthält das Einsatzprodukt weniger als 1 Vol.-%, insbesondere weniger als 0,5 Vol.-% Wasserstoff, aber ein Wasserstoffgehalt im Bereich von 0,5 bis 1,5 Vol.-% ist für eine adäquate Hydroentschwefelung erwünscht.

[0009] Um eine Inaktivierung eines möglicherweise im Vorbehandlungsschritt eingesetzten Katalysators zu minimieren, kann der Teil des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts, der der Vorbehandlung unterzogen wird, einem Entschwefelungsschritt unter Verwendung eines teilchenförmigen Absorbens unterzogen werden, das imstande ist, Schwefelwasserstoff und/oder einige organische Schwefelverbindungen vor der oben genannten Vorbehandlung zu absorbiern. So können leicht entfernbarer Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff vor der Vorbehandlung entfernt werden, aber das in die Vorbehandlung eingespeiste Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt enthält normalerweise einige organische Schwefelverbindungen.

[0010] Im erfundungsgemäßen Prozess wird ein vom Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt abgezweigter Teilstrom dem Vorbehandlungsschritt unterzogen. Typischerweise stellt der Teilstrom, der dem Vorbehandlungsschritt unterzogen wird, einen kleineren Teil des Stroms dar, vorzugsweise 1 bis 45%, und bevorzugter 5 bis 25% des Volumens des gesamten Kohlenwasserstoffstroms. Die Abtrennung des Teilstroms vom Einsatzprodukt kann durch die Verwendung einer Drosselklappe in der Hauptzufuhr des Einsatzprodukts bewirkt werden, um den Fluss eines Teilstroms durch den Vorbehandlungsschritt zu lenken. Alternativ kann eine Dampfstrahlsaugeeinrichtung eingesetzt werden, die einen Dampfstrom zur Schaffung der treibenden Kraft einsetzt, die dafür benötigt wird, den Teilstrom durch den erwähnten Vorbehandlungsschritt fließen zu lassen.

[0011] Bei der Vorbehandlung kann es sich um eine adiabatische katalytische Niedertemperatur-Dampfreformierung handeln, die oft auch als Prä-Reformierung bezeichnet wird. Bei einem derartigen Prozess wird dem Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt Dampf zugesetzt, und die Mischung wird adiabatisch bei einer Eintrittstemperatur im Bereich von 300–600°C, insbesondere von 400–550°C, durch ein Bett eines Niedertemperatur-Reformierungskatalysator geleitet, bei dem es sich typischerweise um Nickel, Ruthenium, Platin oder Rhodium auf einem geeigneten Träger handelt. Bevorzugte Katalysatoren sind die Produkte der Reduktion einer Zusammensetzung, die copräzipitierte Nickel- und Aluminiumverbindungen enthält. Der reduzierte Katalysator enthält vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-%, und vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, Nickel. Die Menge des zugesetzten Dampfes liegt vorzugsweise bei 0,5 bis 3 mol Dampf pro Grammatom des Kohlenstoffs im Kohlenwasserstoff in dem Teil des Kohlenwasserstoff-Stroms, der in den Vorbehandlungsschritt eingespeist wird. Während der Passage durch das Bett des Katalysators erfolgt die adiabatische Dampfreformierung, durch die ein wasserstoffhaltiger Gasstrom erzeugt wird.

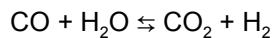
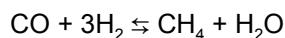
[0012] Alternativ kann die Vorbehandlung eine partielle Oxidation sein, bei der das Einsatzprodukt partiell mit einem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise

Luft, verbrannt wird. Es kann der Einspeisung in die partielle Oxidation Dampf zugesetzt werden, und die partielle Oxidation kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators bewirkt werden. Beispiele für geeignete Katalysatoren einer partiellen Oxidation sind Nickel, Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium und/oder Palladium auf einem oxidischen Träger wie Aluminiumoxid, Calciumaluminat-Zement, Oxiden seltener Erden, Titanoxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid und Calciumoxid. Zu weiteren geeigneten Katalysatoren für die partielle Oxidation gehören gemischte Metalloxide wie die Perowskite und die Pyrochor-Materialien.

