

DIE HYDROENTSCHWEFELUNG DES GASÖLDESTILLATS IN GEGENWART VON NAPHTHENEN

Von

I. SZEBÉNYI

Institut für chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

In der Geschichte der Teer- und Erdölhydrierung bedeutet die in den letzten Jahren ausgearbeitete Arbeitsmethode, laut der anstatt des gasförmigen Wasserstoffs der in Verbindungen gebundene Wasserstoff angewendet wird, einen neuen Abschnitt. Mit diesem Verfahren können die Mineralöle und ihre Destillate ohne Zugabe äußeren Wasserstoffs mit dem beim Dehydrieren der vorhandenen Naphthene frei gewordenen aktiven Wasserstoff unter kleinerem Druck als bei der Hochdruck-Hydrierung, also wirtschaftlicher, raffiniert werden. Sollte der Rohstoff nicht genügend leicht wasserstoffabgebende Naphthene enthalten, so soll er mit naphthenhaltigen Destillaten verdünnt werden.

Zum Raffinieren der Mineralöldestillate, in erster Reihe zur Entfernung der schädlichen Schwefelverbindungen, haben die Forscher der Englisch-Persischen Ölgesellschaft das gebundenen Wasserstoff anwendende *Autofining*-Verfahren ausgearbeitet [1, 2], welches eigentlich eine Verwirklichung des Reformierens und Hydrierens in einem Vorgang darstellt. In dem zwischen den Temperaturgrenzen 370—430° C arbeitenden Verfahren wird darauf geachtet, daß sich auf Temperatureinwirkung beim Dehydrieren genügend Wasserstoff bildet und gleichzeitig die bei höheren Temperaturen eintretende Krackung vermieden wird. Der Druck wird auch dem Dehydrieren entsprechend günstig bestimmt, was schon deshalb möglich ist, weil mit Anwendung von aktivem Wasserstoff auch bei niedrigerem Druck ein gutes Resultat erzielt werden kann. Mit dem *Autofining*-Verfahren haben DOCKSEY und PORTER [3] 1% schwefelhaltiges Öl bei 3,4 Atm Druck mit 40%igem, bei 10,3 Atm Druck mit 82,5%igem Wirkungsgrad entschwefelt. PORTER und NORTHCOTT [4] haben den aromatischen Auszug eines 0,295% Schwefel enthaltenden Benzindestillats unter 6,8 Atm Druck mit 98,6%igem, PORTER und GREEN [5] 0,127% schwefelhaltiges Petroleum mit 99,0%igem, ebenfalls PORTER [6] ein persisches 1,5% schwefelhaltiges »Wax« Destillatum bei 427° C und 6,8 Atm Druck mit 80%igem, einen 0,645% schwefelhaltigen Traktor-Kraftstoff bei 416° C und 7 Atm mit 83,6%igem [7], JONES [8] ein Mittelorientalisches und ein West-Texaser Rohöl bei 420° C und 9 Atm mit 85 bzw. 99,0%igem Entschwefelungswirkungsgrad raffiniert. HYDE und PORTER [9] haben, wie sie bereits auf dem IV. Erdöl-

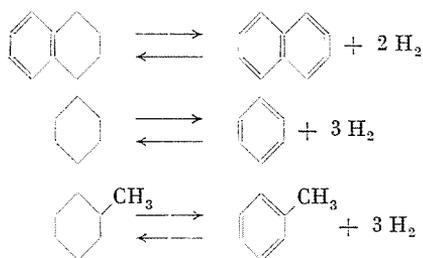
Weltkongreß berichteten, mit mit Fluor aktiviertem Kobaltmolybdat-Katalysator zwischen 248 und 360° C siedendes, 1,26% schwefelhaltiges Kuwaiter Gasöl unter 7 Atm Druck auf 0,09% schwefelhaltiges Produkt raffiniert.

