



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 010 906 T2 2009.01.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 635 924 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 010 906.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/014243**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 751 584.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/101100**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.05.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.11.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.03.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 1/00 (2006.01)**

C10G 31/00 (2006.01)

C10G 32/02 (2006.01)

C10G 15/08 (2006.01)

C10G 45/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

431666 08.05.2003 US

(73) Patentinhaber:

Cullen, Mark, Reno, Nev., US

(74) Vertreter:

Notarbartolo & Gervasi GmbH, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

Cullen, Mark, Reno, Nevada 89511, US

(54) Bezeichnung: **BEHANDLUNG VON ROHÖLFRAKTIONEN, FOSSILEN BRENNSTOFFEN UND PRODUKTEN DAVON MIT SCHALLENERGIE**

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 eingelegt, 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

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

1. Fachgebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung fällt in den Bereich der chemischen Prozesse zur Behandlung von Rohölfraktionen und von den verschiedenen Typen von Produkten, die aus diesen Quellen abgeleitet und erhalten werden. Insbesondere betrifft diese Erfindung die Reformierverfahren als Ringöffnungsreaktionen und die Sättigung von Doppelbindungen, um fossile Brennstoffe in ihrer Qualität zu verbessern und organische Erzeugnisse in Formen umzuwandeln, welche ihr Leistungsverhalten verbessern und ihre Einsatzbreite erweitern. Diese Erfindung fällt auch in den Bereich, zu welchem das Entfernen schwefelhaltiger Verbindungen, stickstoffhaltiger Verbindungen und anderer unerwünschter Verbindungen aus Erdöl und aus Treibstoffen auf Erdölgrundlage gehört.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Fossile Brennstoffe sind die am weitesten verbreitete und am stärksten genutzte Energiequelle in der Welt. Sie bieten einen hohen Wirkungsgrad, eine bewährte Leistungsfähigkeit und relativ niedrige Preise. Es gibt viele verschiedene Typen von fossilen Brennstoffen, die von Erdölfraktionen bis zur Kohle, zu Teersanden und Schieferöl reichen, wobei die Verwendungsgebiete vom Einsatz durch Endverbraucher wie beispielsweise für Kraftfahrzeugmotoren und Gebäudeheizung bis zu kommerziellen Einsätzen wie beispielsweise in Dampfkesseln, Hochöfen, Schmelzanlagen und Kraftwerken reichen.

[0003] Fossile Brennstoffe und sonstige Rohölfraktionen und aus natürlichen Quellen erhaltene Erzeugnisse enthalten eine breite Palette an Kohlenwasserstoffen, die sich hinsichtlich des Molekulargewichts, des Siede- und des Schmelzpunktes, des Reaktionsvermögens und der Leichtigkeit in der Verarbeitung stark unterscheiden. Viele industrielle Verfahren sind entwickelt worden, um die Qualität dieser Materialien zu verbessern, und zwar dadurch, dass man die schwereren Bestandteile oder diejenigen, welche die Neigung zur Polymerisation oder sonstiger Verfestigung haben, insbesondere die Olefine, die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die kondensierten Ringverbindungen wie beispielsweise die Naphthalene, die Indane und Indene, die Anthracene und die Phenanthracene entfernt, verdünnt oder umwandelt. Ein übliches Mittel zur Durchführung der Umwandlung dieser Verbindungen ist die Sättigung durch Hydrogenierung über Doppelbindungen.

[0004] Bei fossilen Brennstoffen bereitet insbesondere die Notwendigkeit, Schwefelverbindungen zu entfernen, immer größere Sorge. Der Schwefel aus

den Schwefelverbindungen verursacht Korrosion in Rohrleitungen, in Pumpenstationen und an der Raffinerieausrüstung, ferner das Vergiften von Katalysatoren, die beim Raffinieren und Verbrennen von fossilen Brennstoffen eingesetzt werden, sowie den vorzeitigen Ausfall von Verbrennungskraftmaschinen. Schwefel vergiftet die katalytischen Konverter, die in dieselgetriebenen Lastkraftwagen und Bussen eingesetzt werden, um die Emissionen von Stickoxiden (NO_x) unter Kontrolle zu halten. Schwefel verursacht auch eine Zunahme der Emission an teilchenförmiger Materie (Ruß) aus Lastkraftwagen und Bussen, in dem er den Zustand der Rußfallen verschlechtert, die bei diesen Fahrzeugen eingesetzt werden. Das Verbrennen von schwefelhaltigem Brennstoff erzeugt Schwefeldioxid, welches in der Atmosphäre als saurer Regen in Erscheinung tritt und sich nachteilig auf die Landwirtschaft und auf wild lebende Tiere und Pflanzen auswirkt und auch für die menschliche Gesundheit eine Gefährdung darstellt.