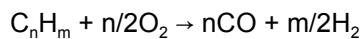
[0013] Man kann davon ausgehen, dass bei der Vorbehandlung die folgenden Reaktionen ablaufen:



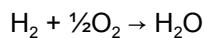
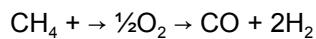
(wobei  $C_nH_m$  beliebige vorhandene Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten)



und, wenn es sich bei der Vorbehandlung um eine partielle Oxidation handelt, auch



(wobei  $C_nH_m$  beliebige vorhandene Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten)



[0014] Das Ausmaß, in dem die Reaktionen ablaufen, und somit die Zusammensetzung und die Temperatur des austretenden Produkts, hängt von der Art des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts, dem Anteil des Dampfes und/oder Sauerstoffs, dem herrschenden Druck, der Eintrittstemperatur und der Aktivität des Katalysators, wenn einer verwendet wird, ab. Da das Einsatzprodukt, das in den Vorbehandlungs-

schritt eingespeist wird, Schwefelverbindungen enthält, werden diese dazu neigen, den Katalysator zu vergiften und zu inaktivieren, so dass das Ausmaß der Reaktion, wenn sie mit einem Katalysator abläuft, geringer ist als dasjenige, das unter ähnlichen Bedingungen bei Verwendung eines schwefelfreien Einsatzprodukts erhalten würde. Es wird die Reaktion jedoch in ausreichenden Maße ablaufen, um einen Gasstrom bereit zu stellen, der etwas Wasserstoff enthält.

[0015] Wenn der Schwefelgehalt desjenigen Teils des Einsatzprodukts, der der Vorbehandlung unterzogen werden soll, nach einem möglichen anfänglichen Schritt der Absorption von Schwefelwasserstoff oder von organischem Schwefel einen Gewichtsanteil an Schwefel von über 20 ppm enthält, dann ist die Vorbehandlung vorzugsweise eine nichtkatalytische, partielle Oxidation.

[0016] Nach der Vorbehandlung wird der vorbehandelte Gasstrom mit dem Rest des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts gemischt und dann der Hydroentschwefelung unterzogen, beispielsweise unter Verwendung eines Hydroentschwefelungskatalysators aus Nickel- und/oder Cobaltmolybdat. Der Anteil des Einsatzprodukts, der der Vorbehandlung unterzogen wird, und die für die Vorbehandlung eingesetzten Bedingungen werden vorzugsweise so gewählt, dass die Einspeisung in den Hydroentschwefelungskatalysator wenigstens 0,5 Vol.-% Wasserstoff enthält. Typischerweise wird die Hydroentschwefelung bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 400°C durchgeführt. Nach dem Durchtritt durch das Bett des Hydroentschwefelungskatalysators wird Schwefelwasserstoff durch die Passage durch ein Bett aus einem geeigneten teilchenförmigen Absorbens aus dem Gasstrom entfernt. Beispiele für derartige Absorbenzien sind Zusammensetzungen, die Zinkoxid, Zinkcarbonat oder basisches Zinkcarbonat enthalten. Alternativ oder zusätzlich können kupferhaltige Absorbenzien verwendet werden. In derartigen kupferhaltigen Zusammensetzungen liegt das Kupfer als Folge des Vorkommens von Wasserstoff im Gasstrom normalerweise im reduzierten Zustand vor. Die kupferhaltige Zusammensetzung kann auch Zink- und/oder Aluminiumverbindungen enthalten.

[0017] Der resultierende entschwefelte Gasstrom kann für verschiedene Zwecke verwendet werden, aber die Erfindung ist besonders dort gut einsetzbar, wo der entschwefelte Gasstrom einer Dampfreformierung zur Erzeugung von Wasserstoff unterzogen werden soll, beispielsweise für die Verwendung in einer Brennstoffzelle, oder als Synthesegas für die Produktion von Methanol oder Ammoniak oder höherer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden soll, z. B. in der Fischer-Tropsch-Reaktion.

[0018] Drei Ausführungsformen der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen veranschaulicht:

[0019] **Fig. 1** ist ein schematischer Ablaufplan eines Prozesses gemäß einer ersten Ausführungsform der

Erfindung.

[0020] **Fig. 2** ist ein schematischer Ablaufplan eines Prozesses gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung, und

[0021] **Fig. 3** ist ein schematischer Ablaufplan eines Prozesses gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung.