Das Arbeitsverfahren zum Hydrieren der Rohöle, Teer- und Erdölrückstände mit gebundenem Wasserstoff wurde von Professor Dr. J. VARGA und Mitarbeitern ausgearbeitet [10, 11, 12]. Während nach dem Autofining-Verfahren nur asphaltfreie Erdölestillate verarbeitet werden, können nach dem *Varga-Verfahren*, bei dem Tetralin und als Verdünnungsmittel leichtere Mineralölestillate angewendet werden, hochmolekulare Asphaltverbindungen (darunter auch schwefelhaltige Verbindungen) abgebaut und zu wertvollem Treibstoff umgewandelt werden. Während das ungarische Nagylengyeller 14,9%ige Hartasphalt und 3,6% Schwefel enthaltende Erdöl in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe mittels Hochdruck-Hydrieren nur unter 700 Atm Druck hydriert werden kann [18], kann es nach dem *Varga-Verfahren* praktisch ohne Koksbildung schon bei 70 Atm Druck aufgearbeitet werden. Der aus Tetralin freier werdende Wasserstoff sättigt nämlich die auf Temperatureinwirkung entstandenen, instabilen Zersetzungsprodukte dermaßen, daß die zur Koksbildung führenden Reaktionen behindert werden. So gelang es in Gegenwart von Tetralin, mit wasserstoffhaltigem Gas und Aktivkohle-Katalysator bei 70 Atm Druck und 450° C eine 85%ige Umwandlung der Asphalte in Öle unter praktisch kaum meßbarer Menge — etwa 0,2% — Koksbildung zu verwirklichen. Gleichzeitig entwich die Hälfte des Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff [11]. Bei der weiteren Verbesserung des *Varga-Verfahrens* [13] spielt in der Spaltung der großen Moleküle die Verdünnung eine große Rolle. Es gelang VARGA, die Asphalt- und sonstigen hochmolekularen Verbindungen des Erdöls mit wasserstoffhaltigem Trägergas und Katalysator, unter Bildung von den Dauerbetrieb nicht störenden kleinen Mengen Koks, bei 70 Atm Druck auch in Gegenwart solcher Verdünnungsmittel in Öle zu verwandeln, die laut Bedingungen des Abbaus nicht dehydriert werden. Er hat das bereits erwähnte Nagylengyeller Rohöl mit Petroleumdestillat im Verhältnis 1 : 1 vermischt und mit eisenoxydhaltigem Kohlenstaub als Katalysator unter 70 Atm Druck hydriert und einen 98%igen Hartasphaltabbau und 67%ige Entschwefelung erreicht.

Das Ziel meiner Untersuchungen war, das *Autofining*- und das Tetralin anwendende *Varga-Verfahren* in Betracht ziehend, die auf die Entschwefelung des Nagylengyeller schweren Gasöls ausgeübte Wirkung einiger Naphthene zu prüfen. Ich war bestrebt, damit die Bedingungen der Hydroentschwefelung des Gasölestillats mit besserem Wirkungsgrad unter Mitteldruck festzustellen.

Vor Beginn der Versuchsarbeit habe ich auf Grund thermodynamischer Berechnungen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken die dehydrierenden Reaktionen des Tetralins, Zyklohexans und Methylzyklohexans geprüft. Mit der thermodynamischen Berechnung der mit Dehydrieren verbundenen Entschwefelung befaßten sich VAN ZIJLL LANGHOUT, STIJNTJES und WATERMANN

[14], während die unten angeführten Reaktionen des Naphthalin \rightleftharpoons Tetralin, Zylohexan \rightleftharpoons Benzols, Methylzylohexan \rightleftharpoons Toluols eingehend von RABÓ und SZÉKELY [15] geprüft wurden.