[0005] Das amerikanische Luftreinhaltegesetz (Clean Air Act) von 1964 und seine verschiedenartigen Ergänzungen haben Standards zu den Schwefelemissionen auferlegt, die schwer und nur mit hohem Kostenaufwand zu erfüllen sind. In der Folge dieses Gesetzes hat die Umweltschutzagentur der Vereinigten Staaten für den Schwefelgehalt von Dieselkraftstoff eine obere Grenze von gewichtsmäßig 15 Teilen pro Million (ppm-w) festgelegt, die ab Mitte 2006 gilt. Ausgehend von dem ab dem Jahre 2000 geltenden Standard von 500 ppm-w stellt dies eine schroffe Herabsetzung dar. Für Reformtbenzin ist der Standard von 300 ppm-w aus dem Jahre 2000 auf 30 ppm-w gesenkt worden, gültig ab 1. Januar 2004. Ähnliche Veränderungen sind in der Europäischen Union in Kraft gesetzt worden, mit denen im Jahr 2005 eine Grenze von 50 ppm-w Schwefel sowohl für Benzin als auch für Dieselkraftstoff durchgesetzt werden soll. Die Behandlung von Kraftstoffen, um solche Schwefelemissionen zu erreichen, die niedrig genug sind, um diese Anforderungen zu erfüllen, ist schwierig und kostenaufwendig, und der dadurch bewirkte Anstieg in den Kraftstoffpreisen wird einen sehr starken Einfluss auf die Weltwirtschaft ausüben.

[0006] Beim Stand der Technik ist das Hauptverfahren zur Entschwefelung von fossilem Brennstoff die Hydroentschwefelung, d. h. die Reaktion zwischen dem fossilen Brennstoffe und Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators. Diese Reaktion bewirkt die Reduktion von organischem Schwefel zu gasförmigem H_2S , welches dann nach dem Claus-Verfahren zu elementarem Schwefel oxidiert wird. Es verbleibt jedoch eine beträchtliche Menge an nicht umgesetztem H_2S mit seinen damit verbundenen gesundheitlichen Gefahren. Eine weitere Einschränkung, die der Hydroentschwefelung anhaftet, besteht darin, dass sie beim Entfernen aller schwefelhaltigen

Verbindungen nicht gleichermaßen effektiv ist. Beispielsweise werden Mercaptane, Thioether und Disulfide durch dieses Verfahren leicht zerlegt und entfernt, während aromatische Schwefelverbindungen, zyklische Schwefelverbindungen und kondensierte multizyklische Schwefelverbindungen bei diesem Verfahren weniger reaktionsschnell sind. Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen, sonstige kondensierte Thiophene und substituierte Versionen dieser Verbindungen, welche bis zu 40% des gesamten Schwefelgehaltes der Rohöle aus dem Mittleren Osten und 70% des Schwefelgehalts des Rohöls aus West-Texas ausmachen, sind besonders resistent gegenüber der Hydroentschwefelung.

[0007] Im Lichte der mit der Hydroentschwefelung verbundenen Nachteile sind neue Verfahren aufgetaucht, die darauf abzielen, das Entfernen von Schwefel mit höherer Effizienz durchzuführen. Unter diesen ist die oxidative Entschwefelung das bedeutendste. Im Wesentlichen beinhaltet ein derartiges Verfahren die Oxidation von Schwefelarten, die vorhanden sein können, typischerweise durch den Einsatz eines Oxidationsmittels wie beispielsweise eines Hydroperoxids oder einer Persäure, um auf diese Weise die Schwefelverbindungen in Sulfone umzuwandeln. Um eine derartige oxidative Reaktion zu erleichtern, kann Ultraschall eingesetzt werden, wie das aus den folgenden US-Patenten hervorgeht: US-6.402.939 'Oxidative Entschwefelung von fossilen Brennstoffen mit Ultraschall', erteilt an Yen et al., und US-6.500.219, 'Kontinuierliches Verfahren zur oxidativen Entschwefelung von fossilen Brennstoffen mit Ultraschall und die Produkte daraus', erteilt an Gunnerman.

[0008] Vorteilhafterweise kann die oxidative Entschwefelung unter mäßigen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden und erfordert typischerweise keinen Wasserstoff. Weiterhin ist die Tatsache von Vorteil, dass die oxidative Entschwefelung einen viel geringeren Aufwand an einzusetzendem Kapital erfordert. In dieser Hinsicht kann die oxidative Entschwefelung selektiv eingesetzt werden, um nur eine einzelne Fraktion von raffiniertem Erdöl wie beispielsweise Diesel zu behandeln, und kann leicht als Endbehandlungsverfahren in bereits vorhandene Raffinerieanlagen einbezogen werden. Vielleicht am vorteilhaftesten ist die Tatsache, dass die oxidative Entschwefelung im Wesentlichen alle in einer gegebenen Menge Rohöl enthaltenen Schwefelarten dergestalt eliminieren kann, dass extrem niedrigen Schwefelgehalte erreicht werden können und dass insbesondere die strengeren Standards, die in verschiedenen gesetzlichen Forderungen hinsichtlich der Höhe der Schwefelgehalte veröffentlicht worden sind, eingehalten werden können.