[0022] Das Folgende bezieht sich auf die **Fig. 1**. Es wird ein Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt über die Leitung **10** bereit gestellt. Ein Teil, beispielsweise 8% der Gesamtmenge, wird über die Leitung **11** abgenommen und mit Dampf gemischt, der über die Leitung **12** bereit gestellt wird, und die resultierende Mischung wird über die Leitung **13** und den Wärmeaustauscher **14** bei einer erhöhten Temperatur, z. B. 400°C, in ein Bett **15** eines Katalysators für eine Niedertemperatur-Reformierung eingespeist, in dem die Reformierung adiabatisch abläuft. Das reformierte Gas verlässt das Bett **15** über die Leitung **16** und wird wieder mit dem Rest des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts vereinigt, das das Bett **15** über die Leitung **17** umgeht. Die resultierende Mischung, die typischerweise ungefähr 1 Vol.-% Wasserstoff enthält, wird dann über die Leitung **18** in ein Bett **19** eines Hydroentschwefelungskatalysators eingespeist, in dem die Hydroentschwefelung erfolgt und die organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden. Das hydroentschwefelte Gas wird dann über die Leitung **20** durch ein Bett **21** eines teilchenförmigen Schwefelwasserstoff-Absorbens geleitet und dann über die Leitung **22** durch ein Bett **23** eines Absorbens aus Kupfer-/Zinkoxid, um eine weitere Schwefelentfernung zu bewirken, wodurch ein entschwefelter Produktstrom **24** erhalten wird.

[0023] Gegebenenfalls kann ein weiteres Bett des Schwefelwasserstoff-Absorbens in der Leitung **10** oder Leitung **11** angeordnet werden, um die Entfernung von möglicherweise vorhandenem Schwefelwasserstoff im eingespeisten Kohlenwasserstoff vor dem Kontakt mit dem Katalysator **15** für die Niedertemperatur-Reformierung zu bewirken.

[0024] Es sollte klar sein, dass eine Drosselklappe **25** so in der Leitung **17** angeordnet sein muss, dass ein Teil des zugeführten Kohlenwasserstoffs durch das Bett **15** geleitet wird.

[0025] In einem berechneten Beispiel werden 100 Volumenteile an natürlichem Gas unter einem Druck von 2 bar<sub>abs</sub> und einer Temperatur von 400°C der Leitung **10** zugeführt. Die Drosselklappe **25** ist so angeordnet, dass 8 Volumenteile des natürlichen Gases über die Leitung **11** abgezweigt und mit 7 Volumenteilen Dampf von 400°C und einem Druck of 2 bar<sub>abs</sub> gemischt werden. Die Mischung wird durch das Bett des Katalysators **15** geleitet, worauf die Reformierung stattfindet, so dass ungefähr 17,4 Volumenteile eines Gasstroms **16** erhalten werden, der ungefähr 8,1 Volumenteile Methan, ungefähr 1,1 Volumenteile Wasserstoff und ungefähr 7,7 Volumenteile Dampf enthält, wobei der Rest aus Kohlenoxiden besteht. Nach der Mischung mit den restlichen 92 Volumentei-

len des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts, die das Bett 15 über die Drosselklappe 25 und die Leitung 17 umgehen, enthält der resultierende Gasstrom ungefähr 1,0 Vol.-% Wasserstoff.

[0026] Bei einer zweiten alternativen Ausführungsform, die in der **Fig. 2** dargestellt ist, ist eine Dampfstrahlsaugeinrichtung 26, die nach dem Venturi-Prinzip arbeitet, in der Dampfleitung 12 bereit gestellt, und die Drosselklappe 25 der Ausführungsform der **Fig. 1** ist weg gelassen. Diese Dampfstrahlsaugeinrichtung enthält einen Verengungs- und einen Ausdehnungsbereich, durch die der Dampf tritt, wodurch ein Bereich von niedrigerem Druck bereit gestellt wird, in den der Kohlenwasserstoff über die Leitung 11 eingespeist wird. Die Verwendung einer Dampfstrahlsaugeinrichtung zur Steuerung der Einspeisung der Kohlenwasserstoffe in den Niedertemperaturreformer 15 kann dort bevorzugt sein, wo die Verwendung einer Steuerung über eine Drosselklappe schwierig ist. Die resultierende Mischung wird über die Leitung 13 und den Wärmeaustauscher 14 in ein Bett 15 eines Katalysators für die Niedertemperatur-Reformierung eingespeist, in dem die Reformierung adiabatisch abläuft. Der Rest des Prozesses ist mit dem in der **Fig. 1** dargestellten identisch.