Die Autoren haben auf Grund physikalischer und chemischer Erwägungen die dehydrierende Konversion der geprüften Verbindungen auf verschiedene Temperaturen und Drücke (beim höheren Druck auch die Fugazitätskoeffizienten in Betracht ziehend) berechnet. Auf Grund ihrer Berechnungsergebnisse wandelt sich z. B. bei 420° C und 50 Atm Druck 60% des Tetralins, 65% des Methylzylohexans, 77% des Zylohexans in Naphthalin, Benzol bzw. Toluol, während bei 450° C 74% des Tetralins, 84% des Zylohexans dehydriert werden. Viel bedeutender sind bei diesen Ergebnissen die in Gegenwart von Wasserstoff und unter verschiedenen Wasserstoffdrücken ausgeführten Berechnungen, bei denen das Verhältnis Wasserstoff: Naphthen in Betracht gezogen wurde [16]. Der Wasserstoff wird in den technischen Verfahren trotz seiner zurückdrängenden Wirkung in der dehydrierenden Reaktion wegen der Behinderung der Koksbildung und Aufrechterhaltung der Aktivität des Katalysators angewandt. Diese Tatsache muß daher in den Berechnungen unbedingt berücksichtigt werden. Aus den Berechnungen SZÉKELYS [16] ist bekannt, wie der Wasserstoffüberschuß die dehydrierende Umwandlung zahlenmäßig verhindert, wobei gleichzeitig darauf hingewiesen wird, daß die Konversion bis 2 Mol H₂/Mol Naphthen Überschuß stark, beim größeren Überschuß weniger stark abnimmt. In den in Frage kommenden technischen Verfahren beeinflußt also das Steigern des Verhältnisses H₂ Mol/Naphthen Mol die Dehydrierung nur gering.

Im Laufe meiner, die dehydrierende Wirkung der Naphthene bei der Entschwefelung prüfenden Versuche habe ich zuerst die Wirkung der Naphthene bei verschiedenen Temperaturen ohne Katalysator studiert. Außer mit Tetralin, Zylohexan, Methylzylohexan und etwa 50% naphthenhaltigem Lisper Benzindestillat wurden auch Versuche mit Normal-Heptan (also mit einer Verbindung, die keinen Wasserstoff abgeben kann) angestellt, um festzustellen, ob die Verdünnung auf die Hydroentschwefelung von Einfluß ist.

Die Versuche wurden in einem periodisch arbeitenden, gasbeheizten Drehautoklaven von 4,5 Liter Inhalt ausgeführt. Die Kennzahlen des als Roh-

stoff gewählten Gasöls sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zu den Versuchen wurden 300 ml Gasöl und 100 ml Naphthen bzw. naphthenhaltiges Benzin verbraucht.

Tabelle 1

Die Kennzahlen des Rohmaterials	
Spez. Gew. bei 15° C	0,8668
Schwefelgehalt %	1,29
Die Verteilung des Gesamtschwefels:	
Merkaptane	—
aliphatische Sulfide %	0,13
aromatische Sulfide und Restschwefel	1,16
Dest. Probe:	
erster Tropfen	265° C
5%	289° C
25%	315° C
55%	344° C
75%	364° C
95%	398° C
Endsiedepunkt	406° C

Die Versuche wurden unter 25 Atm Anfangsdruck durchgeführt. In Autoklaven von 4,5 Liter Fassungsraum wurden 0,4 Liter Flüssigkeit gegossen (davon war 0,1 Liter Naphthen) und der Gasraum mit 954 Liter dem normalen Zustand entsprechenden Wasserstoff aufgefüllt. Aus den angeführten Daten kann das Verhältnis H_2 Mol/Naphthen Mol, also der Wasserstoffüberschuß, der sich beim Tetralin als 58fach, beim Zyklohexan als 46fach und beim Methylzyklohexan als 54fach erwiesen hat, berechnet werden. Dies berücksichtigend gestaltet sich der Konversionsgrad in den ohne Wasserstoff durchgeführten Versuchen erheblich geringer. Im Wasserstoffüberschuß beträgt in diesem Verhältnis die Dehydrierung z. B. beim Methylzyklohexan bei 420° C und 50 Atm Druck nur 10%. Beim Vergleich der angewandten Naphthene muß neben dem berechneten Dehydrierungswert und der Gegenwart des dem Wasserstoff entsprechenden Drucks noch in Betracht gezogen werden, daß beim Dehydrieren des Tetralins die Änderung der Molzahl (Anwachsen) kleiner ist als bei anderen Naphthenen (2 bzw. 3 Mol H_2); diese Tatsache kann übrigens auch aus der bereits geschilderten Reaktionsgleichung festgestellt werden. Die Gegenwart und der Überschuß von Wasserstoff vermindert also die Dehydrierung beim Tetralin in kleinerem Grade als bei anderen Naphthenzusatzstoffen, bei denen die Änderung der Molzahl im Laufe der Dehydrierung größer ist; bei großem Wasserstoffüberschuß erwiesen sich deshalb der Tetralin-Wasserstofftransfer und gleichzeitig damit die Hydroentschwefelungswirkung als die besten.