[0009] Trotz derartiger Vorteile ist jedoch die oxidative Entschwefelung gegenwärtig für den Einsatz in

Raffinerieverfahren großen Ausmaßes insofern ineffektiv, als die derzeit eingesetzten Techniken zur oxidativen Entschwefelung die vorhandenen Schwefelarten im Gegensatz zu Sulfonen nur teilweise zu Sulfoxiden oxidieren. In dieser Hinsicht sind die gegenwärtigen Techniken zur oxidativen Entschwefelung zu ineffektiv und können nicht die ausreichende Oxidation erzielen, die für die Anwendung im großen Maßstab erforderlich ist. Darüber hinaus ist in dem Ausmaß, wie die Schwefelarten nur teilweise oxidiert werden (d. h. zu Sulfoxid), das eventuelle Entfernen der Schwefelart nicht wirksam, um das Entfernen der Sulfoxidkomponenten auf der Grundlage ihres niedrigeren Grades an Polarität (d. h. im Vergleich mit den Sulfonen) zu erleichtern; denn dieses Entfernen erfolgt typischerweise entweder über Extraktion durch Lösemittel oder Absorption auf der Grundlage der unterschiedlichen Polarität der Sulfone unter der Voraussetzung, dass sie über einen solchen Prozess hinweg anwesend sind. Folglich müssen wesentliche Raffinationsvorgänge zur oxidativen Entschwefelung durchgeführt werden, bevor eine derartige Technologie praktisch zum Einsatz gelangen kann.

[0010] Zusätzlich zu den schwefelhaltigen Verbindungen wird auch noch darauf abgezielt, die stickstoffhaltigen Verbindungen aus den fossilen Brennstoffen zu entfernen, da diese Verbindungen die Neigung haben, die sauren Bestandteile der beim Raffinieren eingesetzten Hydrocrack-Katalysatoren zu vergiften. Das Entfernen von stickstoffhaltigen Verbindungen wird durch Hydrodenitrierung erzielt, was eine Wasserstoffbehandlung ist, die in Gegenwart von Metallsulfidkatalysatoren erfolgt. Beide Verfahren, die Hydroentschwefelung und die Hydrodenitrierung, erfordern kostspielige Katalysatoren sowie hohe Temperaturen (typischerweise 400°F bis 850°F, was 204°C bis 454°C äquivalent ist) und hohe Drücke von typischerweise 50 psi bis 3.500 psi (0,345 MPa bis 24,1 MPa). Diese Verfahren erfordern eine Quelle für Wasserstoff oder eine an Ort und Stelle befindliche Erzeugungsanlage für Wasserstoff, was hohe Kapitalaufwendungen und Betriebskosten nach sich zieht. Bei diesen beiden Verfahren besteht auch eine gewisse Gefahr des Austritts von Wasserstoff aus dem Reaktor.

[0011] Insgesamt besteht auf dem Fachgebiet ein akuter Bedarf an Systemen und Verfahren, welche wirksam sind, um das Entfernen von Schwefel aus raffinierten Kraftstoffen fossilen Ursprungs durchzuführen, und die im Wesentlichen dahingehend effektiv sind, dass sie tatsächlich alle im fossilen Brennstoff enthaltenen Schwefelarten entfernen, und ferner äußerst kosteneffektiv sind und leicht in konventionelle Verfahren zur Ölraffinerie einbezogen werden können. Auf dem Fachgebiet besteht gleichermaßen Bedarf an einem solchen Verfahren, welches beim Entfernen von stickstoffhaltigen Verbindungen effektiv ist und das darüber hinaus kosteneffektiv ist

und im Wesentlichen dahingehend effektiv ist, dass es tatsächlich alle Stickstoffarten entfernt, die in einem derartigen fossilen Brennstoff enthalten sind. Darüber hinaus besteht Bedarf an einem solchen Verfahren, welches imstande ist, die Qualität des damit behandelten raffinierten Kraftstoffs fossilen Ursprungs zu erhöhen, und das sowohl im Raffinerie-Großbetrieb als auch im Raffinerie-Kleinbetrieb genutzt werden kann.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Man hat herausgefunden, dass fossile Brennstoffe und viele der Bestandteile, die aus diesen Quellen abgeleitet sind, eine Vielfalt an nützlichen Umwandlungen eingehen können und auf vielgestaltige Weise in ihrer Qualität verbessert werden können durch ein Verfahren, bei welchem man in einem Reaktionsmedium Schallenergie auf diese Materialien einwirken lässt. Zu diesem Zweck schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren vor, auf dessen Schutz im Anspruch 1 Anspruch erhoben wird.

[0013] Zu den Umwandlungen, die durch die vorliegende Erfindung erzielt werden, gehören das Entfernen von organischen Schwefelverbindungen und das Entfernen von organischen Stickstoffverbindungen. Die Erfindung betrifft somit das Verfahren des Einsatzes von Schallenergie, um diese Umwandlungen zu erzielen. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Öffnen von einem oder mehreren Ringen in einer kondensierten Ringstruktur, wodurch zum Beispiel die Umwandlung von kondensierten heterozyklischen Ringen wie beispielsweise Benzothiophenen, Dibenzothiophenen, Benzofuranen, Quinolinen, Indolen und dergl. zu substituierten Benzolen und Acenaphthalenen erfolgt. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zum Aufbrechen von Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen und Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen.