[0027] Es kann zwar ungünstig sein, Wasserstoff von stromabwärts in die Verarbeitung des entschwefelten Stroms 24 zu rezyklieren, aber in bestimmten Fällen kann es möglich sein, eine Rezyklierung einer ausreichenden Menge des adiabatisch reformierten Stroms 16 zu arrangieren, um genügend Wasserstoff bereit zu stellen, damit das in den adiabatischen Reformierungsschritt eingespeiste Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt entschwefelt werden kann.

[0028] So stellt, wie in der in der **Fig. 3** gezeigten dritten Ausführungsform veranschaulicht wird, eine Dampfstrahlsaugeinrichtung 26 in der Dampfleitung 12 einen Bereich mit niedrigerem Druck bereit, in den der Kohlenwasserstoff über die Leitungen 10, 11 und 27 eingespeist wird. Die Mischung aus Dampf und Kohlenwasserstoff wird dann im Wärmeaustauscher 14 vorerhitzt und über die Leitung 28 in ein erstes Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators eingespeist, gefolgt von einem Bett eines Schwefelwasserstoff-Absorbens, wobei beide in einem Gefäß 29 angeordnet sind. Die entschwefelte Mischung aus Dampf und Kohlenwasserstoff wird dann über die Leitung 13 in ein Bett 15 eines Katalysators der Niedertemperatur-Reformierung eingespeist. Ein Teil des reformierten Gases, der das Bett 15 über die Leitung 16 verlässt, wird über die Leitung 30 zur Dampfstrahlsaugeinrichtung 26 rezykliert, um den Wasserstoff bereit zu stellen, der für die Hydroentschwefelung des in das Bett 15 eingespeisten Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts benötigt wird. Ventile 31 und 32 sind in den Leitungen 11 bzw. 30 bereit gestellt, um die Mengen des in die Dampfstrahlsaugeinrichtung 26 eingespeisten Stroms des Einsatzprodukts und des rezyklierten wasserstoffhaltigen Stroms zu steuern.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung eines Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts, das Schwefelverbindungen enthält, das umfaßt: Unterwerfen eines Teils des genannten Einsatzprodukts in einer Vorbehandlungsstufe einer partiellen Oxidation, ggf. in Gegenwart eines Katalysators, oder einem adiabatischen katalytischen Niedertemperatur-Dampfreformieren, wodurch ein Gasstrom gebildet wird, der Wasserstoff enthält, und dann Hindurchleiten des erhaltenen wasserstoffhaltigen vorbehandelten Gasstroms zusammen mit dem Rest des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts durch ein Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators, sowie anschließend durch ein Bett eines teilchenförmigen Absorbens, das in der Lage ist, Schwefelwasserstoff zu absorbieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein geringer Teil des Einsatzprodukts der Vorbehandlungsstufe unterworfen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Teil des Einsatzprodukts, der der Vorbehandlungsstufe unterzogen wird, vor der Vorbehandlung durch ein Bett eines teilchenförmigen Absorbens geleitet wird, das in der Lage ist, Schwefelwasserstoff und/oder organische Schwefelverbindungen zu absorbieren.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Teil des Einsatzprodukts, der der Vorbehandlungsstufe unterzogen wird, vor dem Hindurchleiten durch das teilchenförmige Absorbens durch ein erstes Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators geleitet wird, und ein Teil des wasserstoffhaltigen vorbehandelten Gasstroms diesem Teil des Einsatzprodukts vor dem Hindurchleiten durch das erste Bett eines Hydroentschwefelungskatalysators zugesetzt wird.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei ein Dampfstrom durch eine Dampfstrahlsaugeinrichtung geleitet wird, in die der Teil des Ausgangsprodukts eingeführt wird, wodurch der genannte Dampfstrom, der durch die Dampfstrahlsaugeinrichtung hindurchströmt, die Triebkraft liefert, die erforderlich ist, um diesen Teil mit dem genannten Dampfstrom durch die Vorbehandlungsstufe strömen zu lassen.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt einen Gesamtschwefelgehalt von 1 bis 500 ppm (in Gewicht) aufweist, von dem 50 bis 90% organischer Schwefel sind.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Vorbehandlung eine adiabatische Niedertemperatur-Dampfreformierung umfaßt, wobei eine Mischung des Kohlenwasserstoff-Einsatzpro-