Die Ergebnisse der mit den erwähnten Naphthenen bei 350, 385, 420 und 450° C und 25 Atm Anfangsdruck durchgeführten Versuche sowie die bei denselben Temperaturen, aber ohne Naphthene sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Tetralin bei 350° C nur die Entschwefelung in geringem Maße fördert. Bei 385° C wirkt Tetralin intensiver,

Tabelle 2

Entschwefelung des Gasöldestillats in Gegenwart verschiedener Naphthene

Naphthen	Ohne Naphthen	Tetralin		Zyklohexan		Methylzyklohexan		Lispeer Benzindest.		n-Heptan	
Rohmaterial S%	1,29	0,99 ¹	1,29 ²	0,97 ¹	1,29 ²	0,97 ¹	1,29 ²	0,98 ¹	1,29 ²	0,97 ¹	1,29 ²
Produkt S% 350° C.	1,28	0,94	1,22	0,97	1,29	0,97	1,29	0,97	1,28	0,97	1,29
385° C.	1,27	0,79	1,05	0,95	1,26	0,95	1,26	0,96	1,27	0,96	1,27
420° C.	1,11	0,75	1,00	0,78	1,04	0,79	1,05	0,81	1,08	0,88	1,17
450° C.	1,25	0,93	1,24	0,94	1,25	0,95	1,26	1,10	1,46	1,20	1,59

Unter 25 Atm Anfangsdruck

¹ Schwefelgehalt der Rohmaterial-(Produkt-)Naphthen-Mischung.² Der berechnete Schwefelgehalt des Erdöldestillats.

Zyklohexan und Methylzyklohexan sind weniger aktiv und das Benzindestillat von Lispe wirkungslos. Bei 420° C fördern alle Naphthene und naphthenhaltige Benzindestillate günstig die Entschwefelung. Entsprechend der Berechnung erweist sich Tetralin am wirksamsten, sodann folgen das Zyklohexan und Methylzyklohexan und an letzter Stelle die naphthenhaltigen Benzindestillate. Obwohl die Naphthene bei 450° C das Verhältnis der Entschwefelung verbessern, erhöht sich der Schwefelgehalt im flüssigen Zustand des zurückgebliebenen Produktes hie und da infolge starker Krackung und Zersetzung des Materials zu Gas auf eine größere Menge als ursprünglich. Schließlich kann festgestellt werden, daß n-Heptan in den Hydroentschwefelungsversuchen wirkungslos war; daraus folgt, daß die Hydroentschwefelung unter bestimmten Umständen von der Verdünnung unabhängig ist. Dies ermöglicht die Feststellung, daß die Steigerung der Entschwefelung mittels Naphthenen ausschließlich der Abgabe bzw. Übergabe des aktiven Wasserstoffs der Naphthene zuzuschreiben ist.

Auf Grund thermodynamischer Berechnungen wurde die Größe der Entschwefelung im Zusammenhang mit dem Steigern des Druckes in Gegenwart von Wasserstoff mit dem im großen Wasserstoffüberschuß am leichtesten abgebenden Naphthen, dem Tetralin, geprüft. Die Versuchsergebnisse enthält Tab. 3.

Aus den Versuchsdaten folgt, daß mit Tetralin ohne Katalysator schon unter 15 Atm Druck eine 19%ige Entschwefelung erreicht werden kann, die aber mit Drucksteigerung nur geringfügig erhöht wird. Die Ursache liegt darin, daß mit Drucksteigerung die dehydrierenden Reaktionen zurückgedrängt werden und nur die Wirkung des äußeren Wasserstoffs zur Geltung kommt.