[0014] Zusätzlich zum Vorangehenden werden als Ergebnis von Behandlungen gemäß der Erfindung die API-Dichtewerte von fossilen Brennstoffen und Rohölfractionen erhöht (d. h. die Werte der Dichte werden herabgesetzt). Darüber hinaus erhöht die Erfindung den Cetan-Index von solchen Erdölfractionen und Cracking-Produkten, deren Siedepunkte oder Siedebereiche im Diesel-Bereich liegen. Der Ausdruck „Diesel-Bereich“ wird hier im Sinne der Industrie benutzt, um denjenigen Teil an Rohöl zu bezeichnen, der nach dem Naphtha ausdestilliert, und das im Allgemeinen im Temperaturbereich von annähernd 200°C (392°F) bis 370°C (698°F). Fraktionen und Cracking-Produkte, deren Siedebereiche in dieser Spanne liegen, sowie diejenigen, die sich mit diesem Bereich dominant überlagern, sind inbegriffen. Beispiele für Raffineriefractionen und Ströme innerhalb des Diesel-Bereichs sind Kreislaufölfractionen aus dem Fluidcrackverfahren (FCC-Kreislaufölfractionen), Kokereidestillatfraktionen, Straightrun-Diesel-fractionen und Gemische daraus. Die Erfindung bewirkt noch weitere günstige Veränderungen wie beispielsweise eine Herabsetzung der Siedepunkte und ein Entfernen von Bestandteilen, die für die Leistungsfähigkeit des Kraftstoffs nachteilig sind, und von solchen, welche die Raffinerieprozesse nachteilig beeinflussen und die Kosten für die Erzeugung des Kraftstoffs erhöhen. Somit können beispielsweise FCC-Kreislauföle gemäß der Erfindung behandelt werden, um ihren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen stark zu senken.

[0015] Eine weitere Gruppe von Rohölfractionen, für welche die Erfindung besonders nützlich ist, sind die Gasöle. Dieser Ausdruck soll hier in dem Sinne benutzt werden, wie er auch in der Erdölindustrie benutzt wird, nämlich als Bezeichnung für flüssige Erdöldestillate, die höhere Siedepunkte als Naphtha haben. Der anfängliche Siedepunkt kann bereits bei lediglich 200°C (400°F) liegen, aber der bevorzugte Bereich der Siedepunkte liegt von etwa 260°C bis etwa 595°C (annähernd gleich 500°F bis 1100°F). Beispiele für Fraktionen, deren Siedepunkte in diesem Bereich liegen, sind FCC-Schlammöl, leichte und schwere Gasöle, die angesichts ihrer unterschiedlichen Siedepunkte so benannt werden, und Kokerei-Gasöle. Alle Fachausdrücke in diesem und dem vorangehenden Abschnitt werden so benutzt, wie dies in der Erdölindustrie geschieht.

[0016] Auf Grund der Umwandlungen, die im Ergebnis des Verfahrens dieser Erfindung erfolgen, erfahren Kohlenwasserstoffströme Veränderungen in ihrem Kaltfließverhalten, wozu ihr Pourpoint, ihr Trübungspunkt und ihr Erstarrungspunkt gehören. Der Gehalt an Schwefelverbindungen und Stickstoffverbindungen wird herabgesetzt, und die Anwendung eines Verfahrens gemäß dieser Erfindung vermindert ganz beträchtlich die Belastung, die auf den herkömmlichen Verfahren wie beispielsweise der Hydro-entschwefelung und der Hydrodenitrierung liegt, welche folglich mit einer höheren Effektivität und Effizienz durchgeführt werden können.

[0017] Diese und weitere Vorteile, Merkmale, Anwendungsgebiete und Ausführungsformen der Erfindung werden durch die nun folgende Beschreibung besonders deutlich.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG UND SPEZIELLER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0018] Der Begriff „flüssiger fossiler Brennstoff“ wird hier benutzt, um jede beliebige kohlenstoffhaltige Flüssigkeit zu bezeichnen, die aus Erdöl, Kohle oder jedem beliebigen anderen natürlich vorkommenden Material abgeleitet ist, sowie aufbereitete Treibstoffe wie beispielsweise Gasöle und Erzeugnisse aus Flu-