dukts mit Dampf bei einer Einlaßtemperatur im Bereich von 300 bis 600°C durch ein Bett eines Nieder-temperatur-Reformerkatalysators geleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Katalysator wenigstens 40 Gew.-% Nickel enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, wobei die Menge an Dampf vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol Dampf pro Grammatom Kohlenwasserstoffkohlenstoff in dem Teil des Kohlenwasserstoffstroms, der der Vorbehandlungsstufe zugeführt wird, beträgt.

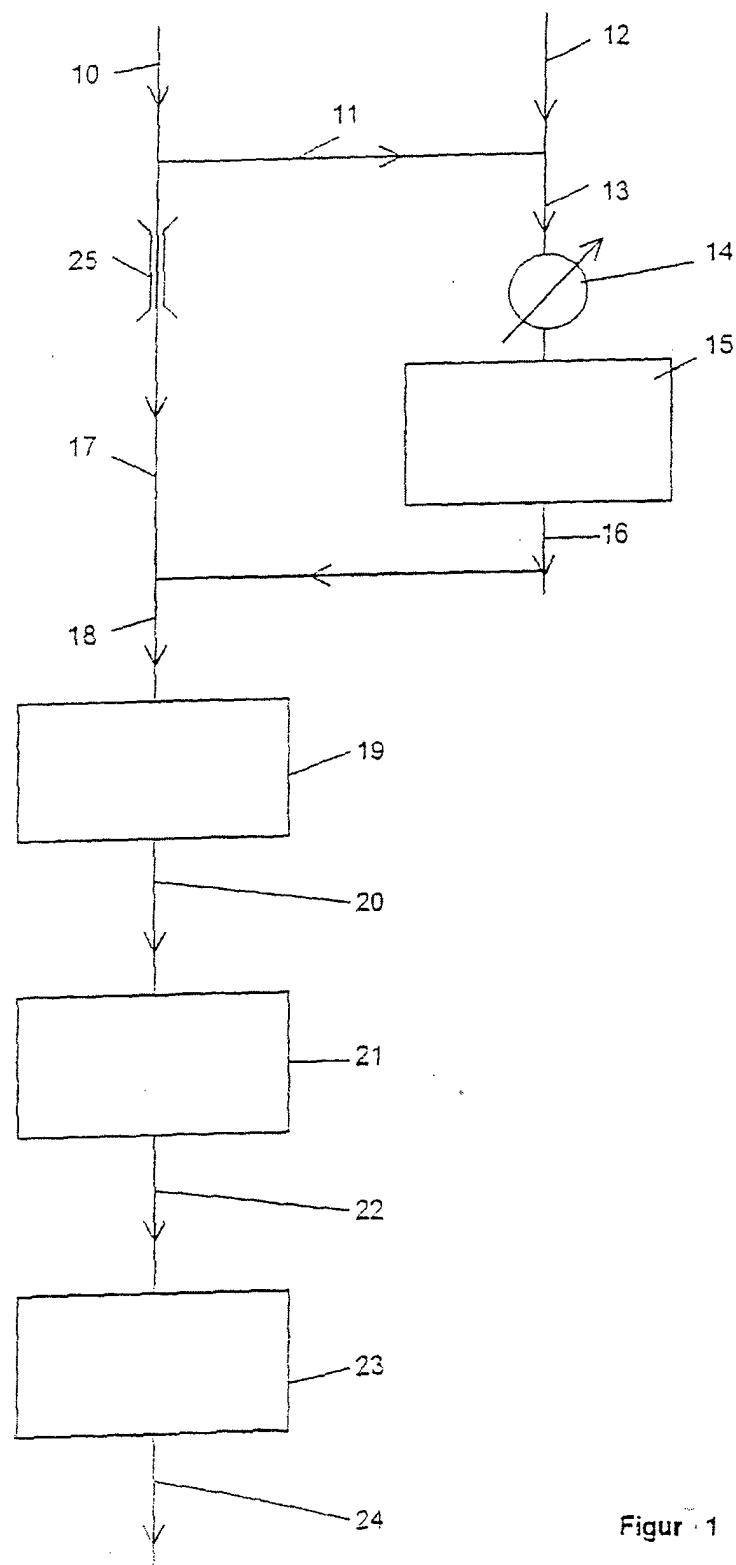
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Kohlenwasserstoffeinsatzprodukt wenigstens 20 ppm (in Gewicht) Schwefel enthält und die Vorbehandlung eine nicht-katalytische partielle Oxidation umfaßt.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Anteil an Einsatzprodukt, der der Vorbehandlung unterworfen wird, und die Vorbehandlungsbedingungen so sind, daß die Mischung des vorbehandelten Gasstroms und des Rests, so vorhanden, des Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukts wenigstens 0,5 Vol.-% Wasserstoff enthält.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Hydroentschwefelung unter Verwendung eines Betts eines Katalysators, der Cobalt- und/oder Nickelmolybdat umfaßt, bei einer Eintrittstemperatur im Bereich von 150 bis 400°C bewirkt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1