Es wurde die Wirkung vieler Katalysatoren bei einer als am günstigsten vermuteten Temperatur, bei 420° C und 35 Atm Druck, geprüft. Außer mit

Tabelle 3

Schwefelgehalt des in Gegenwart von Tetralin bei verschiedenen Drücken hydrierten Gasöls

Druck Atm	Produktgemisch S%	Auf das Produkt bezogener S%	Entschwefelung %
15	0,79	1,05	18,6
25	0,75	1,00	22,4
34	0,74	0,98	24,0
50	0,73	0,96	25,6
70	0,73	0,96	25,6

Temperatur : 420° C

Molybden- und Wolframsäure wurde die Wirkung nickel-, eisen-, chrom- und titanoxydhaltiger, molybden-, wolfram- und nickelsulfidhaltiger, kobaltoxyd-molybdenoxyd-aluminiumoxydhaltiger und wolframdisulfid-nickelsulfid-aluminiumoxydhaltiger Katalysatoren geprüft. Die beste katalytische Wirkung, wie aus den Versuchsergebnissen in Tab. 4 ersichtlich, üben auf die Entschwefelung

Tabelle 4

Schwefelgehalt des in Gegenwart von Tetralin und bei Anwendung verschiedener Katalysatoren hydrierten Gasöls

Katalysator	Produktgemisch S%	Produkt S%	Entschwefelung %
CoO + MoO ₃ + Al ₂ O ₃	0,16	0,21	83,7
WS ₂ + NiS + Al ₂ O ₃	0,19	0,25	80,6
H ₂ MoO ₄	0,25	0,33	74,4
H ₂ WO ₄	0,34	0,45	65,1
MoS ₂	0,39	0,51	60,5
WS ₂	0,57	0,76	41,0
NiO	0,56	0,74	42,6
NiS	0,63	0,83	35,6
Fe ₂ O ₃	0,73	0,97	24,8
Cr ₂ O ₃	0,71	0,94	27,1
TiO ₂	0,73	0,97	24,8

Temperatur : 420° C

in Gegenwart von Tetralin Kobaltmolybdat, weiters die Katalysatorkombinationen Wolframsulfid-Nickelsulfid-Aluminiumoxyd aus. Mit dem ersteren gelang es 83,2%, mit dem letzteren 80,6% der Schwefelverbindungen zu entfernen. Obwohl die Oxyde des Wolframs und Molybdat die Zersetzung der Schwefel-

verbindungen auch in hohem Grade begünstigen, ist die Wirkung der Sulfide verhältnismäßig gering. Dasselbe bezieht sich auch auf den Vergleich der Nickeloxyd- und Sulfid-Katalysatoren. Diese Versuchsbeweise sind jenen meiner Feststellungen ähnlich, die ich im Laufe der Entschwefelungsversuche ohne Naphthene gemacht habe [17]. Es kann also auf Grund der Ergebnisse festgelegt werden, daß Oxyd-Katalysatoren, die sich im Reaktionsraum in Sulfide umwandeln, auch in Gegenwart von Naphthenen zur Hydroentschwefelung wirksamer sind als die ursprünglich in Sulfidform verwendeten Verbindungen, von den eingehend studierten Katalysatoren beschleunigten das Eisen-, Chrom- und Titanoxyd den Abbau der Schwefelverbindungen bzw. die Umwandlung in Schwefelwasserstoff am wenigsten.

Die Wirkung des Druckes wurde in katalytischen Versuchen auch mit dem aktivsten Kobaltmolybdat-Katalysator geprüft und gleichzeitig wurden vergleichende Versuche auch ohne Tetralin durchgeführt. Aus den in der Tab. 5

Tabelle 5
Entschwefelung des Gasölestillats mit und ohne Tetralin

Druck Atm	Ohne Tetralin		Mit Tetralin		
	Produkt S%	Entschwefelung %	Produktgemisch S%	Produkt S%	Entschwefelung %
15	0,80	38,0	0,25	0,33	74,4
25	0,34	73,6	0,20	0,26	79,8
35	0,24	81,2	0,16	0,21	83,7
50	0,22	82,9	0,15	0,20	84,5
70	0,19	85,3	0,14	0,18	86,0