idkrackanlagen, Hydrokrackanlagen und Kokereien, also Flüssigkeiten, die allesamt benutzt werden, um Energie für jede beliebige Art von Einsatz einschließlich dem für industrielle, gewerbliche, verwaltungstechnische und verbraucherorientierte Belange zu erzeugen. Zu diesen Treibstoffen gehören Fahrzeugtreibstoffe wie beispielsweise Ottokraftstoff, Dieseldieselkraftstoff, Flugturbinenkraftstoff und Raketenbrennstoff sowie Heizöle auf der Grundlage von Roherdöl-Rückständen darunter Bunkeröle und Rückstandsheizöle. Das Heizöl Nr. 6 zum Beispiel, welches auch als Heizöl „Bunker C“ bekannt ist, wird in ölgefeuerten Kraftanlagen als Hauptbrennstoff eingesetzt und wird in der Schifffahrt auch als Hauptantriebsstoff in Schiffen mit großem Tiefgang verwendet. Die Heizöle Nr. 4 und Nr. 5 werden benutzt, um große Gebäude wie beispielsweise Schulen, Wohnblöcke und Bürogebäude zu beheizen und große stationäre Motoren der Marine anzutreiben. Das schwerste Heizöl ist der Vakuumrückstand aus der fraktionierten Destillation, der gewöhnlich als „Vakuumrest“ bezeichnet wird und einen Siedepunkt von 565°C und darüber hat und der als Asphalt und als Zusatz zum Verkoken benutzt wird. Die vorliegende Erfindung erweist sich als nützlich bei der Behandlung von jedem dieser Treibstoffe und Heizöle für die Zwecke der Herabsetzung des Schwefelgehalts, des Stickstoffgehalts und des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen und für die allgemeine Qualitätsverbesserung, um die Leistungsfähigkeit zu verbessern und die Nützlichkeit zu erhöhen. Bestimmte Ausführungsformen der Erfindung betreffen die Behandlung von Fraktionen oder Produkten im Dieselmotorenbereich, zu denen Straightrun-Dieseldieselkraftstoff, Feedrack-Dieseldieselkraftstoff (wie er handelsüblich an Tankstellen den Kunden zur Verfügung steht), leichtes Kreislauföl und Gemische aus Straightrun-Dieseldieselkraftstoff und leichtem Kreislauföl in einem Anteilbereich von 10:90 bis 90:10 (Straightrun-Dieseldieselkraftstoff zu leichtem Kreislauföl) gehören, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0019] Der Begriff „Rohölfraction“ wird hier benutzt, um jedes der verschiedenartigen Raffinerieprodukte zu bezeichnen, die aus Rohöl entweder durch Destillation bei Atmosphärendruck oder durch Vakuumdestillation gewonnen werden, darunter solche Fraktionen, die durch Hydrokracken, katalytisches Kracken, thermisches Kracken oder Verkoken behandelt worden sind, und solche, die entschwefelt worden sind. Beispiele dafür sind leichtes Straightrun-Naphtha, schweres Straightrun-Naphtha, leichtes Dampfkracknaphtha, leichtes thermisch gekracktes Naphtha, leichtes katalytisch gekracktes Naphtha, schweres thermisch gekracktes Naphtha, reformiertes Naphtha, Alkylatnaphtha, Kerosin, Hydrotreating-Kerosin, Benzin und leichtes Straightrun-Benzin, Straightrun-Dieseldieselkraftstoff, bei Atmosphärendruck erzeugtes Gasöl, bei geringem Unterdruck erzeugtes Gasöl, bei starkem Unterdruck erzeugtes Gasöl, Rückstandsöl, leichtes Kokereibenzin, Kokereidestil-

lat, FCC-Kreislauföl und FCC-Schlammöl (FCC – Fluid-Krack-Verfahren).

[0020] Der Begriff „kondensierte aromatische Verbindung“ wird hier benutzt, um Verbindungen zu bezeichnen, welche zwei oder mehr als zwei kondensierte Ringe enthalten, von denen mindestens einer ein Phenylring mit oder ohne Substituenten ist, und welche Verbindungen enthalten, in denen alle kondensierten Ringe Phenyl oder Hydrocarbylringe sind, sowie Verbindungen, in denen einer oder mehrere der kondensierten Ringe heterozyklische Ringe sind. Beispiele hierfür sind substituierte und nichtsubstituierte Naphthalene, Anthracene, Benzothiophene, Benzofurane, Chinoline und Indole.

[0021] Der Begriff „Olefine“ wird hier benutzt, um Kohlenwasserstoffe zu bezeichnen, und zwar vorrangig solche, welche zwei oder mehr als zwei Kohlenstoffatome und eine oder mehr als eine Doppelbindung enthalten.

[0022] Fossile Brennstoffe und Rohölfractionen, die mit Schallenergie gemäß dieser Erfindung behandelt werden, weisen signifikant verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu denselben Materialien vor ihrer Behandlung auf, wobei diese Verbesserungen die Produkte einmalig machen und ihre Nützlichkeit als Brenn- und Treibstoffe verbessern. Insbesondere ist die vorliegende Erfindung dahingehend wirksam, dass sie kondensierte aromatische Verbindungen dadurch öffnet, dass selbige in gesättigte Verbindungen umgewandelt werden. Ein derartiger Prozess ist gleichsam dahingehend wirksam, dass Olefine in gesättigte Verbindungen dergestalt umgewandelt werden, dass mindestens eine oder mehrere der vorhandenen Doppelbindungen durch Einfachbindungen ersetzt werden.

[0023] Eine weitere derjenigen Eigenschaften, die mit Hilfe der vorliegenden Erfindung verbessert werden, ist die APU-Dichte. Der Begriff „API-Dichte“ wird hier benutzt, wie dies unter den Fachleuten auf dem Gebiet des Erdöls und der vom Erdöl abgeleiteten Treibstoffe üblich ist. Im Allgemeinen stellt dieser Begriff eine vom „American Petroleum Institute“ angenommene Messskala dar, deren Werte in dem Maße zunehmen, wie die Werte für die relative Dichte abnehmen. Daher entspricht eine relativ hohe API-Dichte einer relativ niedrigen Dichte. Die API-Dichteskala erstreckt sich von -20,0 (ist einer relativen Dichte von 1,2691 äquivalent) bis 100,0 (ist einer relativen Dichte von 0,6112 äquivalent).