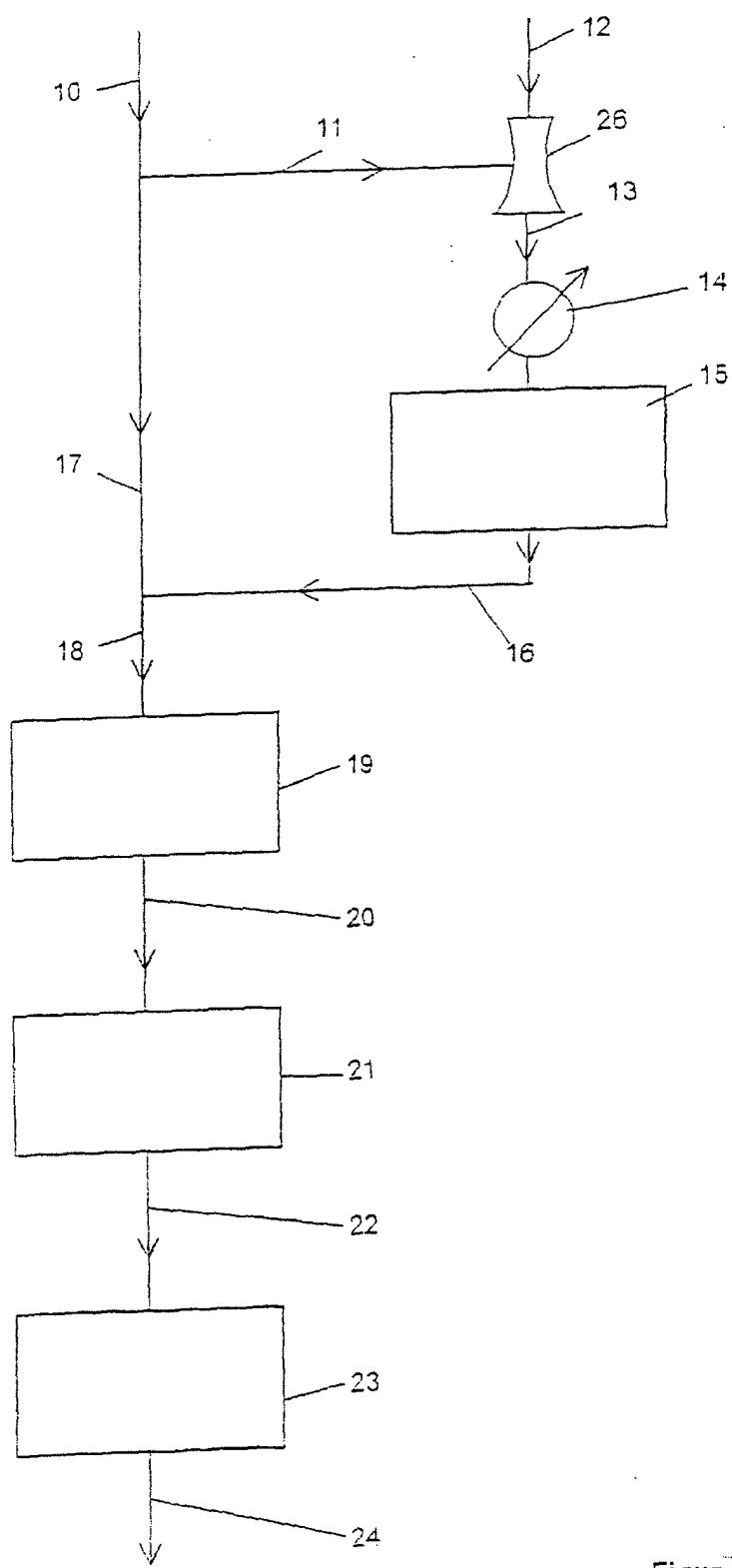