Katalysator : Kobaltmolybdat
Temperatur : 420° C

zusammengefaßten Ergebnissen, besonders aber aus dem Vergleich der mit und ohne Tetralin ausgeführten Versuchen ist ersichtlich, daß während die Schwefelverbindungen durch die vorwiegende dehydrierende Reaktion bei 15 und 25 Atm Druck und durch den im Verlauf dieser Reaktion frei gewordenen aktiven Wasserstoff in großem Maße abgebaut werden, der Unterschied bei 35, 50 und 70 Atm Druck, wo die Dehydrierung zurückgedrängt wird, sich allmählich vermindert und schließlich verschwindet. Unter 50 Atm Anfangsdruck kommt praktisch nur mehr die hydrierende Reaktion zur Geltung.

Mit Kobaltmolybdat-Katalysator wurde auch die dehydrierende Wirkung des Tetralins auf den Wasserstoffentzug der Teildestillate bei 25 Atm Druck geprüft. Das sogenannte »lange« Gasöl-Destillat wurde in vier Fraktionen zerlegt, von denen der bis 280° C siedende Anteil 0,28%, der zwischen 280—320° C siedende 0,83%, der zwischen 320—370° C siedende 1,58% und die über 370° C

siedende Fraktion 2,01% Schwefel enthielt. Das Entschwefelungsergebnis der Fraktionen ist aus Tab. 6 ersichtlich. Aus diesen Versuchsdaten kann jene

Tabelle 6
Entschwefelung der Fraktionen der Gasöldestillate in Gegenwart von Tetralin

Fraktion	Schwefelgehalt %	Produktgemisch S%	Auf das Produkt berechnet S%	Entschwefelung %
—280	0,28	0,06	0,08	77,7
280—320	0,83	0,10	0,13	83,9
320—370	1,58	0,14	0,19	87,3
370—	2,01	0,31	0,41	79,6

Temperatur: 420° C
Katalysator: Kobaltmolybdat

wichtige Folgerung gezogen werden, daß der bis 370° C siedende Anteil mittels Tetralin schon bei 25 Atm Druck mit 85%iger Entschwefelung zu einem 0,15% schwefelhaltigen Produkt raffiniert werden kann. So gelang es, ein genügend hochsiedendes (370° C) Destillat bei Mitteldruck zwecks Entschwefelung mit gutem Wirkungsgrad zu hydrieren.

Zum Schluß wurde die Hydrierung der vollen Fraktion unter 35, 50 und 70 Atm Wasserstoffdruck mittels Tetralin auch bei 450° C versucht. Bei der Hydroentschwefelung kann nämlich nach dem *Autofining*-Verfahren bei höherer Temperatur und verhältnismäßig größerem Druck eine erfolgreiche Entschwefelung erzielt werden, worüber die Fachliteratur des *Autofining*- und *Varga-Verfahrens* auch berichtet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7
Entschwefelung des Gasöldestillats in Gegenwart von Tetralin bei 450° C

Druck Atm	Produktgemisch S%	Auf das Produkt berechneter S%	Entschwefelung %	Zersetzung zu Gas %
35	0,18	0,24	81,2	10
50	0,01	0,013	99,7	10
70	0,01	0,013	99,7	12

Katalysator: Kobaltmolybdat

Wie aus den Versuchsdaten hervorgeht, gelang es, bei dieser Temperatur und 50 Atm Druck das Rohmaterial mit 99,7% Wirkungsgrad zu entschwefeln und ein 0,01% schwefelhaltiges Produkt herzustellen. Es soll bemerkt werden, daß während bei 420° C eine etwa 2—3%ige Zersetzung zu Gas beobachtet

wurde, sich dagegen bei 450° C 10—12% des Rohmaterials zu Gas zersetzt hat ; dieser Wert ist aber als Flüssigkeitsertrag schon ungünstig. Da im Dauerbetrieb sich weniger Rohstoff zu Gas zersetzt als in Autoklavversuchen (abgekürzte Reaktionszeit), kann eine wirksame Entschwefelung bei entsprechender Raumgeschwindigkeit bei über 420° C, also bei etwa 440° C, auch wirtschaftlich sein.