[0024] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann auf beliebige flüssige fossile Brennstoffe angewendet werden, vorzugsweise auf solche mit API-Dichtewerten im Bereich von -10 bis 50, und am stärksten vorzuziehen solche im Bereich von 0 bis 45. Für Materialien, welche im Dieselmotorenbereich siedend,

wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise auf eine solche Weise durchgeführt, dass die Ausgangsmaterialien in Produkte umgewandelt werden, deren API-Dichtewerte im Bereich von 37,5 bis 45 liegen. FCC-Kreislauföle werden vorzugsweise in Produkte mit API-Dichtewerten im Bereich von 30 bis 50 umgewandelt. Für flüssige fossile Brennstoffe im Allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise durchgeführt, um eine Erhöhung des API-Dichtewerts um einen Betrag zu erzielen, der im Bereich von 2 bis 30 API-Dichteeinheiten liegt, und stärker vorzuziehen in einem Bereich von 7 bis 25 Einheiten. Anders ausgedrückt erhöht die Erfindung die API-Dichte von einem Wert unter 20 auf einen über 35.

[0025] Wie weiter oben festgestellt worden ist, erfahren fossile Brennstoffe, die innerhalb dieses Dieselmotors siedend und die gemäß dieser Erfindung behandelt werden, eine Verbesserung hinsichtlich ihres Cetan-Index (auf dem Fachgebiet auch als „Cetanzahl“ bezeichnet), nachdem sie gemäß dieser Erfindung behandelt worden sind. Dieseldieselkraftstoffe, für welche die Erfindung in dieser Hinsicht von besonderem Interesse ist, sind solche, welche einen Cetan-Index größer als 40 haben, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 75, und am stärksten vorzuziehen im Bereich von 50 bis 65. Die Verbesserung hinsichtlich des Cetan-Index kann auch durch die Erhöhung gegenüber demjenigen des Materials vor seiner Behandlung mit Schallenergie ausgedrückt werden. In manchen bevorzugten Ausführungsformen erfolgt die Erhöhung um einen Betrag, der im Bereich von 1 bis 40 Einheiten des Cetan-Index liegt, und stärker vorzuziehen, um einen Betrag von 4 bis 20 Einheiten. Als noch ein weiteres Mittel zum Ausdrücken hebt die Erfindung den Cetan-Index vorzugsweise von einem Wert unter 47 auf einen über 50 an. Diese Erfindung kann dazu benutzt werden, um Dieseldieselkraftstoffe zu erzeugen, die einen Cetan-Index größer als 50,0 aufweisen oder vorzugsweise größer als 60,0. Mit der Angabe von Bereichen ist die Erfindung imstande, Dieseldieselkraftstoffe herzustellen, welche einen Cetan-Index von ungefähr 50,0 bis über 80,0 haben, jedoch vorzugsweise von ungefähr 60,0 bis ungefähr 70,0. Der Cetan-Index oder die Cetanzahl hat in dieser Patentbeschreibung und den angefügten Ansprüchen dieselbe Bedeutung wie bei den Fachleuten auf dem Gebiet der Fahrzeugkraftstoffe.

[0026] Die Schallenergie, die gemäß dieser Erfindung zur Anwendung gelangt, besteht aus Wellen, die dem Schall ähnlich sind und deren Frequenz im Bereich von etwa 2 kHz bis etwa 100 kHz und vorzugsweise im Bereich von etwa 10 kHz bis etwa 19 kHz liegt. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform hat die eingesetzte Schallenergie eine Frequenz im Bereich von etwa 17 kHz bis etwa 19 kHz.

[0027] Wie den Fachleuten auf diesem Gebiet be-

kannt ist, können derartige Schallwellen aus mechanischen, elektrischen, elektromagnetischen oder sonstigen bekannten Energiequellen erzeugt werden. In dieser Hinsicht sind auch die verschiedenartigen Verfahren zur Erzeugung und Anwendung von Schallenergie und die kommerziellen Lieferfirmen für Geräte, welche Schallenergie erzeugen, den Fachleuten auf diesem Gebiet wohl bekannt. Zu Beispielen solcher Systeme, die bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, um den in dieser Patentschrift offenbarten erforderlichen Grad an Schallenergie zu übertragen, gehören solche Ultraschallsysteme, die von der Firma Hielscher Systems in Teltow, Deutschland, gefertigt werden und in den USA über Hielscher U. S. A., Inc., Ringwood, New Jersey, vertrieben werden.