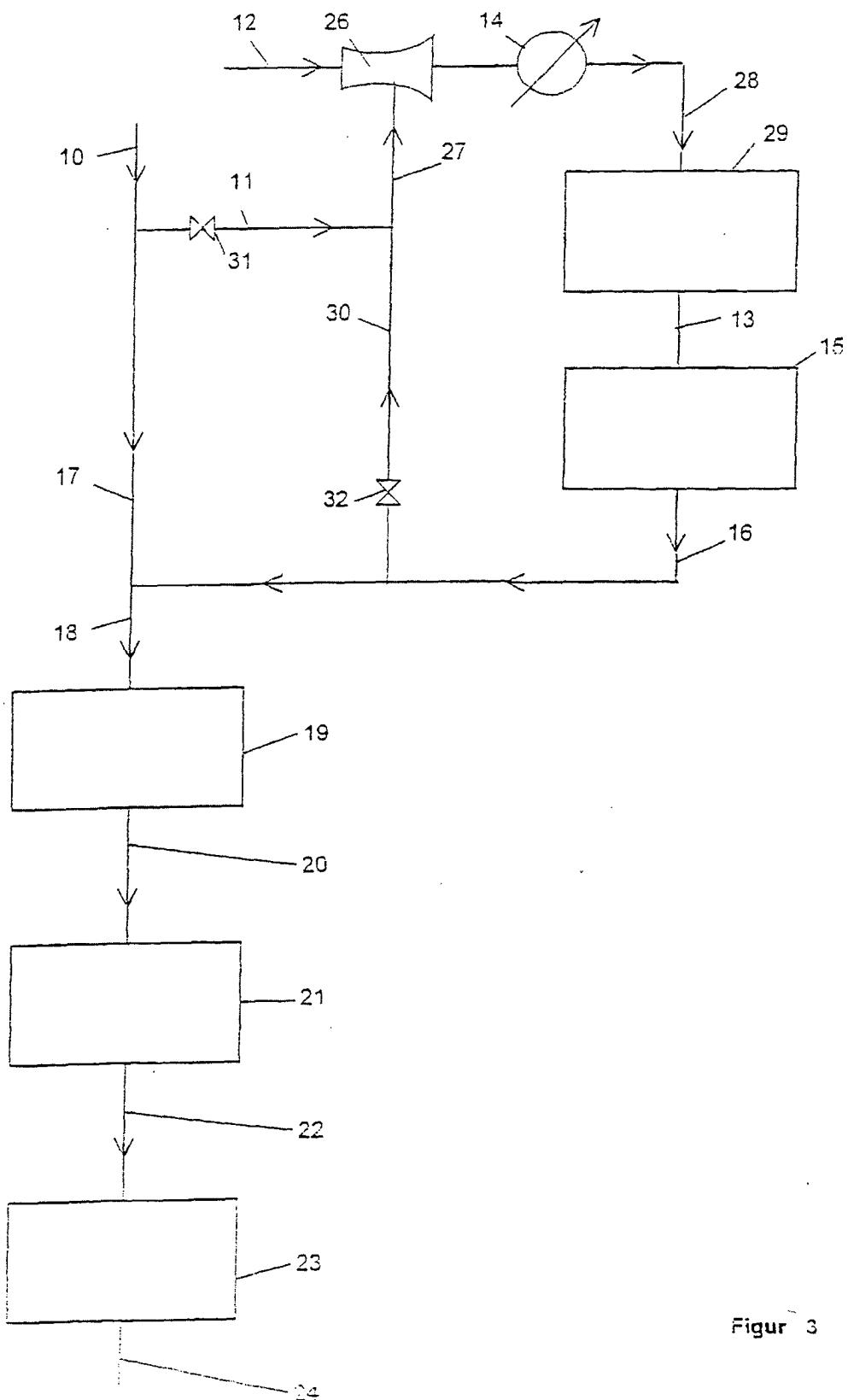


Figure 2



Figur 3