Zusammenfassung

Der Verfasser befaßte sich mit der Entschwefelung von einem hochschwefelhaltigen Gasöl mittels aus Naphthenen freigewordenem und auch äußerem Wasserstoff anwendendem Hydrogens. Es wurde festgestellt, daß Tetralin die Entschwefelung im höchsten Grad fördert. In Autoklavversuchen wurde mit dem Kobaltmolybdat-Katalysator unter 25 Atm Druck eine 80%ige, unter 15 Atm Druck eine 74%ige Entschwefelung erreicht, während ohne Tetralin unter denselben Drücken nur 73% bzw. 38% Schwefel abgebaut und entfernt wurden. Die Oxyd-Katalysatoren, die sich im Reaktionsraum auf Einwirkung von bei der Zersetzung der Schwefelverbindungen entstandenem Schwefelwasserstoff in Sulfide umwandeln, erwiesen sich zur Hydroentschwefelung wirksamer, als die ursprünglichen Sulfidverbindungen.

Die Versuche bewiesen, daß die Hydroentschwefelung bei den Gasöldestillaten von der Verdünnung unabhängig ist.

Zur Hydroentschwefelung des Gasöls in Gegenwart von Naphthenen ist die günstigste Temperatur 420° C. Höhere Temperatur ist wegen der Zersetzung des Rohmaterials zu Gas, wie dies die Autoklavversuche bewiesen haben, nicht erwünscht. Im Dauerbetrieb kann eine Temperatur um 440° C auch wirtschaftlich sein.

Literatur

1. SHERWOOD, P. W.: Erdöl und Kohle **6**, 73 (1953).
2. LORNE, H. T.—PORTER, F. W. B.: U. S. Pat. **2,574,449** (1951).
3. DOCKSEY, P.—PORTER, F. W. B.: U. S. Pat. **2,574,446** (1951).
4. PORTER, F. W. B.—NORTHCOTT, R. P.: U. S. Pat. **2,574,450** (1951).
5. PORTER, F. W. B.—GREEN, F. R. G.: U. S. Pat. **2,574,445** (1951).
6. PORTER, F. W. B.: U. S. Pat. **2,574,447** (1951).
7. PORTER, F. W. B.: J. Inst. Petroleum **40**, No. 361, 18 (1954).
8. JONES, C. M.: Petr. Eng. C. 27 Juli (1953).
9. HYDE, J. W.—PORTER, F. W. B.: IV. World Petr. Congr. Roma, III. C—2 (1955).
10. VARGA, J.—RABÓ, GY.—SZÉKELY, A.: Acta Chimica Hung. **5**, 443 (1955).
11. VARGA, J.—RABÓ, GY.—STEINGASZNER, P.: Acta Chimica Hung. **10**, 245 (1956).
12. VARGA, J.—KÁROLYI, J.—RABÓ, GY.—STEINGASZNER, P.—SZÉKELY, A.—ZALAI, A.: Petr. Refiner **36**, No. 9, 198 (1957).
13. VARGA, J.—RABÓ, GY.—ZALAI, A.—STEINGASZNER, P.: Ung. Pat. **142,997** (1953); Brit. Pat. **778,421** (1957); Franz. Pat. **1,120,530** (1956).
14. VAN ZIJLL LANGHOUT, W. C.—STIJNTJES, G. F. J.—WATERMANN, H. I.: J. Inst. Petroleum **42**, No. 380, 263 (1955).
15. RABÓ, GY.—SZÉKELY, A.: Acta Chimica Hung. **5**, 453 (1955).
16. SZÉKELY, A.: Versuchsinstitut für Hochdruckforschung. Budapest. Unveröffentlichte Berechnungen.
17. SZEBÉNYI, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 73 (1956).
18. KRÖNIC, W.: Katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen. Berlin 1950. S. 83.

I. SZEBÉNYI, Budapest, XI. Gellért tér 4.