[0028] Die Intensität der angewendeten Schallenergie soll einen ausreichenden Wert haben, um die Oxidation der schwefelhaltigen und stickstoffhaltigen Substanzen, die in dem zu behandelnden Treibstoff vorhanden sind, zu bewirken sowie die kondensierten Ringverbindungen zu öffnen und die Olefinverbindungen, die vorhanden sein können, zu sättigen. Gegenwärtig ist man der Ansicht, dass die angewendete Schallenergie eine Auslenkungsamplitude im Bereich von etwa 10 bis 300 Mikrometer haben soll und in Abhängigkeit davon einstellbar sein soll, ob die Verfahren der vorliegenden Erfindung entweder bei erhöhten Temperaturen und/oder erhöhten Drücken durchgeführt werden sollen. In dem Ausmaß, wie die Verfahren der vorliegenden Erfindung bei Umgebungsdruck und -temperatur ausgeführt werden, kann eine Auslenkungsamplitude im Bereich von etwa 30 bis 120 Mikrometer geeignet sein, wobei ein Bereich von annähernd 36 bis 60 Mikrometer vorgezogen werden sollte. Der bevorzugte Bereich der Leistung, die pro Volumeneinheit abgegeben werden sollte (d. h. die Leistungsdichte), liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 Watt pro Kubikzentimeter bis etwa 100,00 Watt pro Kubikzentimeter behandelter Flüssigkeit und vorzugsweise von etwa 1 Watt pro Kubikzentimeter bis etwa 20 Watt pro Kubikzentimeter behandelter Flüssigkeit. Das sollte jedoch so verstanden werden, dass höhere Leistungsdichten erzielt werden könnten, wenn die vorhandene Ausrüstung die Möglichkeit bietet, eine Ausgangsleistung von bis zu 16 Kilowatt zu erzeugen und dass eine solche höhere Ausgangsleistung benutzt werden kann, um die Reaktionen der vorliegenden Erfindung zu erleichtern.

[0029] Die Expositionszeit des Reaktionsmediums auf die Schallenergie ist bezüglich der praktischen Ausführung oder des Erfolgs der Erfindung nicht kritisch und die optimale Expositionszeit richtet sich nach dem Typ des zu behandelnden Treibstoffs. Ein Vorteil der Erfindung besteht jedoch darin, dass effektive und nützliche Ergebnisse schon mit einer relativ kurzen Expositionszeit erzielt werden können.

Ein bevorzugter Bereich von Expositionszeiten ist von etwa 1 Sekunde bis etwa 30 Minuten und ein stärker bevorzugter Bereich ist von etwa 1 Sekunde bis 1 Minute, wobei ausgezeichnete Ergebnisse mit Expositionszeiten von annähernd 5 Sekunden und möglicherweise darunter erhalten werden.

[0030] Verbesserungen hinsichtlich der Effizienz und der Wirksamkeit des Verfahrens können auch durch Kreislaufführung oder Zweitbehandlungen mit Schallenergie erzielt werden.

[0031] Bei Systemen, wo bei der Reaktion, die durch die Anwendung von Schallenergie induziert wird, unerwünschte Nebenprodukte in der organischen Phase erzeugt werden, können diese Nebenprodukte durch die konventionellen Verfahren der Extraktion, Absorption oder Filtration beseitigt werden. Wenn die Nebenprodukte zum Beispiel polare Verbindungen sind, kann der Extraktionsvorgang jeder beliebige Vorgang sein, der polare Verbindungen aus einem nichtpolaren flüssigen Medium extrahiert. Zu derartigen Vorgängen gehören die Feststoff-Flüssigkeit-Extraktion unter Verwendung von Absorptionsmitteln wie beispielsweise Kieselgel, aktiviertes Aluminiumoxid, Polymerharze und Zeolithe. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion kann auch angewendet werden mit polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Dimethylformamid, N-methylpyrrolidon oder Acetonitril. Eine Vielfalt von organischen Lösungsmitteln, die entweder mit dem fossilen Brennstoff nicht mischbar sind oder nur geringfügig mischbar sind, kann eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Toluol und ähnliche Lösungsmittel.

[0032] Alternativ können in dem Ausmaß, wie gewünschte Nebenprodukte in der organischen Phase erzeugt werden, welche aus den oxidierten stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Substanzen wie beispielsweise Sulfoxiden und Sulfonen besteht, selbige nach den herkömmlichen Verfahren der Hydroentschwefelung behandelt werden.

[0033] Bei der durch Schallenergie gestützten Reformierreaktion kann Wärme erzeugt werden und bei manchen Ausgangsmaterialien ist es vorzuziehen, einen Teil der erzeugten Wärme abzuführen, um die Kontrolle über die Reaktion zu erhalten. Wenn beispielsweise Benzin gemäß der Erfindung behandelt wird, ist es vorzuziehen, das Reaktionsmedium abzukühlen, wenn selbiges der Schallenergie ausgesetzt wird. Die Abkühlung ist leicht mit herkömmlichen Mitteln erreichbar wie beispielsweise mit dem Einsatz eines mit Flüssigkeit durchströmten Kühlmantels oder eines Kühlmittels, welches durch eine Kühlschlange im Innern der Kammer zirkuliert, wo die Schallenergie zur Anwendung gelangt. Wasser unter Atmosphärendruck ist für diese Zwecke ein wirkungsvolles Kühlmittel. Geeignete Kühlverfahren oder -geräte sind den Fachleuten auf diesem Gebiet hinreichend be-

kannt. Eine Kühlung ist im Allgemeinen bei Dieselmotoren, Gasölen und Rückstandsölen nicht erforderlich.

[0034] Die Betriebsbedingungen für die praktische Ausführung dieser Erfindung sind im Allgemeinen sehr breit gestaltet und hängen vom zu behandelnden organischen Material und der Art der Behandlung ab. Der pH-Wert der Emulsion kann zum Beispiel im Bereich so weit unten wie beim Wert 1 bis so hoch wie 10 reichen, obwohl man gegenwärtig der Ansicht ist, dass die besten Ergebnisse mit einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 7 erreicht werden. Der Druck der Emulsion, während sie der Schallenergie ausgesetzt wird, kann ebenso schwanken, und zwar von einem gewissen Unterdruck von etwa 0,34 at (oder 5 psi-abs.) bis hoch zu 214 at (3.000 psi-abs.), auch wenn ein solcher von weniger als etwa 27 at (400 psi-abs.) vorzuziehen ist und ein solcher von weniger als etwa 3,4 at (50 psi-abs.) noch stärker vorzuziehen ist. Am stärksten vorzuziehen ist der Bereich vom Atmosphärendruck bis etwa 3,4 at (50 psi-abs.).

[0035] Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Betriebsbedingungen, die sich auf die Anwendung der Schallenergie beziehen, und die allgemeinen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck gelten für das erfindungsgemäße Verfahren. Eine der einzigartigen und überraschenden Entdeckungen dieser Erfindung besteht darin, dass die Konzentrationen der schwefelhaltigen Verbindungen und der stickstoffhaltigen Verbindungen wesentlich herabgesetzt werden. Darüber hinaus kann das Verfahren, wie es hier offenbart wird, entweder im Schichtbetrieb oder im kontinuierlichen Durchflussbetrieb durchgeführt werden.

[0036] Personen mit gewissen Grundkenntnissen auf diesem Fachgebiet können erkennen, dass zusätzliche Modifikationen und Verbesserungen der vorliegenden Erfindung möglich sind. Daher soll die besondere Kombination von Teilen und Schritten, die in dieser Beschreibung beschrieben und veranschaulicht werden, lediglich dazu dienen, bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darzustellen und dürfen nicht als Beschränkungen für alternative Vorrichtungen und Verfahren angesehen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von organischem Schwefel aus einer Rohölfraction, wobei das genannte Verfahren umfasst:

(a) Anwendung von Schallenergie mit einer Frequenz im Bereich von etwa 2 kHz bis etwa 100 kHz und mit einer Amplitude im Bereich von etwa 10 Mikrometer bis etwa 300 Mikrometer auf die genannte Rohölfraction bei Abwesenheit von zugesetztem Wasser oder

jeglicher wässriger Lösung;

(b) Kontaktierung der genannten Rohölfraction vom Schritt (a) mit Wasserstoffgas unter Bedingungen, durch welche die Umwandlung des genannten organischen Schwefels durch Hydroentschwefelung bewirkt wird.

phärendruck bis 0,35 MPa (50 psia) ausgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Schallenergie eine Frequenz im Bereich von 2 kHz bis 19 kHz aufweist.

3. Verfahrensweise nach Anspruch 1 oder 2, bei welcher die genannte Rohölfraction eine Fraktion ist, die im Diesel-Bereich siedet und die genannte Rohölfraction vorzugsweise eine solche Fraktion ist, welche aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Fluidcrackverfahren-Kreislaufölfractionen (FCC-Kreislaufölfractionen), Verkokungsdestillatfraktionen, Straight-Run-Dieselfractionen und Gemischen daraus besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem die genannte Rohölfraction eine Fraktion ist, die innerhalb des Bereichs von Gasöl siedet, wobei die genannte Rohölfraction vorzugsweise eine solche Fraktion ist, welche aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus FCC-Kreislauföl, FCC-Schlammöl, leichtem Gasöl, schwerem Gasöl und Kokerei-Gasöl besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem die genannte Schallenergie mit einer Leistungsdichte im Bereich von 0,01 Watt/Kubikzentimeter bis 100,00 Watt/Kubikzentimeter angewendet wird, wobei die genannte Schallenergie vorzugsweise mit einer Leistungsdichte von 1 Watt/Kubikzentimeter bis 20,00 Watt/Kubikzentimeter Anwendung findet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem die Rohölfraction außerdem stickstoffhaltige Verbindungen enthält und im Schritt (a) die Mehrheit dieser in der genannten Rohölfraction enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindung oxidiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem im Schritt (a) die genannte Schallenergie auf die genannte Rohölfraction über einen Zeitraum von 1 Sekunde bis 1 Minute angewendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, welches ferner vor dem Schritt (a) das Vorheizen der genannten Rohölfraction von einer Temperatur von 20°C auf 200°C, vorzugsweise von 40°C auf 125°C umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem der Schritt (a) bei einem Druck von weniger als 2,76 MPa (400 psia), vorzugsweise bei einem Druck gleich oder kleiner als 0,35 MPa (50 psia), stärker vorzuziehen bei einem Druck im Bereich von etwa dem Atmos-